

Erzeugung und Anwendung von Femtosekunden Lichtimpulsen im vakuum-ultravioletten Spektralbereich



im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von

Peter Trabs

März 2015

gedruckt am **31. Oktober 2015**

Diese Arbeit wurde am *Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie im Forschungsverbund Berlin e.V.* unter der Projektleitung von Dr. Frank Noack angefertigt

Tag der Disputation: 23.10.2015

- 1. Gutachter:** Prof. Dr. M.J.J. Vrakking
- 2. Gutachter:** Prof. Dr. K. Heyne

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1. Einleitung	1
2. Messtechniken und Grundlagen	3
2.1. Impulsdauermessung ultrakurzer Lichtimpulse	3
2.1.1. Impulsdauermessung von UV-Impulsen mittels SD-FROG	4
2.1.2. Zeitliche Charakterisierung von VUV-Impulsen	5
2.2. Messung der Impulsenergie von VUV-Impulsen	6
2.3. Erzeugung der dritten Harmonischen des Ti:Saphir	8
2.4. Selbstphasenmodulation	11
2.5. zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	13
2.5.1. Velocity map imaging	13
2.5.2. Winkelverteilungen emittierter Photoelektronen	14
3. Erzeugung abstimbarer VUV-Impulse durch Dreiwellenmischung in einem nichtcentrosymmetrischen optischen Kristall	17
3.1. Strontiumtetraborat - SrB_4O_7	20
3.2. Experimenteller Aufbau	21
3.3. Ergebnisse und Diskussion	22
3.3.1. Transmission und Brechungsindex	22
3.3.2. Abstimmbereich	34
3.3.3. Umwandlungseffizienzen und Impulsenergie	36
3.3.4. Impulsdauer	40
3.4. Ausblick	43
4. Anwendung der Vierwellenmischung zur Erzeugung ultrakurzer, abstimbarer VUV-Impulse	45
4.1. Experimenteller Aufbau	47
4.2. Ergebnisse	49
4.2.1. Spektraler Abstimmbereich	49
4.2.2. Zeitliche Charakterisierung	51
4.3. Ausblick: Erzeugung von sub-20 fs VUV-Impulsen	52
5. Erzeugung von 133 nm, sub-60 fs Impulsen durch Sechswellenmischung	57
5.1. Experimenteller Aufbau	58
5.2. Phasenanpassung durch Sechs-Wellenmischung	62

5.3. Experimentelle Ergebnisse	69
5.3.1. Energie- und Druckabhängigkeit	69
5.3.2. Impulsdauer und Spektrum	74
5.3.3. Strahlprofil	78
5.4. Ausblick	79
6. Anwendung abstimbarer VUV Impulse in der TRPES an NO	83
6.1. Experimenteller Aufbau	83
6.2. Ergebnisse	85
6.3. Diskussion	89
6.3.1. Analytische Beschreibung nicht-adiabatischer Kopplungen	91
6.3.2. O1 – Valenz-Rydberg-Oszillation	94
6.3.3. O3 – Valenz-Rydberg-Oszillation	97
6.3.4. O2 – Rydberg-Rydberg-Schwebung	99
7. Zusammenfassung	103
A. Herleitung der Suszeptibilität fünfter Ordnung für einen Frequenzverdreifungsprozess	105
Literaturverzeichnis	109
Kurzzusammenfassung	119
Short summary	121
Danksagung	123
Liste der eigenen Publikationen	125
Selbstständigkeitserklärung	127

Abkürzungsverzeichnis

BBO	β -Bariumborat (β -BaB ₂ O ₄)
BIBO	Bismuttriborat (BiB ₃ O ₆)
DFG	Differenzfrequenzerzeugung (difference frequency generation)
FF	Fundamentalfrequenz des Lasers (fundamental frequency)
FH	Vierte Harmonische der Fundamentalfrequenz des Lasers (fourth harmonic)
FROG	Methode zur Charakterisierung eines Laserimpulses (frequency resolved optical gating)
FWHM	Halbwertsbreite (full width half maximum)
FWM	Vierwellenmischung (Four-wave-mixing)
GTP	Glan-Taylor Prisma
GVM	Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung (group velocity mismatch)
HHG	Hohe Harmonische Erzeugung (high harmonic generation)
LBO	Lithiumtriborat (LiB ₃ O ₅)
LCoS-SLM	räumlicher Lichtmodulator basierend auf Flüssigkeitskristallen auf Siliziumsubstrat (liquid-crystal-on-silicon spatial light modulators)
MCP	Mikrokanalplatte (microchannel plate)
OPA	Optisch parametrischer Verstärker (optical parametric amplifier)
PAD	Photoelektronenwinkelverteilung (photoelectron angular distribution)
PES	Photoelektronenspektrum (photo electron spectrum)
QPM	quasi-Phasenanpassung (quasi-phase matching)
ROC	Krümmungsradius (radius of curvature)
RQPM	zufällige quasi-Phasenanpassung (random quasi-phase matching)
SBO	Strontiumtetraborat SrB ₄ O ₇

SH	Zweite Harmonische der Fundamentalfrequenz des Lasers (second harmonic)
SHG	Frequenzverdopplung (second harmonic generation)
SPM	Selbstphasenmodulation (self-phase modulation)
SPIDER	Methode zur Charakterisierung eines Laserimpulses (spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction)
TH	Dritte Harmonische der Fundamentalfrequenz des Lasers (third harmonic)
THG	Frequenzverdreifachung (third harmonic generation)
TOF	Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight spectrometer)
TRPES	zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (time-resolved photoelectron spectroscopy)
UV	ultravioletter Spektralbereich elektromagnetischer Wellen zwischen 200 nm und 380 nm
VMIS	velocity map imaging spectrometer
VUV	Vakuum ultravioletter Spektralbereich elektromagnetischer Wellen zwischen 100 nm und 200 nm
XPM	Kreuzphasenmodulation (cross-phase modulation)
XUV	extremer ultravioletter Spektralbereich elektromagnetischer Wellen zwischen 10 nm und 121 nm

1. Einleitung

Im Jahr 1814 führte Joseph von Fraunhofer das erste systematische Spektroskopieexperiment durch [1]. Mit Hilfe verschiedener Prismen spaltete er das Spektrum des Sonnenlichts auf und beobachtete 574 dunkle Linien in diesem. Kirchhoff und Bunsen erklärten diese Linien 45 Jahre später als Absorptionslinien verschiedener Atome und Moleküle in der Erdatmosphäre [2]. Heute werden diese Linien als Fraunhoferlinien bezeichnet. Seit dieser Zeit konnte eine Vielzahl an Übergängen zwischen atomaren und molekularen Zuständen durch die Messung von Absorptions- und Emissionslinien beobachtet werden. Durch die Entwicklung des Lasers [3] konnte kohärentes und polarisiertes Licht für diese Messungen verwendet und das Verständnis der Vorgänge innerhalb der uns umgebenden Stoffe weiter vertieft werden. Der Farbstofflaser [4, 5] ermöglicht seit den 60iger Jahren des 20. Jahrhunderts, die Wellenlänge der kohärenten Laserstrahlung zu variieren und so gezielt bestimmte Zustände anzuregen. Ebenfalls mit Hilfe von Farbstofflasern konnten erstmals ultrakurze Laserimpulse erzeugt werden, deren Impulsdauer weniger als eine Pikosekunde betrug [6]. Hierdurch wurde die Beobachtung der Kerndynamik von Atomen und Molekülen im Zeitraum möglich.

