

In den beiden folgenden Kapiteln werden die zwei unterschiedlichen Apparaturen beschrieben, an denen die Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden. Die Photodissoziation von HCl in den Edelgasmatrizen Xenon und Krypton wurde wellenlängenaufgelöst im Bereich von 200 bis 140 nm am 3m normal-incidence Monochromator (3m NIM2, Pfeiffer Vacuum) untersucht. Dieser zerlegt das weiße Synchrotronlicht des Elektronenspeicherrings Bessy I im Bereich von 4 bis 40 eV mit hohem Fluß (typischerweise 10^{15} Photonen/($\text{cm}^2 \cdot \text{nm}$)) und hoher Auflösung (0.07 nm) in seine spektralen Bestandteile. Dabei wurde erstmals wellenlängenaufgelöst der Abbau der HCl Muttermoleküle durch ein angekoppeltes FTIR-Spektrometer verfolgt. Dies führt zu einer wesentlichen Verbesserung früherer Ergebnisse. Die Vorteile von Bessy I sind die hohe spektrale Reinheit des Lichtes aufgrund der hohen Auflösung des Primärmonochromators und ein für die Experimente notwendiger hoher Photonenfluß. Entscheidend jedoch ist die freie Abstimbarkeit des Lichtes von 250 bis 140 nm; ein Spektralbereich, der trotz der großen Fortschritte im Rahmen der Laserentwicklung noch immer als „spektrales Loch“ angesehen werden muß.

Die Photodissoziation von matrixisoliertem HCl aus verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen wurde im Labor durchgeführt, da die hierfür erforderlichen Wellenlängen und Energiedichten am besten mit konventionellen Nanosekunden-Lasersystemen (ns-Laser) zu erzeugen waren. Beide Apparaturen sind prinzipiell ähnlich aufgebaut. Es handelt sich um sogenannte „Matrix-Apparaturen“, die für das Studium von Molekülen in Edelgasmatrizen konzipiert wurden. Im folgenden wird zunächst der experimentelle Aufbau im Labor vorgestellt, welcher im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Anschließend folgt eine Beschreibung des bei Bessy I am 3m NIM2 zur Spektroskopie in Edelgasmatrizen installierten Versuchsaufbaus. Komponenten wie das Gasmischsystem und experimentelle Techniken wie die Probenpräparation, die bei beiden Apparaturen prinzipiell gleich sind, werden zusammenfassend beschrieben.

Kapitel 6

Experimenteller Aufbau zur laserinduzierten, zustandsselektiven Photodissoziation

Im Gegensatz zu den Untersuchungen bei Bessy I (vgl. Kapitel 8) stand bei den Experimenten im Labor nicht die spektroskopische Charakterisierung, sondern die Steuerung der Photodissoziation von HCl-Molekülen im Vordergrund.

Chemische Reaktionen werden in neuerer Zeit zunehmend mit der Femtosekundenspektroskopie untersucht. Dabei wird mittels zweier zeitverzögerter Laserpulse (Pump-Probe-Anregung) das System bestrahlt. Die Lebensdauer der HCl-Schwingung in der Matrix ist lang genug, daß in der kondensierten Phase auch eine Reaktionssteuerung mittels ns-Lasersystemen möglich ist.

Die Abbildung 6.1 gibt einen Überblick über das im Labor benutzte Lasersystem.¹ Das Lasersystem und dessen Steuerung, sowie die Datenerfassung, wurden von Grund auf neu konzipiert und aufgebaut.

6.1 Das Lasersystem

6.1.1 UV-Laser zur Photodissoziation

Konventionelle Farbstofflasersysteme sind gängige Lichtquellen, die sich durch ihre hohe Effizienz und freie Abstimbarkeit über einen großen spektralen Bereich auszeichnen (vgl. Abschnitt 6.1.3). In erster Linie bestimmt die Wellenlänge des Pump lasers² die kürzeste, mit dem Laserfarbstoff erzeugbare Wel-

¹Das FTIR-Spektrometer stand erst nach dem Abschluß der Messungen bei Bessy I für Experimente im Labor zur Verfügung.

²Typischerweise 308 nm (XeCl Laser), seltener 248 nm (KrF Laser).

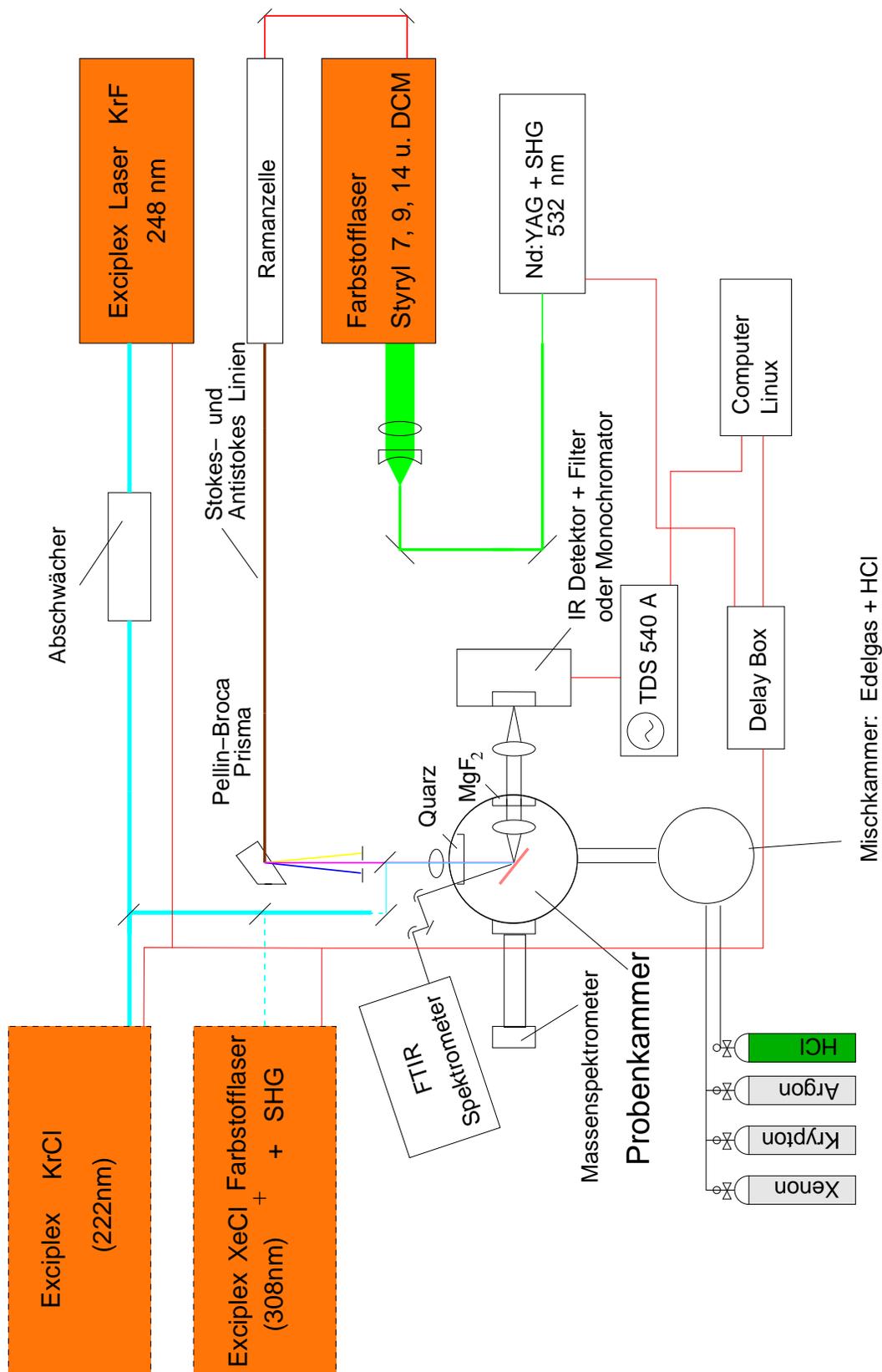


Abbildung 6.1: Experimenteller Aufbau im Labor

lenlänge. Eine nachfolgende Frequenzverdopplung mit BBO I- bzw. BBO II-Kristallen³ ermöglicht es, den spektralen Bereich bis 200 nm auszudehnen. Die Exziplexlaser mit fester Wellenlänge können aber auch direkt als Anregungssystem benutzt werden. Sie besitzen gegenüber den Farbstofflasersystemen den Vorteil einer höheren Langzeitstabilität. Ein weiterer Punkt, der für die Benutzung des Exziplexlasers in den Mehrfarbenexperimenten spricht, ist dessen großes Strahlprofil. Dieses läßt sich relativ einfach durch Blenden auf das Profil der anderen Laser anpassen. In dieser Arbeit wurden die nachfolgenden Systeme benutzt:

- Exziplex-Laser mit fester Wellenlänge
 - ArF bei 193 nm
 - KrF bei 248 nm
 - KrCl bei 222 nm
- Frequenzverdoppelter Farbstofflaser der mittels eines Exziplex-Lasers bei 308 nm gepumpt wird.

