

Anhang A

Ergänzungen

A.1 Erzeugung kurzer Pulse und Frequenzvervielfachung

Im Folgenden wird auf die für die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse wichtigen Aspekte eingegangen und das Prinzip der Frequenzvervielfachung erklärt.

Erzeugung kurzer Pulse im Laseroszillator

Im Laserresonator der Länge L werden über das gesamte Verstärkungsspektrum des Lasermediums mit Brechungsindex n stehende longitudinale Resonatormoden der Wellenlängen $\lambda = 2nL/i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) ausgebildet. Zwischen diesen Moden gibt es zunächst keinerlei Phasen- und Amplitudenbeziehung. Erzwingt man allerdings eine feste Phasenbeziehung, so überlagern sich die Moden konstruktiv, sie koppeln. Die zeitliche Breite des entstehenden Pulses ist dann umgekehrt proportional zur Breite des modengekoppelten Spektrums. Zum Erreichen dieser Überlagerung wird beim hier verwendeten Oszillator *scientific XL* der optische Kerr-Effekt ausgenutzt, man spricht dann von Kerr-Lens-Modelocking. Als Kerr-Effekt wird dabei die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex n bezeichnet, wie sie bei hohen Intensitäten I im Ti:Sa-Kristall auftritt,

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(\omega, t). \quad (\text{A.1})$$

Die Intensitätsunterschiede über das räumliche Strahlprofil führen so zur Ausbildung einer räumlichen Brechungsindexverteilung, deren Wirkung mit der einer Linse vergleichbar ist. Diese sogenannte Kerr-Linse führt zu einer Verengung des Strahlprofils (Selbstfokussierung). Zusätzlich ist der Brechungsindex über die Intensität des Laserpulses zeitabhängig. Die zeitlichen Pulsflanken werden weniger stark gebrochen als die Pulsspitze mit höherer Intensität. Durch Einbringen einer Blende in den Resonator (an einer dafür geeigneten Stelle) lassen sich die zeitlichen Pulsflanken niederer Energie ausblenden. Der Puls wird dadurch bei jedem Umlauf im Resonator kürzer bis sich ein Gleichgewicht zwischen Pulsverkürzung (im Frequenzbild die Erzeugung und Vernichtung zusätzlicher gekoppelter

Moden durch Selbstphasenmodulation), Dispersionsverbreiterung und Verstärkungsbegrenzung des Lasermediums einstellt.

Das Starten der Modenkopplung erfolgt durch eine äußere Störung des im kontinuierlichen Modus laufenden Laserresonators und wird beim *scientific XL* durch einen beweglichen Schlitten, auf dem einer der Resonatorspiegel montiert ist, erzeugt.

Frequenzvervielfachung

Bei der Erzeugung von frequenzverdoppelten Pulse wird der nichtlineare Anteil der dielektrischen Suszeptibilität χ des mit dem Laserlicht wechselwirkenden Mediums ausgenutzt. Dieser wird relevant, wenn die elektrischen Feldstärken des Lichtes im Medium vergleichbar mit den lokalen Feldern (Kristallfeldern) werden. Zu der bei niedrigen Feldstärken harmonischen Elektronenbewegung in der Frequenz der Anregung kommen nun anharmonische Anteile, denen durch eine Feldstärkeabhängigkeit von $\chi(E)$ Rechnung getragen wird. Verdeutlichen läßt sich dies, wenn man die makroskopische Polarisation P in eine Reihe entwickelt

$$P(E) = \epsilon_0 \chi(E) E = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \dots, \quad (\text{A.2})$$

mit ϵ_0 der Elektrischen Feldkonstante. Die $\chi^{(n)}$ sind dabei nichtlineare Suszeptibilitäten n -ter Ordnung und Tensoren $(n+1)$ -ter Stufe, E und P zeitabhängige Vektoren. Setzt man nun als anregendes Feld E zum Beispiel eine einfache Kosinusschwingung $E = A \cos(\omega t)$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} A \cos(\omega t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} A^2 \cos^2(\omega t)] \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} A^2 + \epsilon_0 \chi^{(1)} A \cos(\omega t) + \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} A^2 \cos(2\omega t) \\ &= P^{(0)}(0) + P_{\omega}^{(1)}(t) + P_{2\omega}^{(2)}(t). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Neben einem Beitrag von der fundamentalen anregenden Frequenz enthält die Polarisation nun noch einen konstanten Anteil und einen Anteil bei der doppelten Frequenz der fundamentalen, der gerade vom Quadrat der elektrischen Feldstärke abhängt. Vom Kristall wird somit Licht der anregenden und der doppelten anregenden Frequenz abgestrahlt. Eine effiziente Umwandlung der eingestrahlt in die verdoppelte Frequenz setzt eine über einen längeren Weg gleiche Phase voraus, die Brechungsindizes müssen entlang einer ausgezeichneten Richtung im Kristall gleich sein. Diese Bedingung, die sogenannte Phasenanpassung, wird für ausgezeichnete Richtungen in doppelbrechenden Kristallen erfüllt, in denen dann die Fundamentale als ordentlicher und die Verdoppelte als außerordentlicher Strahl mit gleichen Brechungsindizes propagieren. Ein für diesen Prozess geeignetes Material ($\chi^{(2)} \neq 0$) ist das oft verwendete BBO (β -Bariumborat), das auch in der hier benutzten Einheit Verwendung findet. Mischt man die Fundamentale mit der frequenzverdoppelten Welle in einem weiteren dafür geeigneten Kristall (LBO - *Lithium-Triborat*) so kommt es dort wegen $\chi^{(2)} \neq 0$ unter geeigneter Phasenanpassung zur Erzeugung der Summenfrequenz, nicht ganz korrekt als Frequenzverdreifachung bezeichnet. Die sich ergebenden Wellenlängen liegen bei 800 nm (1.55 eV Photonenenergie) für die fundamentale