Die so genannte zeitaufgelöste Spektroskopie hatte ihren Ursprung mit der Erfindung der Blitzlampe und erlangte durch die Entwicklung immer kürzerer Impulsquellen hohe Bedeutung. Heute ist sie eine der wichtigsten Methoden, um Abläufe in Molekülen zu beobachten. Dabei ist ihre mögliche zeitliche Auflösung eng mit der Impulsdauer der verwendeten Lichtquellen verknüpft. Die zur Zeit am weitesten verbreitete Ultrakurzimpulsquelle ist der Ti:Saphir Laser [7], mit dem Lichtimpulse mit weniger als zehn Femtosekunden (fs) Impulsdauer erzeugt werden konnten [8]. Auf Grund des begrenzten Emissionsbereichs des Ti:Saphirkristalls im nahen Infrarot ist der direkte Nutzen des Ti:Saphir Lasers für die zeitaufgelöste Spektroskopie jedoch beschränkt.

Für die zeitaufgelöste Spektroskopie von Zuständen außerhalb des Ti:Saphir Spektrums, ist eine Frequenzkonversion der ultrakurzen Impulse nötig. Bereits ein Jahr nach der Erfindung des Lasers konnte P. A. Franken eine solche Frequenzumwandlung demonstrieren. Hierfür fokussierte er 694 nm Licht eines Rubinlasers in einen Quarzkristall und erzeugte ultraviolettes (UV) Licht mit einer Wellenlänge von 347 nm. Diese Erzeugung der zweiten Harmonischen (second harmonic generation – SHG) eröffnete das Feld der nichtlinearen Optik. Heute können mit Hilfe des SHG Prozesses sowie der Summen- und Differenzfrequenzerzeugung (sum frequency generation – SFG und difference frequency generation – DFG) ultrakurze Impulse im sichtbaren und im UV-Spektralbereich effizient erzeugt werden. Hierfür werden im Allgemeinen nichtlineare optische Kristalle genutzt. In solchen Kristallen ist es möglich, die Phase von Eingang- und Ausgangsfeld so anzupassen, dass es zu einer optimalen Überlagerung kommt und die Frequenzkonversion besonders effizient ist (Phasenanpassung).

Werden für die Spektroskopie hoch angeregter Zustände Impulse im Vakuum-UV (VUV) mit Wellenlängen zwischen 100 nm und 200 nm benötigt, verhindert allerdings die große Dispersion in diesem Spektralbereich die Erzeugung von Impulsen kürzester Dauer. Des Weiteren beschränken der Transparenzbereich der Kristalle und die Möglichkeit der Phasenanpassung eine effiziente Frequenzumwandlung. Während im VUV-Spektralbereich noch einzelne ausgewählte Kristalle zur Verfügung stehen, können Impulse im extremen UV-Spektralbereich (XUV) zwischen 10 nm und 121 nm überhaupt nicht in Kristallen erzeugt werden. In [9] wird die VUV-Impulserzeugung mit Hilfe eines SFG-Prozesses für eine Reihe von verfügbaren nichtlinearen Kristallen zusammengefasst.

Für die Erzeugung von Impulsen im XUV-Spektralbereich hat sich die Technik der „Hohen Harmonischen Erzeugung“ (high harmonic generation – HHG) etabliert [10, 11]. Bei dieser werden intensive Laserimpulse (oftmals die Fundamentale des Ti:Saphir Lasers) in ein Edelgas fokussiert, wodurch dieses ionisiert wird. Die dabei erzeugten freien Elektronen werden zunächst im elektrischen Feld des Laserimpulses beschleunigt und rekombinieren anschließend wieder mit den Ionen. Dabei werden Impulszüge ultrakurzer XUV-Impulse erzeugt. Die Impulsdauern der einzelnen Impulse können hierbei wenige Attosekunden (as) lang sein [12, 13]. Diese kurzen Impulse ermöglichen es erstmals die Elektronendynamiken in Atomen und Molekülen zu beobachten [14, 15].

Bislang stehen für den VUV-Spektralbereich nur wenige intensive fs-Kurzpulsquellen zur Verfügung. Es ist Ziel dieser Arbeit, diese Lücke zu schließen. Neben der klassischen Frequenzverdopplung wird hierfür die Vier- und Sechswellenmischung in Edelgasen genutzt. Die einzelnen VUV-Quellen werden in den Kapiteln 3 - 5 beschrieben. Im letzten Kapitel wird eine der VUV-Impulsquellen verwendet, um Dynamik hoch angeregter Zustände in Stickstoffmonooxid zu untersuchen.

2. Messtechniken und Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen sowie Messtechniken für diese Dissertation diskutiert. Typische Techniken zur Charakterisierung ultrakurzer Laserimpulse sind auf Grund der Wellenlänge und kleinen Energien der verwendeten Impulse nicht anwendbar. Deshalb wird in den ersten beiden Teilen auf die Besonderheiten der zeitlichen Charakterisierung dieser Impulse und die der Energiemessung eingegangen. Da für alle Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation die dritte Harmonische (Third harmonic - TH) des Ti:Saphir benötigt wurde, wird deren Erzeugung im 3. Abschnitt erklärt. Desweiteren wird an mehreren Stellen in dieser Arbeit mit dem Effekt der Selbstphasenmodulation argumentiert. Daher wird diese hier ebenfalls eingeführt. Abschließend wird die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie sowie das „velocity map imaging“ (VMI) vorgestellt. Diese Techniken werden im Kapitel 6 genutzt um zeitliche Dynamiken angeregter Zustände des Stickstoffmonooxids aufzunehmen.