Die üblichen Wellenlängen, bei denen Exziplexlaser Licht erzeugen, liegen bei 193, 248 und 308 nm. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein konventioneller XeCl-Laser der Firma Lambda Physik als KrCl-Laser bei einer Wellenlänge von 222 nm zum Lasen gebracht. Dazu wurde zuerst ein Umbau der Resonatoroptik vorgenommen. Der Resonator wurde dann mit einer Gasmischung, bestehend aus 70 mbar einer 5 %igen HCl/He-Gasmischung, 200 mbar Krypton und 1700 mbar Helium befüllt. Die Wellenlänge von 222 nm war hervorragend für einen Großteil der Messungen geeignet. Hierdurch war es möglich, die Dissoziation und den Nachweis der Produkte simultan durchzuführen. In dem ersten Abschnitt von Kapitel 12 wird die Auswahl der Wellenlängen für den Dissoziations- und Nachweisvorgang detailliert erklärt.

6.1.2 IR-Lasersystem zur Schwingungsanregung

Die Absorptionswirkungsquerschnitte für die direkte Anregung von Schwingungsobertönen sind aufgrund des kleinen Übergangsdipolmomentes meist sehr gering. Um eine ausreichende Population von Molekülen in diesen angeregten Schwingungszuständen zu erhalten, muß der Übergang mit einer hohen Intensität angeregt werden.⁴ Optisch gepumpte Farbstofflasersysteme ermöglichen die Erzeugung von Licht ausreichend hoher Photonendichte. Es läßt sich durch nachfolgende nichtlineare Prozesse in Licht, welches für die IR-Anregung von HCl-Molekülen benötigt wird, umwandeln.

³Bariumbetaborat-Kristalle mit Phasenanpassungsbedingung 1 bzw. 2.

⁴Andere Methoden, wie das anharmonische Ramanpumpen von Schwingungsniveaus, sind weitaus komplexer und erfordern einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand.

Das niederenergetische Absorptionslimit des benutzten Laserfarbstoffs bestimmt die längste erreichbare Wellenlänge eines Farbstofflasers. Laserfarbstoffe, die zur Erzeugung von Licht im nahen infraroten Spektralbereich benutzt werden, haben einen niedrig liegenden Singulettzustand. Unter diesem Singulettzustand befindet sich meist noch ein energetisch tiefer liegender Triplettzustand. Ist dieser durch eine thermische Anregung erreichbar, so können die Farbstoffmoleküle in Radikale bzw. Biradikale fragmentieren. Diese vermögen wiederum mit Lösemittelmolekülen und dem gelöstem Sauerstoff zu reagieren. Es kommt zur Zerstörung des chromophoren Systems des Farbstoffs. Ein Laserfarbstoff, der im nahen IR emittiert, ist demnach instabil gegenüber thermischen Abbauprozessen. Die Lebensdauer des Farbstoffs bestimmt, bis zu welcher Wellenlänge mit diesem maximal Laserlicht erzeugt werden kann. Eine einfache Abschätzung über die Arrhenius-Gleichung

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (6.1)$$

zeigt, daß diese spektrale Grenze bei etwa 1.2 bis 1 μm liegt. 1.2 μm entspricht etwa einer Energie E_a von 100 kJ/mol. Der Arrhenius Parameter A in Gleichung 6.1 hat typischerweise einen Wert von etwa 10^{10} bis 10^{14} s^{-1} . Setzt man diese Größen in Gleichung 6.1 ein, so erhält man für die Halbwertszeit einen Wert von nur einem Tag. Deshalb sind stabile Laserfarbstoffe nur bis zu einer Emissionswellenlänge von 1.2 μm erhältlich.

Die Anregung des dritten Schwingungsobertons ($v=0 \rightarrow 4$) von matrixisolierten HCl-Molekülen gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit Hilfe eines Farbstofflasers, der Licht bei einer Wellenlänge von 0.93 μm erzeugte. Die Schwingungsübergänge $v=0 \rightarrow 1, 2, 3$ des HCl-Moleküls (3.5 μm , 1.8 μm und 1.2 μm) liegen langwelliger. Mit der stimulierten Ramanstreuung (SRS), einem nichtlinearen Prozeß höherer Ordnung gelang es, Licht zu erzeugen mit dem diese Übergänge des HCl-Moleküls angeregt werden konnten. In Abschnitt 6.1.4 wird dies genauer erläutert. Der folgende Abschnitt beschreibt zunächst den IR-Farbstofflaser. Dieser diente auch als Pump laser für den SRS-Prozeß.

6.1.3 Der IR-Farbstofflaser

Zur Anregung der stimulierten Ramanstreuung wurden Laserwellenlängen im Bereich von 700–900 nm (vergleiche Tabelle 6.3) verwendet. Ein Farbstofflaser vom Typ FL 2002 der Firma Lambda Physik, welcher normalerweise mit einem Exziplex-Laser gepumpt wird, wurde durch einige Modifikationen auf einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser als Pumpquelle angepaßt. Es wurde bereits erwähnt, daß Laserfarbstoffe, die im infraroten Spektralbereich Licht emittieren, einen niedrig liegenden Triplettzustand besitzen. Das optische Pumpen dieser Farbstoffe mit UV-Licht verkürzt deshalb deren Lebensdauer deutlich. Es ist daher sinnvoll, diese Farbstoffe mit etwas längerwelligem Licht zur stimulierten

Farbstoff ^a	Wellenlänge in nm	Konversionseffizienz in %	
		diese Arbeit	Literaturwert ^b
DCM	652 nm	29 %	30 %
Styryl 7	717 nm	20 %	16 %
Styryl 9	801 nm	17 %	15 %
Styryl 14	930 nm	10 %	9 %

^aalle in Propylencarbonat gelöst

^b[79]

Tabelle 6.1: Effizienz der verwendeten IR/VIS-Farbstoffe

ten Emission anzuregen. Die 532 nm-Linie eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers ist für solche Farbstoffe besonders gut geeignet. Hierdurch wird die Lebensdauer des Farbstoffs deutlich verlängert und dessen Konversionseffizienz erhöht.⁵ Darüber hinaus besitzen Nd:YAG-Laser meist eine geringere Pulslänge (7 ns) als Exzimer-Laser (typischerweise 18 ns) und eine höhere Puls-zu-Puls Stabilität. Die kürzere Pulsdauer erhöht ebenfalls die Effizienz von nichtlinearen Prozessen, die durch das Licht des Farbstofflasers initiiert werden.

Ein Vergleich zeigt, wie groß der Gewinn an Stabilität ist, wenn man Laserfarbstoffe mit Licht längerer Wellenlänge anregt. Farbstofflaser, die mit UV-Licht gepumpt wurden, erfordern meist einen wöchentlichen Farbstoffwechsel.⁶ Die in Tabelle 6.1 genannten Styryle, welche mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 nm angeregt wurden, mußten teilweise erst nach ein bis zwei Monaten ausgetauscht werden.

Ein Nd:YAG-Laser der Firma Quantel vom Typ Brilliant, welcher bei einer Repetitionsrate von 10 Hz eine Pulsenergie von 130–170 mJ (je nach dem Alter der Blitzlampe) lieferte, diente als Pumplaser für den umgebauten Farbstofflaser. Zum Aufweiten des runden Profils des Nd:YAG-Strahls auf eine dem Exziplex-Pumplaser ähnliche Form, wurde ein Galileisches Teleskop, bestehend aus zwei Zylinderlinsen, installiert. Die Kombination aus einer Zerstreulinse ($f = -80$ mm) und einer Sammellinse ($f = 210$ mm), welche eine horizontale Aufweitung um den Faktor 2.6 (Quotient der Brennweiten) erlaubt, erwies sich als optimale Lösung. Eine Antireflexionsbeschichtung der Linsen reduzierte den Streulichtverlust an der Oberfläche auf 0.1 %. Zusammen mit zwei dielektrischen Spiegeln konnte das Licht des Pumplasers effizient in den Farbstofflaser eingekoppelt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erreichten Konversionseffizienzen der eingesetzten Laserfarbstoffe sind in der Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Durch

⁵Viele Farbstoffe haben eine weit in den sichtbaren Spektralbereich ausgedehnte Absorptionsbande.