Strahlung, bei 400 nm (3.1 eV) frequenzverdoppelt und 266 nm (4.66 eV) frequenzverdreifacht.

A.2 Herleitung der Sprungrate für Einzelsprünge

In Abschnitt 7.2.1 wird eine Formel für die Ermittlung der Sprungrate verwendet, die von einem Ansatz für thermische Diffusion ausgeht [176]. Dabei wird die Sprungrate pro Zeit bei einer festen Temperatur durch die Rate pro Laserpuls ν_{puls} bei einer festen Fluenz ersetzt. Nach n Laserpulsen hat das Adsorbat im Mittel \bar{N} Einzelsprünge gemacht. In einer Dimension hat es dann durchschnittlich $\bar{N}/2$ Einzelsprünge in jede Richtung zurückgelegt. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Adsorbat k Sprünge in eine Richtung macht, wird durch die Poisson-Verteilung beschrieben:

$$P_k = \frac{e^{-(\bar{N}/2)} (\bar{N}/2)^k}{k!}. \quad (\text{A.4})$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Adsorbat m Sprünge mehr in die eine Richtung als in die andere Richtung gemacht hat, ergibt sich dann unabhängig von der Reihenfolge zu:

$$P_m = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-(\bar{N}/2)} (\bar{N}/2)^{i+m}}{(i+m)!} \cdot \frac{e^{-(\bar{N}/2)} (\bar{N}/2)^i}{i!} = e^{-\bar{N}} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\bar{N}/2)^{2i+m}}{(i+m)!} = e^{-\bar{N}} \cdot I_m(\bar{N}), \quad (\text{A.5})$$

mit I_m der modifizierten Besselfunktion erster Art und m . Ordnung. Diese Wahrscheinlichkeit gilt für beide Richtungen. Damit beide Richtungen gleichzeitig beschrieben werden, kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit $|m|$ statt m eingesetzt werden. Für große \bar{N} kann die Wahrscheinlichkeit dann mit einer Gaußverteilung beschrieben werden. Da \bar{N} bei der hier vorgestellten laserinduzierten Diffusion von Vorher- zu Nachher-Bild allerdings nur wenige Sprünge umfaßt, wird Gleichung A.5 weiterbenutzt und auf hexagonale Gitter erweitert. Dazu werden die drei Symmetrierichtungen zunächst als unabhängig voneinander betrachtet. Für jede der Richtungen gilt somit Gleichung A.5 mit der Erweiterung auf negative Werte. Da man aber auf unterschiedlichem Weg, durch nacheinander Bewegungen entlang der drei Symmetrierichtungen zu gleichen Plätzen gelangen kann, muß über alle diese unterschiedlichen Möglichkeiten summiert werden. Außerdem kommt die Möglichkeit hinzu, daß das Adsorbat im Kreis diffundiert. Das entspricht der Bewegung mit der gleichen Anzahl von Schritten in allen drei Richtungen. Die Reihenfolge der Einzelschritte spielt wieder keine Rolle und durch Summierung über alle Bewegungen mit gleicher Schrittzahl in alle drei Richtungen wird jede mögliche dieser redundanten Bewegung erfaßt. Seien m, n, o die ganzzahligen Sprungweiten bezüglich des Ursprungs in alle drei Richtungen, dann ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit nach n Laserpulsen ein Adsorbat am Platz mno zu finden:

$$P_{mno} = e^{-\bar{N}} \cdot \sum_{i=-\infty}^{\infty} I_{|m+i|}(\bar{N}/3) \cdot I_{|n+i|}(\bar{N}/3) \cdot I_{|o+i|}(\bar{N}/3) \quad (\text{A.6})$$

Für die Bezeichnung eines Gitterplatzes vom Ursprung sind nur zwei Variablen notwendig. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird deshalb $o = 0$ gesetzt. Mit Hilfe dieser Formel wird die für die laserinduzierte Diffusion von CO/Cu(111) bestimmte Sprungweitenverteilung simuliert und so die Sprungrate bestimmt.