2.1. Impulsdauermessung ultrakurzer Lichtimpulse

Etwas zu messen bedeutet zwei Größen miteinander zu vergleichen. Möchte man die Dauer eines Lichtimpulses messen, muss man diese mit einem Maßstab vergleichen. Prinzipiell gilt hierbei, dass man keine physikalische Größe genauer als den verwendeten Maßstab messen kann [16]. Da die in dieser Arbeit (gemeint sind hierbei allg. fs und as-Laserimpulse) erzeugten Lichtimpulse zu den kürzesten Ereignissen gehören, die gezielt erzeugt werden können, existiert kein Zeitmaßstab, mit dem die Impulsdauer dieser Lichtblitze verglichen werden können. Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden entwickelt um die zu messenden Impulse mit sich selbst oder einem Referenzimpuls ähnlicher, bekannter Dauer zu charakterisieren.

Eine dieser Methoden ist das sogenannte „Frequency Resolved Optical Gating“ (kurz FROG), welches zur Charakterisierung der in den folgenden Kapiteln erzeugten UV-Impulse genutzt wurde [17]. Genannt seien des Weiteren „Spectral Phase Interferometry for Direct Electric field Reconstruction“ (kurz SPIDER) [18] sowie „D-Scan“ [19] als zwei weitere Methoden, welche in dieser Arbeit keine Verwendung fanden jedoch zu den Standardtechniken der Impulsdauermessungen gehören.

Bei FROG wird der zu charakterisierende Impuls räumlich mit einem Referenzimpuls in einem nichtlinearen Kristall überlagert. Häufig ist der Referenzimpuls lediglich ein Replikat des zu messenden Impulses, welches durch einen 50:50 Strahlteiler erzeugt wurde. Das in dem nichtlinearen Kristall erzeugte elektrische Feld E_{sig} hängt hierbei von dem genutzten nichtlinearen Prozess ab und wird in Abhängigkeit der Verzögerung τ der beiden Impulse spektral aufgelöst detektiert. Entsprechend des genutzten nichtlinearen Prozesses werden verschiedene Varianten des FROG unterschieden,

genannt sei der Frequenzverdopplungs-FROG (second harmonic generation – SHG), der Frequenzverdreifachungs-FROG (third harmonic generation – THG) und Selbstbeugungs-FROG (self diffraction – SD). E_{sig} berechnet sich für diese drei Varianten mittels

$$E_{\text{sig}}(t, \tau) \propto \begin{cases} E(t)E(t - \tau) & \text{SHG-FROG} \\ E^2(t)E(t - \tau) & \text{THG-FROG} \\ E^2(t)E^*(t - \tau) & \text{SD-FROG.} \end{cases} \quad (2.1)$$

Dabei ist $E^*(t)$ das komplex konjugierte Feld von $E(t)$. Das aufgenommene Spektrogramm wird in Abhängigkeit von der Verzögerung τ analytisch durch

$$S_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{sig}}(t, \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei sich das Spektrum im allgemeinen mit der Verzögerung ändert. An Hand des gemessenen Spektrogramms, auch FROG-Spur genannt, wird unter Kenntnis des genutzten nichtlinearen Prozesses (durch E_{sig} beschrieben) der zu charakterisierende Impuls rekonstruiert. Hierzu wird ausgehend von einem frei gewählten Anfangswert des elektrischen Feldes des zu charakterisierenden Impulses eine numerische FROG-Spur berechnet, welche mit der experimentell gemessenen FROG-Spur verglichen wird. Mittels eines iterativen Algorithmus wird der Anfangswert so variiert, dass die Abweichung zwischen der gemessenen und errechneten FROG minimiert wird [20]. Als Maß für diese Abweichung wird der FROG-Fehler definiert. In der k -ten Iteration berechnet sich dieser nach

$$\epsilon_{\text{FROG}}^{(k)} = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \left| S_{\text{FROG}}(\omega_i, \tau_j) - \mu S_{\text{FROG}}^{(k)}(\omega_i, \tau_j) \right|^2}. \quad (2.3)$$

Während N die Größe der quadratischen Matrix angibt auf die die gemessene FROG-Spur S_{FROG} interpoliert wurde, beschreibt die reelle Zahl μ eine Normierung der errechneten FROG-Spur $S_{\text{FROG}}^{(k)}$.

2.1.1. Impulsdauermessung von UV-Impulsen mittels SD-FROG

Im infraroten sowie sichtbaren Spektralbereich ($\lambda > 410 \text{ nm}$) wird häufig ein SHG-FROG zur Impulsdauermessung verwendet. Auf Grund der Möglichkeit der Phasenanpassung mittels doppelbrechender nichtlinearer Kristalle (BBO, KTP, ...) kann diese Variante des FROG bereits bei moderaten Intensitäten verwendet werden. Des Weiteren ermöglicht sie nahezu hintergrundfreie Messungen, da das detektierte Signal spektral von dem zu messenden Impuls getrennt ist.

Für die in den Kapiteln 4 bis 6 erzeugten Impulse mit Wellenlängen um 400 nm und 266 nm kann solch ein SHG-FROG nicht mehr verwendet werden, da der SHG Prozess nicht mehr phasengangepasst werden kann (siehe Kapitel 3). Für solch kurzzeitige Impulse bietet sich insbesondere die Verwendung eines SD-FROG an. Bei dieser Variante werden der zu charakterisierende Impuls und sein Replikat unter einem kleinen

Winkel in ein dünnes Substrat mit $\chi^{(3)}$ -Nichtlinearität (bspw. Quarzglas) fokussiert. In diesem Substrat bildet sich auf Grund des nichtlinearen Brechungsindex n_2 ein Gitter aus, an dem die beiden Lichtstrahlen gebeugt werden. Das Wellenvektordiagramm 2.1 verdeutlicht, dass hierdurch zwei neue Strahlen erzeugt werden. Da der SD-Prozess ebenfalls nicht-phasenangepasst ist, muss die Dicke des verwendeten Substrats ($\lesssim 200 \mu\text{m}$) und der Winkel ($\lesssim 2^\circ$) zwischen den beiden erzeugenden Strahlen klein gehalten werden [20]. Unter der Annahme, dass die elektrischen Felder der beiden

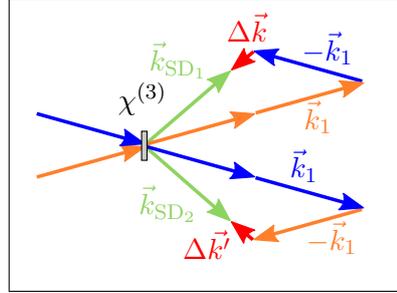


Abbildung 2.1.: Wellenvektordiagramm eines SD-Prozesses. Zwei sich unter einem kleinen Winkel kreuzende Strahlen erzeugen durch Vierwellenmischung zwei neue gebeugte Strahlen.