⁶Die durchschnittliche Betriebsdauer an einem Tag betrug etwa acht Stunden.

eine individuelle Anpassung der Farbstoffkonzentration konnten Konversionseffizienzen erreicht werden, die zum Teil deutlich über den Literaturwerten lagen.

Das so erzeugte Laserlicht wurde mit Hilfe zweier dielektrischer Hochleistungsspiegel⁷ in die Ramanzelle eingekoppelt, welche zur Erzeugung der SRS benutzt wurde. Die teilweise sehr aufwendige Optimierung der Konversionseffizienzen war für den Erfolg der Experimente zwingend notwendig.

6.1.4 Frequenzkonversion mittels stimulierter Ramanstreuung

Der stimulierte Ramaneffekt wurde erstmals 1962 an Nitrobenzol [80] beobachtet. Im Vergleich zum spontanen Übergang hat dieser den Vorteil einer höheren Intensität, da das Streusignal kollinear zum Laserlicht emittiert wird. Gase eignen sich als Medien für solche Zwecke besonders gut, da sie:

- eine hohe Durchbruchsschwelle besitzen
- eine geringe optische Dispersion aufweisen.

Die spontane Ramanstreuung läßt sich in der Dipolnäherung über die Wechselwirkung einer einfallenden elektromagnetischen Welle mit den Elektronen erklären. Die Kopplung der Elektronen an die Kerne bewirkt, daß diese ihrerseits Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen, wodurch ein sich änderndes, induziertes Dipolmoment $\vec{\mu}$ im Molekül entsteht.

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha} \times \vec{E} \quad (6.2)$$

Für Gase als isotrope, nichtlineare Medien ist der Polarisierbarkeitstensor α eindimensional. Die molekularen Schwingungen ω_m modulieren mit derselben Frequenz die Polarisierbarkeit der Moleküle. Somit ergibt sich für das Dipolmoment

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha}_0 \times \vec{E}_0 \sin(\omega t) + \frac{1}{2} \vec{\alpha}_1 \vec{E}_0 (\cos(\omega - \omega_m)t - \cos(\omega + \omega_m)t) \quad (6.3)$$

Das einfallende elektrische Feld des Lichts mit der Frequenz ω wird also mit der Frequenz ω_m moduliert, und es entstehen neben der Rayleigh-Linie (erster Term in Gleichung 6.3), rotverschobene Stokeslinien $\omega_s = \omega - \omega_m$, sowie blauverschobene $\omega_{as} = \omega + \omega_m$ Antistokeslinien. Die Polarisation des Mediums läßt sich in Form einer Reihe entwickeln:

$$\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \sum_{q=1}^{\infty} \chi^q \vec{E}^q(\vec{r}, \omega) \quad (6.4)$$

⁷Für alle Pumpwellenlängen mußten spezielle Spiegel eingesetzt werden, die für Intensitäten über 100 kW/cm² konzipiert sind.

Bei relativ schwachen Lichtfeldern ergibt sich der linearen Fall mit:

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}, \quad (6.5)$$

wobei $\chi^{(1)}$ die komplexe nichtlineare Suszeptibilität darstellt, in deren Realteil der Brechungsindex und im Imaginärteil der Absorptionskoeffizient enthalten sind. Bei stärkeren Feldern sind die Terme höherer Ordnung der Gleichung 6.4 nicht mehr vernachlässigbar. In isotropen Medien wie Gasen verschwinden aufgrund der Symmetrie die Terme mit gerader Ordnung, so daß für den nichtlinearen Ramanstreuprozeß der Beitrag

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \omega_s) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_s(\omega_s) \vec{E}_p(\omega_p) \vec{E}_p^*(\omega_p) \quad (6.6)$$

entscheidend ist. $\chi^{(3)}$ ist eine Funktion der beteiligten Pump- ω_p und Stokeswellen ω_s und wird auch als Raman-Suszeptibilität χ_{ram} bezeichnet. Diese setzt sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen:

$$\chi_{ram} = \chi_{ram}^r + \chi_{ram}^i \quad (6.7)$$

Nach Einsetzen in die eindimensionale Wellengleichung erhält man für die Intensität der Stokes-Welle gemäß [81]:

$$I_s(z) = I_s(0) e^{g_r I_p z} \quad \text{mit } g_r = \frac{2\omega_s}{n_s n_p \epsilon_0 c^2} \chi_{ram}^i \quad (6.8)$$

Der Ramanverstärkungskoeffizient g_r , welcher durch n_s dem Brechungsindex des Mediums bestimmt wird, ist neben dem Ramanshift ω_m eine charakteristische Größe des Ramanmediums. In der Tabelle 6.2 sind für die gängigsten Gase diese beiden Größen zusammengestellt. Wie Tabelle 6.2 zeigt, ist es sinnvoll

Gas	ω_m in cm^{-1}	g_r in $\frac{\text{cm}}{\text{W}}$
H ₂	4155	2×10^{-8}
D ₂	2987	2×10^{-9}
N ₂	2331	$\approx 1 \times 10^{-8}$
O ₂	1555	$\approx 1 \times 10^{-8}$

Tabelle 6.2: Ramandaten einiger Gase nach [82, 83].

Wasserstoff zu verwenden, da dieser bei einer hohen Verstärkung (siehe dritte Spalte) auch die größte Verschiebung ermöglicht. Bei dem stimulierten Prozeß (vgl. Gleichung 6.8) läuft die Stokes-Linie kollinear und in Phase mit der Pumplinie. Pump- und Stokes-Linie haben daher eine größere Wechselwirkungslänge als beim spontanen Prozeß. Die Intensität der Anti-Stokes-Linie, welche über

eine Vierwellenmischung erzeugt wird, ist somit höher als beim spontanen Ramanprozeß. Weiterhin ist beim spontanen Prozeß die Intensität der Anti-Stokes-Linie sehr gering, da die thermische Besetzung des virtuellen Zustandes nicht sehr hoch ist. Für die Frequenzen und Wellenvektoren gilt:

$$\omega_{as1} = 2\omega_p - \omega_{s1} \quad (6.9)$$

beziehungsweise:

$$\vec{k}_{as1} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_{s1} \quad (6.10)$$

wobei der Index as1 für eine Anti-Stokes-Linie erster Ordnung steht. In der vorliegenden Arbeit wurden Stokes-Linien unterschiedlicher Ordnung benutzt. Die Erzeugung dieses Lichtes kann im Sinne eines direkten „Stokesvorgangs“

$$\omega_{-n} = \omega_{-n-1} - \omega_p, \quad (6.11)$$

oder als resonanzverstärktes Vierwellenmischen, zwischen der Anregungs- und einer weiteren Stokeslinie, nach

$$\omega_{-n} = \omega_{-1} + \omega_{-n+1} - \omega_p \quad (6.12)$$

verstanden werden. In der Tabelle 6.3 ist gezeigt, mit welchen Wellenlängen des Farbstofflasers die Anregungswellenlängen der einzelnen Schwingungsübergänge des HCl-Moleküls bereitgestellt wurden. Es wird deutlich, daß für die Erzeu-

Farbstoff	Wellenlänge in nm	Ordnung	Wellenlänge in μm	Konversions- effizienz
DCM	652 nm	3. Stokes	3.47	0.3 %
Styryl 7	717 nm	2. Stokes	1.77	5%
Styryl 9	801 nm	1. Stokes	1.2	10 %
Styryl 14	930 nm	-	-	-

Tabelle 6.3: Vergleich der verwendeten IR-Stokeslinien bezüglich ihrer Konversionseffizienz.

gung von besonders langwelligem Licht höhere Stokesordnungen benutzt wurden (dritte Stokeslinie für $3.47 \mu\text{m}$). Zur Anregung der Übergänge im nahen IR (z.B. bei $1.2 \mu\text{m}$), dienten dagegen Stokeslinien niedriger Ordnung. Dies ist aus zwei Gründen sinnvoll. Zum einen ist, wie aus Gleichung 6.8 ersichtlich, der Ramanverstärkungskoeffizient für kürzere Wellenlängen höher. Zum anderen zeigt Tabelle 6.1, daß Farbstoffe, deren Emissionsmaximum mehr in der Mitte des sichtbaren Spektralbereichs liegt (in Bereich von 550 bis 650 nm), eine höhere Effizienz besitzen.⁸

⁸Effizienzen von über 30% konnten (vgl. Tabelle 6.1) mit dem Farbstoff DCM, der mit 532 nm angeregt wurde, erreicht werden.