erzeugenden Impulse durch ein Produkt einer sich langsam ändernde Einhüllenden $\tilde{\mathcal{E}}$ sowie einem schnell in der Zeit und mit dem Ort oszillierenden Faktor ausgedrückt werden können, $\vec{E}(t) = \frac{1}{2}(\tilde{\mathcal{E}}e^{i(\omega_0 t + \vec{k}\vec{r})} + \text{c.c.})$, ergibt sich die Polarisation \vec{P} welche die beiden gebeugten Strahlen erzeugt zu

$$\vec{P}_{SD_1} = \frac{3}{8}\epsilon_0\chi^{(3)}\tilde{\mathcal{E}}_1\tilde{\mathcal{E}}_2^*e^{i((2\omega_1-\omega_2)t-(2\vec{k}_1-\vec{k}_2)\vec{r})} + \text{c.c.} \quad (2.4)$$

und

$$\vec{P}_{SD_2} = \frac{3}{8}\epsilon_0\chi^{(3)}\tilde{\mathcal{E}}_2\tilde{\mathcal{E}}_1^*e^{i((2\omega_2-\omega_1)t-(2\vec{k}_2-\vec{k}_1)\vec{r})} + \text{c.c.} \quad (2.5)$$

In (2.4) und (2.5) beschreiben $\omega_{1,2}$ die Trägerfrequenzen und $\vec{k}_{1,2}$ die Wellenvektoren der beiden erzeugenden Strahlen. Wird das Spektrum einer der beiden erzeugten Strahlen in Abhängigkeit von der Verzögerung der beiden erzeugenden Impulse gemessen, kann der zu charakterisierende Impuls mit Hilfe des FROG-Algorithmus rekonstruiert werden [21].

2.1.2. Zeitliche Charakterisierung von VUV-Impulsen

Obwohl die zeitliche Charakterisierung von ultrakurzen Impulsen im VUV-Spektralbereich mit Hilfe eines SD-FROG technisch möglich wäre wurde diese Methode nicht umgesetzt. Hauptgrund hierfür ist, dass die in dem nicht-phasenangepassten $\chi^{(3)}$ -Prozess erzeugten SD-Signale extrem geringe Impulsenergie aufweisen würden. Eine spektral aufgelöste Detektion wäre somit technisch äußerst aufwendig.

Da auf Grund der Wellenlänge der VUV-Impulse weder ein Summenfrequenzprozess

noch ein Differenzfrequenzprozess in einem kommerziell verfügbaren Kristall phasenangepasst möglich ist, wurde eine Kreuzkorrelation durch nicht-resonante Multiphotonenionisation eines Gases gemessen. Weder durch Einfarben- noch durch Mehrfarbenganregung dürfen im verwendeten Gas elektronische Zustände besetzt werden. Deshalb wurden die Edelgase Xenon und Krypton verwendet. Auf Grund der Ionisationspotentiale von 12,13 eV (Xenon) und 14,00 eV (Krypton) wurden je nach VUV-Wellenlänge und verwendetem Gas ein VUV-Photon und mehrere IR-Photonen zur Ionisation benötigt.

Experimentell wurde ein Teil der IR-Impulse ($\lambda \sim 800$ nm) eines Ti:Saphir Verstärkers mit Hilfe eines Strahlteilers ($\mathcal{R} \sim 4\%$) abgetrennt und in ein Flugzeitmassenspektrometer (time of flight spectrometer – TOF) fokussiert. In diesem wurden sie kollinear mit den zu charakterisierenden, fokussierten VUV-Impulsen räumlich überlagert. Ein in der Wechselwirkungszone vorhandenes Edelgas ($p < 5 \cdot 10^{-4}$ mbar) wurde durch die beiden fokussierten Strahlen nicht-resonant ionisiert und die erzeugten positiven Ionen anschließend durch ein elektrisches Feld auf eine Mikrokugelplatte (Micro Sphere Plate – MSP) beschleunigt und detektiert. Durch das Auftragen des über die Flugzeit integrierten Ionensignals S_I als Funktion Verzögerungszeit t kann die Kreuzkorrelationsdauer τ_{XC} bestimmt werden. Diese hängt hierbei von der Impulsform $I_{VUV, IR}(t)$ und Impulsdauer $\tau_{VUV, IR}$ des VUV- und IR-Impulses sowie der Anzahl n der zur Ionisation benötigten IR-Photonen ab. Wird die zeitliche Impulsform der IR- und VUV-Impulse durch eine Gaußfunktion mit der $1/e$ Breite τ genähert, $I(t) = A \cdot e^{-t^2/2\tau^2}$, ergibt sich für das Kreuzkorrelationssignal

$$S_I(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{VUV}(t') \cdot I_{IR}^n(t' - t) dt' \quad (2.6)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} A_{VUV} e^{-\frac{t'^2}{\tau_{VUV}^2}} \cdot A_{IR}^n e^{-\frac{n(t'-t)^2}{\tau_{IR}^2}} dt' . \quad (2.7)$$

Aus der Integration von (2.7) folgt wiederum eine Gaußfunktion mit der $1/e$ Breite τ_{XC} . Der Zusammenhang der Breiten τ_{IR} , τ_{VUV} und τ_{XC} ergibt sich zu

$$\tau_{VUV} = \sqrt{\tau_{XC}^2 - \frac{1}{n} \cdot \tau_{IR}^2} \quad (2.8)$$

Anzumerken ist hierbei das Gleichung (2.8) ihre Gültigkeit behält wenn Halbwertsbreiten $\tau_{0,5}$ verwendet werden.

2.2. Messung der Impulsenergie von VUV-Impulsen

Die in dieser Arbeit erzeugten VUV-Impulse wurden auch hinsichtlich ihrer Impulsenergie charakterisiert. Dazu kamen folgende Geräte zum Einsatz:

- eine kalibrierte Photodiode „Opto Diode Corp. AXUV100G“,
- ein thermoelektrischer Sensor „Ophir 3A-P“,

- und ein VUV-Energiemessgerät „Star Tech Instruments QF-16C“

Hierbei wurde die Photodiode auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit für Impulse mit Energien < 1 nJ verwendet. Die Impulsenergie von intensiveren Impulsen wurde mit Hilfe des speziellen VUV-Messgeräts gemessen. Der thermoelektrische Sensor wurde zur Kalibrierung des Energiemessgeräts verwendet. Er basiert auf thermoelektrischen Elementen welche zwischen zwei Ringen angebracht sind. Wird der Sensor in den Strahlengang des Laser gebracht erhitzt sich der innere Ring. Der hierdurch entstehende Temperaturgradient wird durch die thermoelektrischen Elemente in ein Spannungssignal umgewandelt und anschließend ausgewertet. Auf Grund dieses Messprinzips ist dieser Sensor nahezu unempfindlich gegenüber einer Änderung der Wellenlänge wodurch die angegebene Kalibrierung des Messkopfs für alle erzeugten VUV-Wellenlängen genutzt werden kann. Der Nachteil des thermoelektrischen Sensors ist, dass er für Streulicht der erzeugenden, langwelligeren Impulse empfindlich ist. Dies macht es notwendig den Sensor hinreichend gut abzuschatten und die VUV-Impulse von den UV- und IR-Impulsen zu separieren.