Der oben beschriebene Prozeß der stimulierten Ramanstreuung wurde mit Hilfe eines Ramanshifters RS 75 der Firma Lambda Physik durchgeführt. Dieser kann, sowohl für die Generation von UV/VUV-Licht aus Antistokes-Linien, als auch für Stokes-IR-Linien optimiert werden. Der schematische Aufbau dieser Zelle ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Der Ramanshifter besteht aus einem

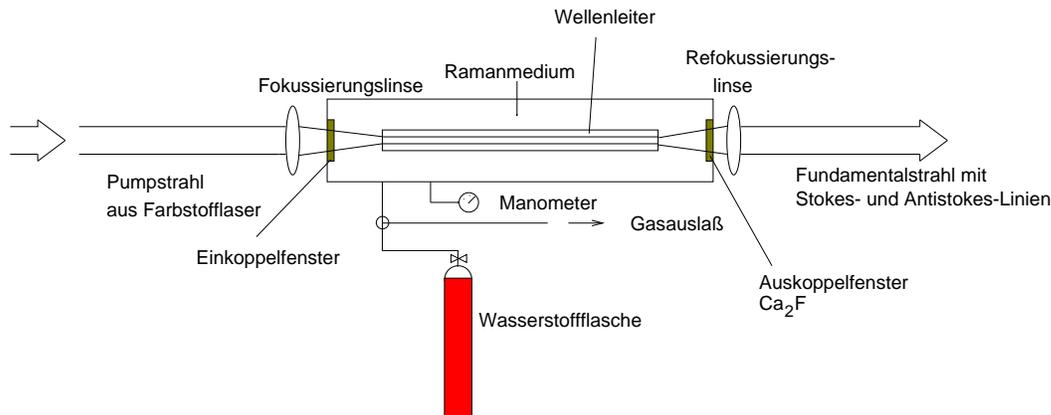


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau des Ramanlasers.

Edelstahlrohr einer Länge von 940 mm und einem Innendurchmesser von 60 mm (Wandstärke: 15 mm), das an beiden Enden durch Fensterflasche verschlossen ist. Der maximale Fülldruck beträgt 40 bar. Vor dem Eintrittsfenster ist eine bewegliche BK7-Linse mit einer Brennweite von $f = 300$ mm angebracht. Wie man an Gleichung 6.8 erkennt, ist die Intensität der Stokeswelle $I_s(z)$ um so höher, je länger die Wechselwirkungslänge z innerhalb des Ramanmediums ist. Deshalb befindet sich in der Ramanzelle ein Lichtleiter aus Quarzglas (Kapillarrohr $d = 0.7$ mm, $D = 7$ mm), der das eingekoppelte Licht auf einer geraden Bahn durch das Medium leitet. Damit wird die Wechselwirkungslänge zwischen der Fundamental- und der Stokes-Linie möglichst groß. Die Linse vor der Eintrittsfenster fokussiert das Licht des Farbstofflasers auf die Eingangsöffnung dieses Wellenleiters. Eine zweite Linse ($f = 500$ mm) aus Suprasil sammelt und parallelisiert hinter dem Austrittsfenster das kegelförmig von der Austrittsöffnung des Wellenleiters ausgehende Licht.

Hierdurch war es möglich beispielsweise Licht der Wellenlänge von $1.2 \mu\text{m}$ mit einer Energie von 2 mJ zu erzeugen, was einer Konversionseffizienz von etwa 10 % entspricht. Die Abbildung 6.3 zeigt den weiteren Verlauf des IR-Lichts bis zum Einkoppelfenster der Probenkammer. Das auf einem Prismen-tisch angebrachte Pellin-Broca-Prisma, zerlegt das ankommende Licht spektral in die einzelnen Stokes- und Antistokes-Linien und lenkt diese gleichzeitig um einen Winkel von etwa 90° um. Hierdurch kann die benötigte Anregungswellenlänge ausgewählt und positioniert werden.

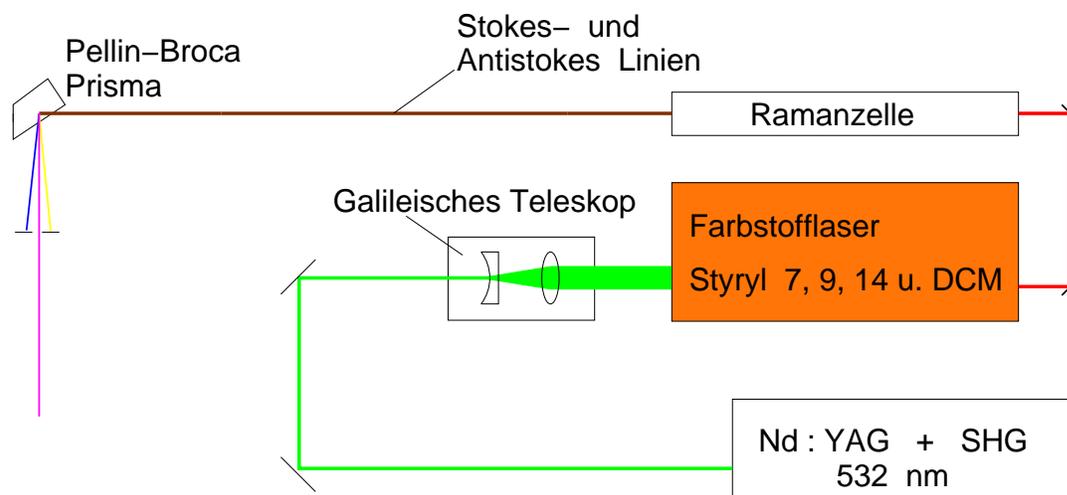


Abbildung 6.3: Aufbau des IR-Lasersystems

6.2 Strahlführung und Probenkammer

Die für die Experimente im Labor benutzte Probenkammer unterscheidet sich konzeptionell nicht von der am 3m NIM2-Monochromator bei Bessy I vorhandenen Kammer. Im folgenden wird deshalb nur der Aufbau der Probenkammer im Labor beschrieben, da dieser für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente optimiert wurde.

Die Abbildung 6.4 zeigt eine perspektivische Darstellung des Innenraumes der Probenkammer mit dem Verlauf der Laserstrahlen. Die Kondensation der dotierten Edelgasmischungen findet auf einem selbstgefertigten Kühlfinger mit einem goldbeschichteten Kupfersubstratplättchen statt. Dieser wird über einen Closed-Cycle-Kryostaten der Firma Leybold-Heraeus gekühlt. Der Kryostat besteht aus einem Kompressor und einem Kühlkopf, der mit dem Kühlfinger verbunden ist. Das Kühlmittel Helium wird in dem Kompressor verdichtet und danach in dem Kühlkopf wieder expandiert. Durch die schnelle Expansion des komprimierten Gases findet die Abkühlung statt. Bei einer Kühlleistung von zwei Watt können so Temperaturen von bis zu 13 K erreicht werden. Die aus Kühlkopf und Finger bestehende Einheit ist von oben auf die Kammer montiert und lässt sich mit Hilfe einer Hubmechanik in der Höhe verstellen. Die Höhenverstellung erlaubt es, das Substrat in die Nähe des oberhalb von dem Einkoppelfenster gelegenen Gasröhrchens zu bringen. Daher stört das Röhrchen den Strahlengang des Experiments nicht. Die Hubmechanik ermöglicht es ferner, ohne die Position der Anregungslaser verändern zu müssen, einen Kristall an mehreren Stellen zu benutzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Probenpräparation, d.h. die Herstellung der Edelgasmatrizen, durch die Variation des Abstandes zwischen Substrat und Gasröhrchen optimiert. Befindet sich des Röhrchen zu nahe an der Substrat-