Hier liegt der Vorteil des speziellen VUV-Energiemessgeräts. In diesem regt der zu messende Impuls ein Medium (nicht genauer bekannt) zur Fluoreszenz an. Das hierbei erzeugte Licht ($\lambda \sim 805$ nm) wird durch eine Photodiode detektiert. Auf Grund der Fluoreszenzlebensdauer von einigen $10 \mu\text{s}$ wird ein zeitabhängiges Signal an einem Oszilloskop gemessen. Die VUV-Impulsenergie ist hierbei proportional zu der maximal gemessenen Spannung. Der Messkopf wurde von Star Tech Instruments bei 157 nm kalibriert und ein Umrechnungsfaktor von $1,2$ nJ/mV ermittelt. Diese Umrechnung wurde für die in Kapitel 4 erzeugten Impulse zwischen 147 nm und 151 nm verwendet. Für die in Kapitel 5 erzeugten 133 nm-Impulse wurde mit Hilfe des thermoelektrischen Sensors ein Umrechnungsfaktor von $10,8$ nJ/mV bestimmt. Die Abweichung zwischen den beiden Kalibrierungen erscheint ungewöhnlich hoch. Da zum Zeitpunkt des in Kapitel 4 beschriebenen Experiments der thermoelektrische Messkopf noch nicht zur Verfügung stand, konnte die Kalibrierung bei ~ 160 nm nicht überprüft werden. Für zukünftige Experimente sollte diese jedoch getan werden um einen systematischen Fehler bei der Energiemessung auszuschließen. Da die UV-Impulse (266 nm und 400 nm) keine Fluoreszenz anregen, ist das Energiemessgerät gegenüber diesen Wellenlängen blind wodurch hintergrundfreie Messungen durchgeführt werden können.

Bei der Messung der Impulsenergie mit Hilfe der Photodiode wird diese über einen Verstärker an ein Oszilloskop angeschlossen. Aus der gemessenen zeitabhängigen Spannung $U(t)$ kann die Impulsenergie der VUV-Impulse berechnet werden. Hierfür muss die Quanteneffizienz QE (Verhältnis der Anzahl der erzeugten Elektronen N_e zur Anzahl der eingestrahnten Photonen N_ν) der Diode, die Verstärkung γ des zwischengeschalteten Verstärkers sowie der Gesamtwiderstand $R = 1000\Omega$ bekannt sein. Aus der

Fläche A unter der gemessenen Kurve ergibt sich nach

$$\mathcal{E} = h\nu \cdot N_\nu = h\nu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U(t)}{R \cdot e \cdot QE \cdot \gamma} dt \quad (2.9)$$

$$= \frac{h\nu \cdot A}{\gamma \cdot e \cdot QE \cdot R} \quad (2.10)$$

die Energie des gemessenen VUV-Impulses. Abbildung 2.2 zeigt die Quanteneffizienz der AXUV100G Diode als Funktion der Wellenlänge [22]. Hierbei fällt auf, dass für

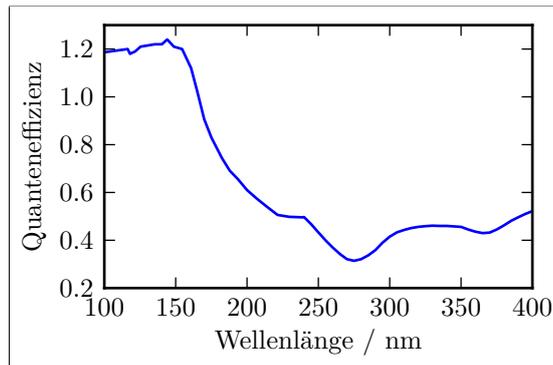


Abbildung 2.2.: Quanteneffizienz der AXUV100G Photodiode

kurze Wellenlängen mehr als ein Elektron pro Photon erzeugt wird ($QE > 1$). Ursächlich hierfür können sekundäre Streuprozesse des ausgelösten Elektrons sein. Für kleine Wellenlängen / Photonenenergien kann dessen Energie ausreichen um weitere Elektronen durch inelastische Stöße herauszulösen.

2.3. Erzeugung der dritten Harmonischen des Ti:Saphir

Die dritte Harmonische des Ti:Saphir ($\lambda \sim 266$ nm) kann mit Hilfe von zwei nichtlinearen Kristallen effizient erzeugt werden. Hierbei wird in einem ersten Kristall durch phasenangepasste Frequenzverdopplung die zweite Harmonische (second harmonic – SH) erzeugt. Für die folgende Diskussion der Phasenanpassung sei erwähnt, dass die SHG ein Spezialfall der Dreiwellenmischung ist, bei der die beiden erzeugenden Strahlen identisch sind.

Die Phasenanpassung von SH und FF (identische Brechungsindizes $n(\text{FF}) = n(\text{SH})$) kann für die hier beschriebenen Wellenlängen mit Hilfe von doppelbrechenden uniaxialen Kristallen realisiert werden. Diese werden benötigt, da im Allgemeinen der Brechungsindex von kurzwelligem Licht größer als der von langwelligem Licht ist (sog. normale Dispersion). Doppelbrechende Kristalle zeichnen sich durch ein von der Polarisationsrichtung des Lichts abhängigen Brechungsindex aus. Während senkrecht zur optischen Achse polarisiertes Licht für alle Einfallswinkel den gleichen Brechungsindex n_o aufweist (ordentlicher Strahl) ist dieser für Licht welches in einer anderen Orientierung schwingt vom Einfallswinkel abhängig. Gibt es nur eine optische Achse kann

$n(\theta)$ durch das Indexellipsoid

$$\frac{1}{n^2(\theta)} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} \quad (2.11)$$

berechnet werden. In Gleichung (2.11) beschreibt θ den Winkel zwischen dem k-Vektor des einfallenden Strahls und der optischen Achse des Kristalls sowie $n_{o,e}$ die Brechungsindizes eines ordentlichen und außerordentlichen Strahls in der Ebene normal zur optischen Achse. Man unterscheidet positive und negative uniaxiale Kristalle. Während bei negativ uniaxialen Kristallen n_o größer n_e ist, gilt bei positiv uniaxialen Kristallen $n_o < n_e$. Abbildung 2.3 zeigt, dass bei geeigneter Wahl des Winkels θ Phasenanpassung

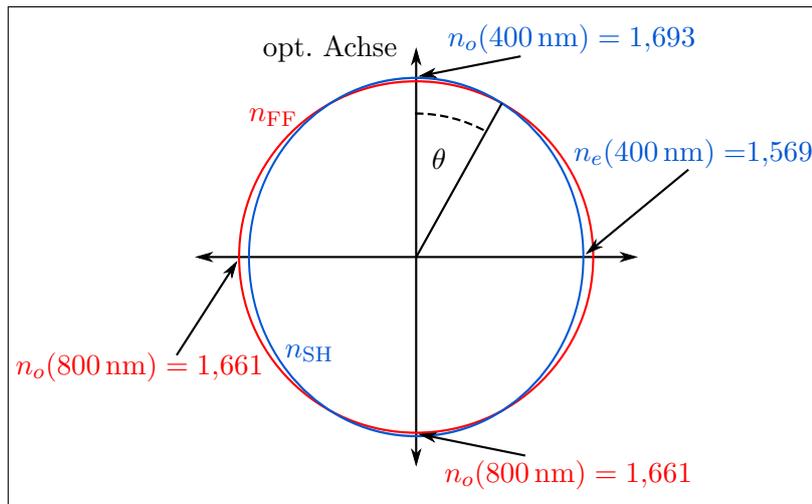


Abbildung 2.3.: Indexellipsoid einer Typ-I phasenangepassten SHG der FF des Ti:Saphir in BBO. Es sind die Brechungsindizes eines ordentlichen FF Strahls (roter Kreis) und eines außerordentlichen SH Strahls (blaue Ellipse) dargestellt. Bei einem Winkel $\theta = 29^\circ$ ergeben sich identische Brechungsindizes der beiden Strahlen.

des SHG Prozesses für unterschiedlich polarisierte Wellen erreicht werden kann. Man unterscheidet hierbei zwischen Typ-I und Typ-II Phasenanpassung. Für die allgemeine Dreiwellenmischung sind Typ-I und Typ-II Phasenanpassung wie folgt definiert. Bei Typ-I haben die beiden langwelligen Strahlen gleiche Polarisation während der kurzwellige Strahl zu ihnen senkrecht polarisiert ist. Für die SHG in einem negativ uniaxialen Kristall folgt damit, dass zwei ordentliche Strahlen einen außerordentlichen Strahl erzeugen (oftmals als $oo - e$ abgekürzt). Bei Typ-II Phasenanpassung sind die beiden langwelligen Strahlen zueinander senkrecht polarisiert. Hieraus folgt für das Beispiel der SHG in einem negativ uniaxialen Kristall, dass ein ordentlicher und ein außerordentlicher Strahl einen neuen außerordentlichen Strahl ($eo - e$) erzeugen. Für die in dieser Arbeit verwendeten β -Bariumborat (β -BaB₂O₄ - BBO) Kristalle ergibt sich für die Verdopplung von FF-Impulsen mit einer Wellenlänge von 800 nm in einem Typ-I Kristall ein Winkel von $\theta = 29^\circ$.

Die Intensität der so erzeugten SH kann unter Kleinsignalnäherung (Intensität der

FF bleibt konstant) durch

$$I_{\text{SH}} = \frac{512\pi^2 d_{\text{eff}}^2 I_{\text{FF}}^2}{n_{\text{FF}}^2 n_{\text{SH}} \lambda_{\text{SH}}^3 c} L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (2.12)$$

beschrieben werden [23]. Aus Gleichung (2.12) wird deutlich, dass im Fall perfekter Phasenanpassung ($\Delta k = 2k_{\text{FF}} - k_{\text{SH}} = 0$) diese quadratisch mit der Intensität der Fundamentalen I_{FF} , der Länge L des Kristalls und der effektiven Nichtlinearität d_{eff} steigt. n_{FF} und n_{SH} beschreiben in Gleichung (2.12) die Brechungsindizes der FF und SH, λ_{SH} die Wellenlänge der SH. Die effektive Nichtlinearität berechnet sich für die SHG in BBO unter Typ-I Phasenanpassung durch

$$d_{\text{eff}} = d_{22} \cos(\theta) \sin(3\phi) - d_{31} \sin(\theta) \quad (2.13)$$

und ist mit dem Suszeptibilitätstensor $\chi^{(2)}$ verknüpft. d_{22} und d_{31} sind hierbei proportional zu den Einträgen d_{222} und d_{311} von $\chi^{(2)}$,

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (2.14)$$

Der Winkel ϕ beschreibt die Lage des k-Vektors des einfallenden Strahls in der Ebene normal zur optischen Achse des Kristalls und beträgt für einen Typ-I Kristall 30° . Der Winkel θ entspricht dem oben diskutierten Winkel zwischen k-Vektor und optischer Achse, mit dem Phasenanpassung zwischen dem ordentlichen FF Strahl und dem außerordentlichen SH Strahl erzeugt werden kann.

Da für die hier betrachteten Wellenlängen BBO eine normale Dispersion aufweist, ist die Gruppengeschwindigkeit der SH v_g^{SH} kleiner als die der FF v_g^{FF} . Dies führt zu einer zeitlichen Verzögerung der SH relativ zur FF innerhalb des nichtlinearen Kristalls. Ist diese Verzögerung vergleichbar oder größer als die Impulsdauer der FF Impulse, wird eine zeitliche Streckung der SH Impulse beobachtet. Mit Hilfe von Gleichung (2.15) kann die kritische Kristalldicke d_D berechnet werden, bei der die Gruppengeschwindigkeitsverzögerung zwischen FF und SH der Impulsdauer der FF entspricht.

$$d_D = \frac{\tau_{\text{FF}}}{\left| \frac{1}{v_g^{\text{SH}}} - \frac{1}{v_g^{\text{FF}}} \right|} \quad (2.15)$$

Für Kristalle mit $d \ll d_D$ kann die Auswirkung der Gruppengeschwindigkeitsfehlpassung auf die Impulsdauer der SH vernachlässigt werden kann. Für die in Kapitel 3 - 6 genutzten FF Impulse mit Impulsdauern von ~ 40 fs errechnet man eine kritische Kristalldicke von $\sim 200 \mu\text{m}$.