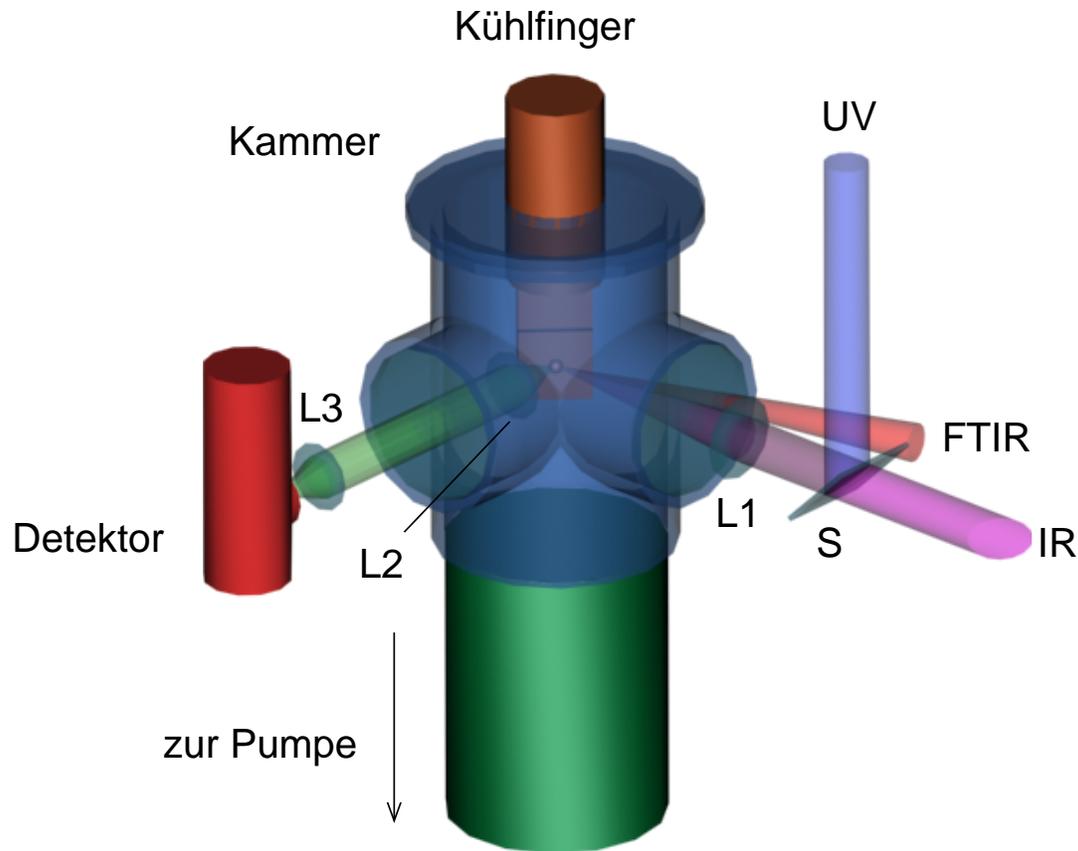


Abbildung 6.4: Der innere Aufbau der Probenkammer mit Strahlführung. Die Probe befindet sich auf dem Substrat des Kühlfingers. UV-, IR- und FTIR-Strahlen treten über das rechte Einkoppelfenster in die Kammer. Der dichrotische Spiegel S sorgt für einen kollinearen Verlauf zwischen IR- und UV-Laserstrahl. Linse L1 kollimiert das Licht auf die Probe. L2 sammelt und parallelisiert die emittierte Fluoreszenz, welche über die Linse L3 außerhalb der Kammer auf den Detektor refokussiert wird.

oberfläche, so haben die präparierten Schichten eine ungleichmäßige Dicke. Bei einem zu großen Abstand ist die Zuchtrate zu langsam, und es entstehen Matrizen schlechter Qualität, die das zur Anregung benutzte Licht stark streuen. Ein Abstand von 2 cm erwies sich als optimal. Es konnten so wasserklare Matrizen bis zu einer Dicke von 1 bis 2 mm präpariert werden.

Die im vorderen Teil der Kammer eingebaute Sammeloptik enthält eine Linse aus CaF_2 (L2 in der Abbildung 6.4) mit einer Brennweite von $f = 25 \text{ mm}$ und einem Durchmesser von 2.54 cm. Die große Akzeptanz dieser Linse erlaubt eine effiziente Sammlung des von der Probe emittierten Fluoreszenzlichtes. Die geringen Wirkungsquerschnitte der IR-Übergänge (vgl. Tabelle 11.1) machen es notwendig, einen möglichst hohen Anteil des emittierten Fluoreszenzlichtes für den Nachweis zu sammeln.

6.3 Kristallzucht

Das für die Kristallzucht gewählte Substrat besteht aus sauerstofffreiem Kupfer, das mit einer dünnen Goldauflage elektrochemisch beschichtet wurde. Es hat auch bei tiefen Temperaturen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und kann durch eine Indiumfolie mit dem Kühlfinger thermisch gut kontaktiert werden. Die zur Probenpräparation ebenfalls einsetzbaren Substrate aus MgF_2 - oder CaF_2 -Einkristallen⁹ haben meist einen etwas schlechteren Wärmekontakt, da sie sich nicht so fest in die Halterung pressen lassen.

Ein guter Wärmekontakt erlaubt auch die Präparation dickerer Schichten¹⁰ von typischerweise einem halben Millimeter (10^6 Monolagen), da hierdurch die freiwerdende Kondensationswärme besser abgeführt werden kann. Die Beschichtung des Substrates mit Gold schützt das Kupfer vor Oxidationsprozessen. Blanke, polierte Kupfersubstrate bekamen aufgrund der Oxidation des Kupfers¹¹ mit der Zeit eine unebene Oberfläche. Auf diesen „rauen“ Oberflächen konnten die Edelgaskristalle nicht mehr in der gewünschten Qualität wachsen.

Ein guter thermischer Kontakt ist auch für die Zusammensetzung der Probe wichtig. Da bei zunehmender Kristalldicke die Kondensationswärme langsamer abgeführt wird, erwärmt sich die Probe während der Zucht. Diese Erwärmung führt zu einer Diffusion der HCl-Moleküle. Es bilden sich vermehrt unerwünschte HCl-Di- und Polymere. Ein weiterer Vorteil der Goldbeschichtung ist ihre hervorragende Reflektivität im infraroten Spektralbereich. Dadurch wird das gegen das Substrat emittierte Fluoreszenzlicht wieder zurückreflektiert und kann für den Detektionsprozeß benutzt werden.¹² Der so optimierte Aufbau erlaubte es, einen Anteil von 13 % des gesamten von der Probe emittierten Fluoreszenzlichtes zu sammeln und in der oben beschriebenen Weise aus der Kammer auf den entsprechenden Detektor zu führen.

6.3.1 Die Mischkammer

Die für die Herstellung der Matrizen notwendigen Gase HCl 5.0 (= 99.9990 %), Argon 6.0 (= 99.99990 %), Krypton 4.6 (= 99.996 %) und Xenon 4.8 (= 99.998 %) wurden in Druckgasflaschen von der Firma Linde bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Diese waren dauerhaft mit der Gasmischkammer verbunden, was sich als besonders günstig für eine optimale Probenpräparation erwies.

⁹Polykristalline Substrate zeigen aufgrund der Korngrenzen eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit.

¹⁰Um die Fluoreszenz der Relaxation hoher Schwingungsbereiche messen zu können, war es notwendig, dickere Schichten zu präparieren.

¹¹Durch das Probengas HCl und ggf. vorhandenem Restgas.

¹²Es findet keine Reabsorption in der Probe statt. Die Anharmonizität des HCl-Potentials bewirkt, daß die unterschiedlichen Schwingungsniveaus nicht äquidistant liegen. Die Energie des $v \rightarrow v-1$ Übergangs stimmt deshalb nie mit der Energie des $v=0 \rightarrow v=1$ Übergangs überein.

Die poröse Oberfläche des Stahls ermöglicht polaren Gasen wie HCl und Wasser, sich sehr fest an die Wände zu heften. Ein Öffnen des Systems erlaubt es dem adsorbierten HCl, mit dem sich in der Luft befindlichen Wasser¹³ zu reagieren. Auch beim Austausch einer Druckgasflasche kam eine nicht unerhebliche Menge an Wasser in das System, da der beim Flaschentausch, der Raumluft ausgesetzte Hochdruckteil des Druckminderers Wasser aus der Luft sammelt. Dieses wird beim Abpumpen und Einlassen des Gases in die Kammer gespült. Einfaches Ausheizen befreit die Oberfläche wieder von den Adsorbaten, jedoch ist die nun wieder freie Oberfläche in der Lage, das HCl bei den ersten nach dem Ausheizvorgang hergestellten Mischungen zu binden. Eine dem Ausheizen folgende Passivierung kann diesem Problem begegnen. Die zur Passivierung benutzte Gasmischung muß jedoch gut auf die Zusammensetzung der darauffolgenden Gasmischung abgestimmt sein. Wird die Kammer mit einer zu hohen HCl-Konzentration passiviert, so zeigen die darauffolgenden Mischungen eine zu hohe HCl-Konzentration. Ein Teil der auf den Wänden der Mischkammer adsorbierten HCl-Moleküle desorbiert nun wieder in den Gasraum zurück.

Als zweckmäßig erwies sich für Mischungen mit einer HCl-Dotierung von etwa 1:1000 bis 1:500 die folgende Passivierungsmethode: Befüllen der Kammer mit 1:100 bis 1:50 HCl:Edelgas, danach ein kurzes Abpumpen auf 4×10^{-6} mbar sowie daran anschließend ein bis zwei Spülvorgänge mit der gewünschten Probengaskonzentration. Die im Anschluß bereiteten Mischungen erwiesen sich dann als stabil und konnten mehrere Wochen benutzt werden. Die Konzentration der Gasmischung wurde über die Partialdrücke der Gase eingestellt. Ein Baratronmeßkopf (Firma MKS, Bereich 1 bis 1000 mbar) wurde hierfür benutzt.

6.3.2 Kontrolle der Matrixzucht und Messung der Schichtdicke

Das in der Mischkammer hergestellte Gas wurde durch ein Dosierventil (Firma Granville-Philips) über einen Wellschlauch in die Probenkammer geleitet. Mit Hilfe der Interferenzmethode, die in mehreren Arbeiten detailliert dargestellt [27, 84] ist, wurde das Schichtwachstum des Edelgaskristalls kontrolliert. Der Reflex eines HeNe-Lasers zeigt aufgrund der Interferenz des Lichtes von der Oberfläche und der Unterlage eine Folge von Intensitätsmaxima und Minima während des Aufdampfvorgangs. Diese können mit einer einfachen Photodiode gemessen werden. Über die Gleichung:

$$d = \frac{m\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}, \quad (6.13)$$

kann aus der Zahl der Interferenzmaxima m pro Zeiteinheit die Rate des Schichtdickenwachstums pro Zeiteinheit bestimmt werden. Die Größe α stellt den Win-

¹³Selbst beim Fluten der Kammer mit N₂ läßt sich das Eindringen von Luft nicht vermeiden.

kel des Lasers zur Flächennormalen und n den Brechungsindex [85] des Edelgases dar. Eine experimentelle Erleichterung ergibt sich durch die Kalibrierung dieser Zuchtraten gegen den Aufdampfdruck. Dieser läßt sich leicht während der Probenpräparation messen. Die Abbildung 6.5 zeigt, daß ein linearer Zu-

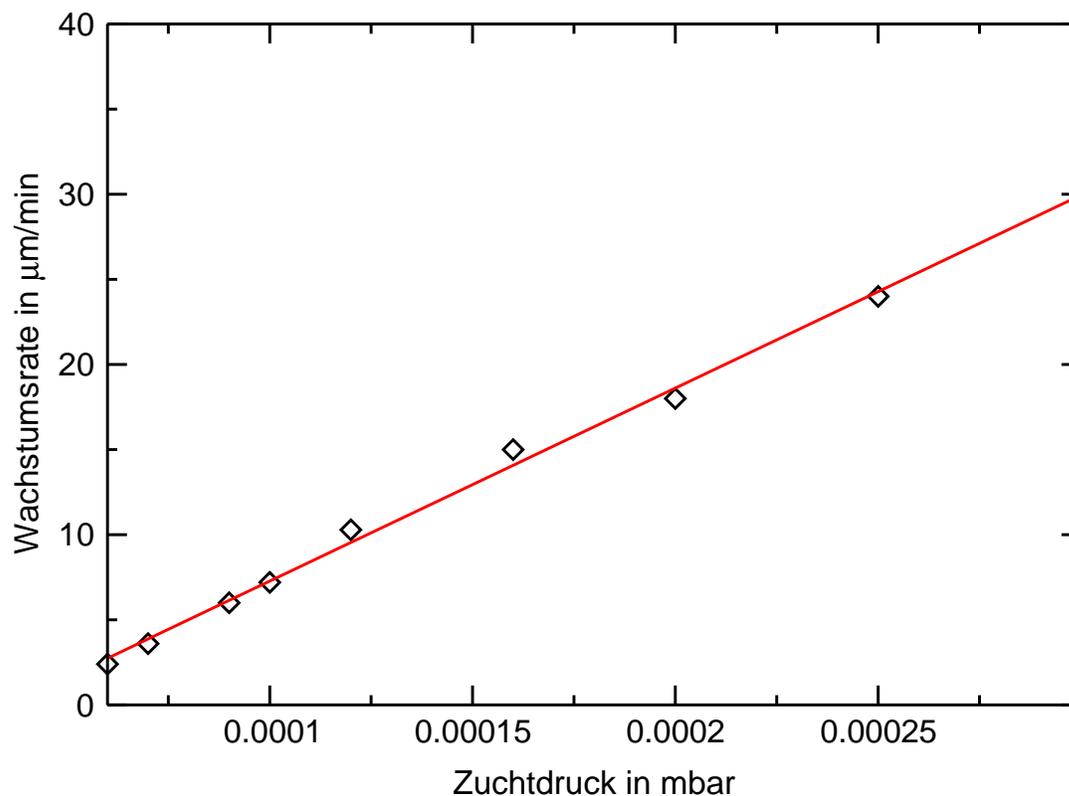


Abbildung 6.5: Kalibrierung der Wachstumsrate über den Zuchtdruck für HCl:Xe = 1:500 bei 40 K.

sammenhang zwischen Zuchtdruck und Kondensationsrate herrscht. Ein genaue Einstellung des Zuchtdrucks erlaubt es somit, Matrizen gleicher Dicke und Zusammensetzung herzustellen. Der in dieser Arbeit typischerweise benutzte Druck bei dem die Kristallzucht durchgeführt wurde, lag bei etwa 0.0002 mbar. Bei einer Zuchtzeit von etwa einer halben Stunde erhält man so Schichten mit einer Dicke von etwa $600 \mu\text{m}$.¹⁴

¹⁴Diese Werte gelten für Xenonmatrizen, die bei einer Zuchttemperatur von etwa 40 K präpariert werden. Kryptonmatrizen wurden mit einer ähnlichen Rate bei einer Temperatur von 30 K präpariert.

6.4 Optische Nachweissysteme

Der Aufbau der Sammeloptik, die zur Verbesserung des Fluoreszenznachweises in die Kammer eingebaut wurde, ist in Abschnitt 6.2 beschrieben. Diese Optik (L2 in der Abbildung 6.4) sammelt das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht möglichst effizient und führt es als parallelen Lichtstrahl durch ein MgF_2 -Fenster nach außen. Außerhalb der Kammer wird mittels einer zweiten Linse (L3 in der Abbildung 6.4) das Licht auf das jeweilige Detektionssystem fokussiert. In den folgenden Abschnitten werden die Detektionssysteme, welche für die unterschiedlichen Wellenlängen eingesetzt wurden, vorgestellt.

Bei den FTIR-Absorptionsmessungen wurde zur Parallelisierung des polychromatischen IR-Lichts ein 90° Parabolspiegel anstelle der Linse L3 eingesetzt. Dieser besitzt keine spektrale Dispersion. Die gesamte von der Probe reflektierte IR-Strahlung wird somit unabhängig von der Wellenlänge auf den IR-Detektor geleitet.

6.4.1 Nachweis der IR-Fluoreszenz

Das IR-Fluoreszenzlicht wurde mittels einer CaF_2 -Linse ($f = 50 \text{ mm}$) auf die Detektionsfläche eines mit LN_2 gekühlten InSb-Detektors fokussiert. Bei etwa $3.5 \mu\text{m}$ hat dieser eine Detektivität (D^*) von typischerweise 3×10^{10} . Die aktive Fläche des Detektors ist 7 mm^2 groß. Das Gesichtsfeld (FOV)¹⁵ dieses Detektors ist durch ein um die Detektionsfläche angebrachtes Kühlschild auf 60° begrenzt. Das aus Germanium bestehende Einkoppelfenster ist für Licht der Wellenlänge $\lambda < 1.2 \mu\text{m}$ nicht transparent und wirkt daher als Vorfilter. Problematisch für den Nachweis kleiner Signale ist der Dunkelstrom des Detektors von $78 \mu\text{A}$. Dieser wird vor allem durch die IR-Strahlung hervorgerufen, die von den im Sichtfeld des Detektors liegenden Flächen abgestrahlt wird. Zur Verringerung dieses störenden Signaluntergrunds wurde ein Bandpassfilter (ZWL: $3.8 \mu\text{m}$, 50 %-cut on: $3.4 \mu\text{m}$, 50 %-cut off: $4.2 \mu\text{m}$) angefertigt, der nur für die zu detektierende Fluoreszenzstrahlung transparent ist. Dieser wurde auf dem Kühlschild mittels eines thermischen Kontakts befestigt. Das gesamte Gesichtsfeld des Detektors ist somit von gekühlten Elementen eingeschlossen, die nur Licht der zu detektierenden Fluoreszenz durchlassen. Damit erhöhte sich die Detektivität des Detektors D^* nochmals um eine halbe Größenordnung auf 8×10^{11} . Zur elektronischen Verstärkung der Signale wurde ein speziell auf die Kapazität und den Diodenwiderstand des Detektors angepaßter Verstärker der Firma Femto benutzt. Dieser verstärkt das Signal um einen Faktor 1×10^6 .