Die im ersten BBO Kristall erzeugten Impulse mit Wellenlängen um 400 nm werden anschließend in einem weiteren BBO Kristall mit der FF überlagert. Hierbei wird durch einen SFG Prozess die dritte Harmonische (third harmonic -TH) erzeugt. Auf Grund der höheren effektiven Nichtlinearität d_{eff} einer Typ-I Wechselwirkung gegenüber einer Typ-II Wechselwirkung (1,54 pm/V gegenüber 0,76 pm/V [24]) wird für die SFG wiederum Typ-I realisiert. Um dies zu ermöglichen, wird zwischen den beiden

BBO Kristallen eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte zur Drehung der Polarisation der SH um 90° relativ zu FF eingefügt. Die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der FF und SH werden mittels einer Calcitplatte kompensiert, welche ebenfalls zwischen den beiden BBO Kristallen in den Strahlengang eingebracht wird. Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen THG-Stufe. Der Winkel θ kann wiederum aus dem Indexellipsoi-

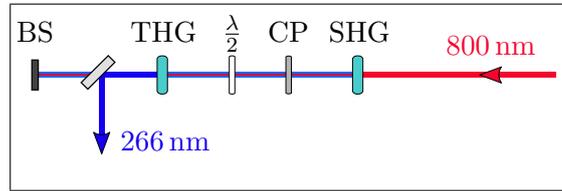


Abbildung 2.4.: Prinzipieller Aufbau einer THG-Stufe zur Erzeugung der TH mit Hilfe zweier Typ-I BBO Kristalle. SHG: BBO Kristall ($\theta = 29^\circ$), CP: Calcitplatte, $\frac{\lambda}{2}$: $\frac{\lambda}{2}$ -Platte, THG: BBO-Kristall ($\theta = 44^\circ$) und BS: Strahlblockierer

den (2.11) unter Beachtung der Phasenanpassungsbedingung

$$n_e(3\omega) = \frac{1}{2} [n_o(\omega) + 2n_o(2\omega)] \quad (2.16)$$

berechnet werden und ergibt sich für einen Typ-I BBO Kristall zu 44° .

Für die Intensität der TH kann analog zu Gleichung (2.12) ein Ausdruck gefunden werden, bei dem I_{FF}^2 durch $I_{FF}I_{SH}$ und n_{FF}^2 durch $n_{FF}n_{SH}$ ersetzt wird. Obige Überlegungen zur maximalen Kristalldicke bei der die TH auf Grund der Gruppengeschwindigkeitsfehlpassung nicht wesentlich verlängert wird bleibt ebenfalls gültig. Man errechnet eine maximale Kristalldicke von $55 \mu\text{m}$.

2.4. Selbstphasenmodulation

Propagieren ultrakurze Impulse hoher Impulsenergien durch ein Medium, kann die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex n nicht mehr vernachlässigt werden. Der effektive Brechungsindex $n(I)$ ergibt aus der Intensität des Laserimpulses $I(t)$ sowie dem linearen und nichtlinearen Brechungsindizes n_0 und n_2 entsprechend

$$n(I) = n_0 + n_2 I(t). \quad (2.17)$$

Da sowohl n_0 als auch n_2 für die hier betrachteten Materialien und Wellenlängen positiv sind, steigt der Brechungsindex mit wachsender Intensität und ist von der Zeit und dem Ort abhängig. Der nichtlineare Brechungsindex kann wiederum durch den Suszeptibilitätstensor $\chi^{(3)}$, die Vakuumlichtgeschwindigkeit c sowie der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 ausgedrückt werden.

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)}{\epsilon_0 c n_0^2} \quad (2.18)$$

Die Änderung des Brechungsindex über das Strahlprofil führt zu einer Fokussierung des Laserstrahls. Dieser Effekt wird als Selbstfokussierung bezeichnet. Die Änderung auf Grund des zeitlichen Intensitätsprofils führt zu einer Änderung der Phase des Laserimpulses und wird als Selbstphasenmodulation (self-phase modulation – SPM) bezeichnet. Die damit einhergehende spektrale Verbreiterung des Laserimpulses wurde bereits in den 60iger Jahren bei der Fokussierung von Laserimpulsen eines gepulsten Rubinlasers in CS_2 beobachtet und als Folge der Phasenänderung des Impulses identifiziert [25].

Um die Auswirkung der SPM auf die momentane Phase des Impulses zu untersuchen, werden Real- und Imaginärteil der Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial z} E(z,t) = -i \frac{1}{2} \epsilon_0 c k_0 n_2 |E(z,t)|^2 E(z,t) \quad (2.19)$$

getrennt [26]. Gleichung (2.19) beschreibt die Ausbreitung eines Impulses mit der Wellenzahl k_0 unter Beachtung des nichtlinearen Brechungsindex im Koordinatensystem des Impulses, welches sich mit der Gruppengeschwindigkeit v_g bewegt ($t = t' - z/v_g$). Unter der Annahme, dass das elektrische Feld des Impulses durch ein Produkt aus einer reellen Amplitude und einem Phasenterm dargestellt werden kann ($E(z,t) = |\tilde{\mathcal{E}}(z,t)| e^{i\phi(z,t)}$) folgt

$$\frac{\partial}{\partial z} |\tilde{\mathcal{E}}(z,t)| - i |\tilde{\mathcal{E}}(z,t)| \frac{\partial}{\partial z} \phi(z,t) = -i \frac{1}{2} \epsilon_0 c k_0 n_2 |\tilde{\mathcal{E}}(z,t)|^3. \quad (2.20)$$

Aus dem Realteil von Gleichung (2.20) folgt, dass die Amplitude des elektrischen Feldes durch die SPM nicht beeinflusst wird. Integration des Imaginärteils ergibt die Phase nach einer zurückgelegten Wegstrecke z .

$$\phi(z,t) = \phi(0,t) - \frac{1}{2} \epsilon_0 c k_0 n_2 z |\tilde{\mathcal{E}}(z,t)|^2 \stackrel{!}{=} \phi_0 + \Delta\phi \quad (2.21)$$

Die durch die SPM induzierte Änderung der Phase $\Delta\phi$ ist demnach proportional zu der Intensität des Impulses.

Die zeitabhängige Änderung der Phase hat eine dynamische Änderung der instantanen Frequenz des Impulses zur Folge.

$$\omega(z,t) = \omega_0 + \Delta\omega(z,t) = \omega_0 + \frac{\partial \Delta\phi}{\partial t} \quad (2.22)$$

$$= \omega_0 - \frac{1}{2} \epsilon_0 c k_0 n_2 z \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\mathcal{E}}(z,t)|^2 = \omega_0 \left(1 - \frac{n_2 z}{c} \frac{\partial}{\partial t} I(t) \right) \quad (2.23)$$

Aus Gleichung (2.23) wird ersichtlich, dass an der Vorderflanke des Impulses ($\frac{\partial}{\partial t} I(t) > 0$) die Frequenzen blau verschoben werden, währenddessen an der Hinterflanke des Impulses ($|\tilde{\mathcal{E}}(z,t)|^2 > 0$) eine Rotverschiebung durch die SPM induziert wird. Ein ursprünglich bandbreitenlimitierter Impuls wird somit durch SPM spektral verbreitert. Die Stärke dieser Verbreiterung ist hierbei proportional zu der Intensität des Impulses.