Der so optimierte IR-Detektor erlaubte es, erstmals die Fluoreszenz des Schwingungsübergangs $v = 4 \rightarrow v = 3$ direkt nachzuweisen.¹⁶ Es sei hier anzumerken, daß die Technik der „Lock-in-Verstärkung“ bei der experimentell vor-

¹⁵Field of View

¹⁶Der Übergang besitzt einen Wirkungsquerschnitt von $\approx 10^{-24} \text{ cm}^2$.

gegebenen Repetitionsrate des Lasers von 10 Hz nicht effizient ist und deshalb nicht eingesetzt wurde.

6.4.2 UV-Fluoreszenz

Zum Nachweis der Dissoziationsprodukte (vgl. Kapitel 12) wurde das Fluoreszenzlicht benutzt, welches von kurzlebigen Produktexzplexen emittiert wird. Dieses kann mit einem einfachen Photomultiplier nachgewiesen werden, da diese im sichtbaren- und UV-Spektralbereich emittieren. Ein mit einer Biialkathode ausgestatteter Multiplier wurde ohne zusätzliche Kühlung eingesetzt. Das in der Probenkammer gesammelte Licht wurde durch zwei unterschiedliche Anordnungen zur Streulichtunterdrückung geführt, bevor es auf die Detektionsfläche des Photomultipliers abgebildet wurde. Dazu wurden alternativ ein 0.25 m Monochromator oder eine Serie von Lang- und Bandpaßfiltern benutzt. Der Vorteil der Filteranordnung ist ein größeres Gesamtsignal. Dieses ist jedoch im Vergleich zur Monochromatoranordnung mit einem höheren Untergrund behaftet, der starken Schwankungen unterliegt. Je nach Bedarf wurde eine der beiden Varianten eingesetzt.

6.4.3 FTIR-Spektrometer

Das FTIR-Spektrometer konnte erst nach der Beendigung der Messungen am Elektronenspeicherring Bessy I im Labor eingesetzt werden. Hier wurde das Spektrometer in einer Reflexionsanordnung installiert. Der optische Aufbau ist in der Abbildung 6.6 gezeigt. Über die beiden Parabolspiegel (P1 und P2: 90° , $f = 300$ und $f = 400$ mm) und den Planspiegel M1 wird der polychromatische IR-Strahl in die Kammer geleitet. Das durch die Probe reflektierte Licht wird mit Hilfe der eingebauten Linse gesammelt und parallel aus der Kammer geleitet. Der Parabolspiegel P3 (90° , $f = 100$ mm) fokussiert das gebündelte Licht auf die aktive Fläche des mit LN_2 gekühlten MCT-Detektors. Durch das FTIR-Spektrometer konnte die Probenpräparation bezüglich der Monomer/Dimer-Zusammensetzung nochmals verbessert werden. Der Nachweis des ersten Obertons in Absorption ermöglichte eine absolute Bestimmung dessen Wirkungsquerschnitt in einer Matrix (vgl. Kapitel 11).

6.4.4 Laserenergiemessung und Wellenlängenkalibrierung

Ein kalibrierter pyroelektrischer Meßkopf der Firma Radiant-Dyes wurde zur Messung der Pulsenergien der unterschiedlichen Anregungslaser benutzt. Die auf die geschwärzte Oberfläche des Meßkopfes eintreffende Laserstrahlung wird absorbiert und in thermische Energie umgewandelt. Diese kann, von einem nach dem pyroelektrischen Prinzip arbeitenden Kristall, im Meßkopf in elektrische

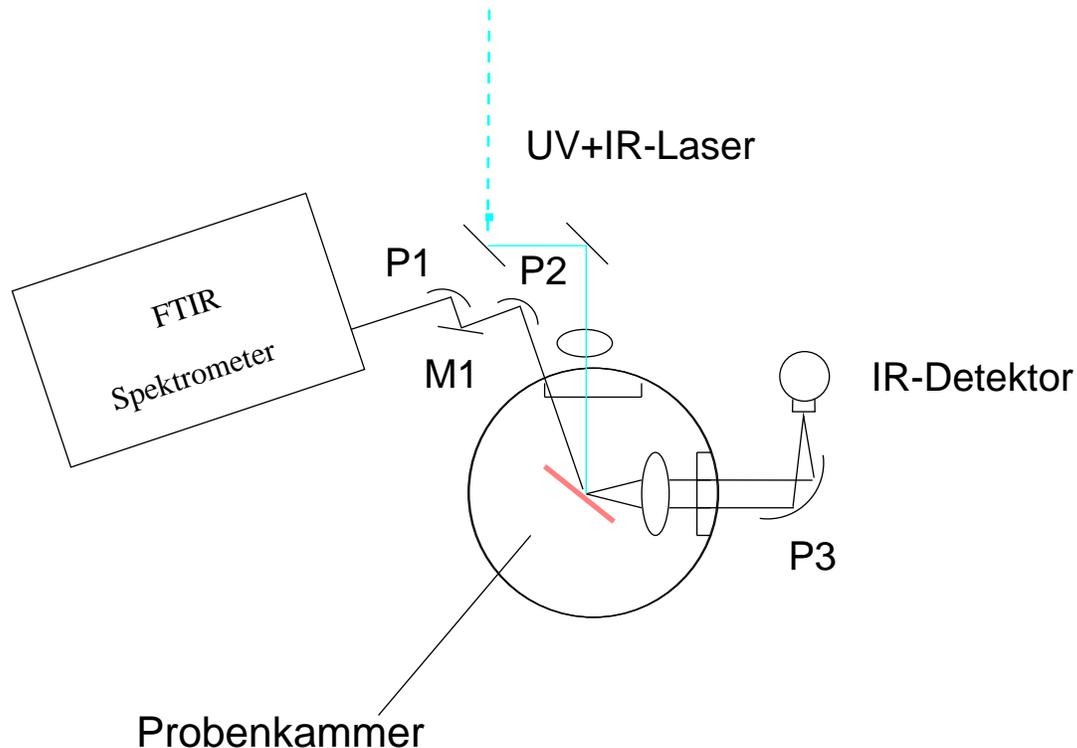


Abbildung 6.6: Der Strahlengang des FTIR-Spektrometers im Laboraufbau.

Energie umgewandelt werden. Der benutzte Meßkopf hat eine Verstärkung von 0.69 mV/mJ .

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren der $v = 0 \rightarrow v = 1, 2, 3$ und 4 Schwingungsanregung mußten zur exakten Bestimmung der Schwingungsenergien kalibriert werden. Hierfür stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Die spektroskopische Kalibrierung und die Kalibrierung mit einem optischen Monochromator. Die Benutzung eines Monochromators zu diesem Zweck ist recht umständlich und hat bei einem gepulsten Farbstofflaser-System verschiedene Nachteile. Unter anderem droht die Beschädigung der optischen Instrumente durch die hohe Pulsenergie des Lasers bei einem kleinem Strahlprofil. In dieser Arbeit wurde daher die Kalibrierung mit Hilfe der optogalvanischen Spektroskopie gewählt.

Dabei [86] werden in einer Entladungslampe verschiedene hochangeregte Zustände des Füllgases (meist Eisen, Uran oder Neon) nahe an der Ionisationsschwelle erzeugt. Wenn das eingestrahlte monochromatische Licht diese Zustände anregt, können diese Atome ionisiert werden. Die Messung des resultierenden Entladungsstromes liefert das optogalvanische Signal. Es ist möglich, diesen Effekt zur Kalibrierung zu verwenden, indem man die Wellenlänge des Lasers verändert und den resultierenden photoinduzierten Strom mißt. Es werden

dabei eine Reihe der angeregten Zustände ionisiert, und man erhält schmalbandige Spektrallinien in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge. Diese können mit Literaturdaten [87] verglichen werden.

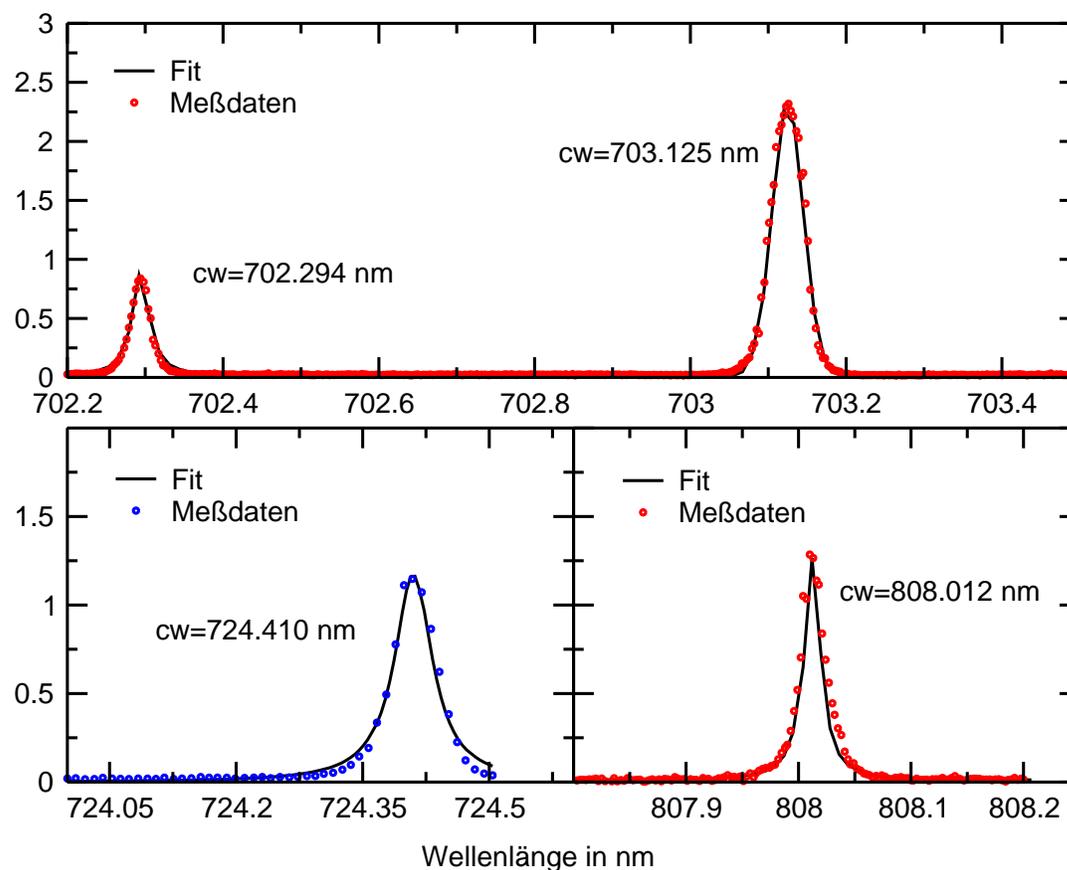


Abbildung 6.7: Verschiedene Kalibrierungsmessungen des IR-Farbstofflasers mit der im Text beschriebenen Methode. Die auf der Skala eingetragenen Wellenlängen sind mit der Skala des Farbstofflasers identisch. Mittels einer Lorentzprofilanpassung wurden die Maxima der Banden (Zahlenwerte in der Abbildung) bestimmt. Die Tabelle 6.4 vergleicht diese Werte mit den Literaturwerten der Linien.

Zur Kalibrierung wurde die optogalvanische Kalibriereinheit OCU_{Puls} der Firma LAS mit Neon als Füllgas verwendet. Der Farbstofflaserstrahl wurde stark abgeschwächt¹⁷ in die Kalibriereinheit eingekoppelt. Die Abbildung 6.7 zeigt das Signal der OG-Lampe in Abhängigkeit der Wellenlänge des Farbstofflasers.

Die Maxima der einzelnen Linien wurden mittels einer Lorentzianpassung bestimmt. Die erhaltenen Werte sowie die von der Firma Oriol veröffentlichten Emissionslinien im Vakuum sind in der Tabelle 6.4 dargestellt.¹⁸

¹⁷Mittels eines Neutralgraufilters der Firma Schott.

¹⁸Die OG-Lampe ist mit Neon gefüllt.

Vakuum	702.41	703.24	717.39	724.52	808.25	811.86
Luft	702.60	703.43	717.59	724.72	808.47	812.10
Gemessen	702.294	703.125	717.255	724.410	808.012	811.629
Differenz	0.31	0.31	0.34	0.31	0.46	0.47
	3. Gitterordnung			4. Gitterordnung		

Tabelle 6.4: Wellenlängen der Neon-Emission, die mittels der in Abbildung 6.8 dargestellten Korrekturmethode bestimmt worden sind.

Die für das Vakuum angegebenen Literaturwerte zeigen in normaler Raumluft eine um etwa 2 \AA andere Wellenlänge. Diese Differenz muß bei der Kalibrierung des Lasers berücksichtigt werden. In der Abbildung 6.8 ist die Kalibrierungskurve dargestellt, die es erlaubt, die von der Firma Oriol im Vakuum tabellierten Werte auf Raumluft umzurechnen.

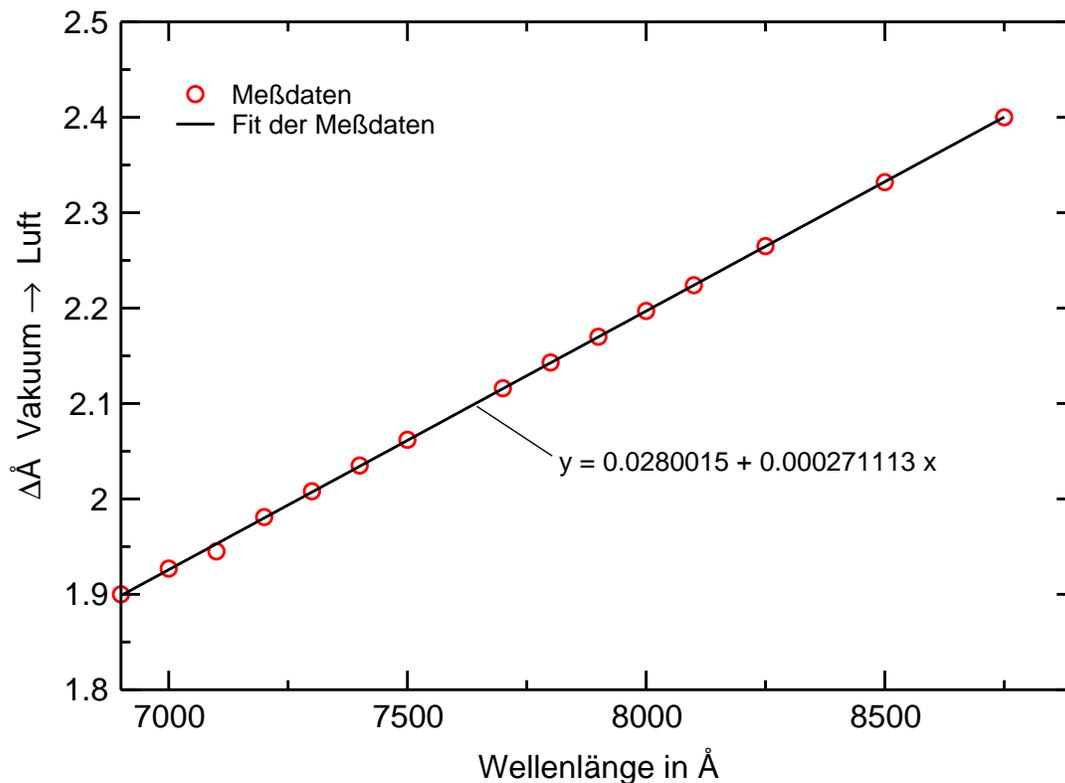


Abbildung 6.8: Kalibrierungskurve zur Umrechnung der Emissionslinien von Vakuum in Raumluft.

In der zweiten Zeile der Tabelle 6.4 sind die mit Hilfe von Abbildung 6.8 auf Raumluft korrigierten Werte eingetragen. Die dritte Zeile der Tabelle beinhal-

tet die Ergebnisse der optogalvanischen Messung. Die Differenz der Werte aus der zweiten und der dritten Zeile entspricht dem Ablesefehler auf der Skala des Farbstofflasers. Ein Vergleich der absoluten Fehlerwerte mit der jeweiligen Gitterordnung, bei der die Messungen durchgeführt wurden zeigt, daß der Fehler pro Gitterordnung etwa 0.1 nm beträgt. Dieses Ergebnis ermöglichte die Kalibrierung der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen IR-Anregungsspektren (vgl. Kapitel 11).