2.5. zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird eine zu untersuchende Probe durch Absorption eines oder mehrerer Photonen ionisiert und die auf Grund des photoelektrischen Effekts erzeugten Elektronen detektiert. Aus der kinetischen Energie \mathcal{E}_{kin} dieser Photoelektronen kann unter Kenntnis der Anzahl und Energie der absorbierten Photonen die Bindungsenergie \mathcal{E}_b der besetzten Zustände über

$$\mathcal{E}_b = \sum_i n_i \cdot \hbar\omega_i - \mathcal{E}_{\text{kin}} \quad (2.24)$$

errechnet werden. Durch die Auswertung solch eines Photoelektronenspektrums (PES) ist es möglich die elektronische Struktur des untersuchten Stoffes zu bestimmen.

Werden zur Ionisation des Moleküls zwei kurze Impulse genutzt, kann die Dynamik der angeregten Zustände des Moleküls untersucht werden, man spricht von der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (time-resolved photoelectron spectroscopy – TRPES). Hierbei werden durch einen ersten Impuls (Pumpimpuls) elektronische Zustände des Moleküls angeregt und diese durch einen zweiten Impuls ionisiert. Durch die Variation der Verzögerung zwischen dem Pump- und Probeimpuls werden die Dynamiken der elektronisch angeregten Zustände in das Photoelektronenspektrum (PES) abgebildet. Neben der individuellen Dynamik einzelner Zustände (Dissoziation des Moleküls oder Zerfall des Zustandes) kann die Kopplung mehrerer Zustände aneinander untersucht werden. Letztere äußert sich zum Beispiel in einer Oszillation der Elektronenausbeute.

Obwohl die Photoelektronenspektroskopie ursprünglich zur Untersuchung von Dynamiken an Oberflächen von Festkörpern entwickelt wurde (Nobelpreis Physik 1981 Kai Siegbahn), ist die TRPES heute ebenfalls eine wichtige Methode um die Dynamiken von Atomen, Molekülen und Clustern in Gas- und Flüssigphase zu untersuchen [27, 28]. In Kapitel 6 wird sie zur Untersuchung angeregter Zustände des Stickstoffmonooxids verwendet werden.

2.5.1. Velocity map imaging

Werden sowohl die kinetische Energie als auch die Richtung der erzeugten Photoelektronen detektiert, kann zusätzlich zu der Bindungsenergie des Zustandes auch sein elektronischer Charakter bestimmt werden. Eine Methode, die Richtungsverteilung der Photoelektronen zu messen, ist das VMI [29, 30]. Der prinzipielle Aufbau eines VMI Spektrometers ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die zu messenden Moleküle expandieren aus einem Ventil in eine evakuierte Kammer. Nach einer Flugstrecke wird mit Hilfe eines Skimmers ein gerichteter Molekularstrahl erzeugt, der durch den sogenannten Repeller in die Wechselwirkungszone propagiert. In dieser werden die Moleküle durch den Pump- und Probeimpuls ionisiert, wobei Photoelektronen und Ionen erzeugt werden. Diese werden durch eine elektrostatische Linse, bestehend aus Repeller, Extraktor und Ground in Richtung eines Detektors beschleunigt. Der Abstand zwischen Repeller, Extraktor und Ground beträgt etwa ein Zentimeter. Extraktor und

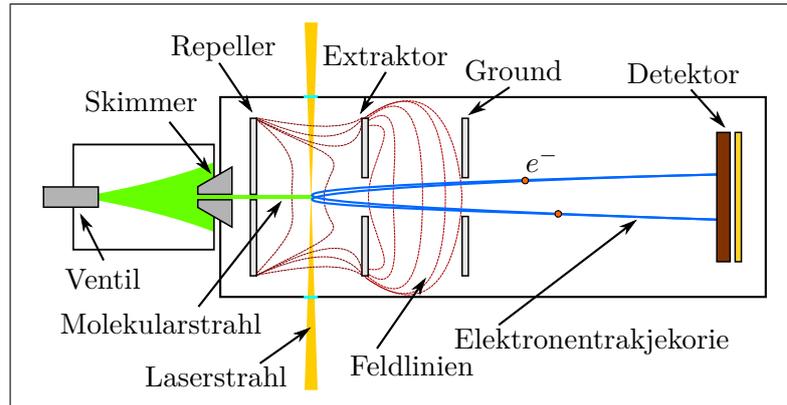


Abbildung 2.5.: Prinzipieller Aufbau eines VMI Spektrometers

Ground sind als dünne Scheiben mit einem zentralen Loch gefertigt, in denen die Trajektorien der Photoelektronen liegen. Durch den Verzicht von Gittern in Extraktor und Ground wird eine Beugung der Elektronentrajektorien vermieden [29]. Um die erzeugten Photoelektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen, liegt an Repeller und Extraktor eine negative Spannung an, wobei $U_R < U_E < 0$ gilt. Je nach benötigter Auflösung sind Ground und Detektor durch eine feldfreie Flugstrecke von wenigen 10 Zentimetern getrennt. Diese ermöglicht des Weiteren eine Massenselektion, wenn Ionen detektiert werden. Durch geeignete Wahl des Spannungsverhältnisses U_E/U_R können Photoelektronen mit gleichem Impuls unabhängig vom Ort ihrer Erzeugung auf den gleichen Punkt des Detektors abgebildet werden. Photoelektronen mit hoher Energie werden dabei auf dem Detektor bei größeren Radien detektiert. Der Detektor besteht aus einer Mikrokanalplatte (microchannel plate – MCP), welche die Photoelektronen vervielfacht, einem Phosphorschirm, welcher die Elektronen in ein visuelles Signal umwandelt und einer Kamera, die dieses Signal aufnimmt. Um die so aufgenommene zweidimensionale Projektion der Impulsverteilung der Photoelektronen auszuwerten, wird mit Hilfe einer Abel Inversion die dreidimensionale Impulsverteilung rekonstruiert [31].

2.5.2. Winkelverteilungen emittierter Photoelektronen

Die durch das VMI Spektrometer aufgenommene Winkelverteilung der Photoelektronen im Fall einer Zwei-Photonenionisation durch zwei parallel polarisierte Laserimpulse kann mathematisch durch

$$I(t, E_k, \theta) = \sigma(t, E_k) [1 + \beta_2(t, E_k) P_2(\cos \theta) + \beta_4(t, E_k) P_4(\cos \theta)] \quad (2.25)$$

ausgedrückt werden. Hierbei ist t die Verzögerung zwischen den beiden Impulsen, E_k die kinetische Energie der emittierten Elektronen, θ der Winkel zwischen dem Impuls des emittierten Elektrons und der Polarisationsrichtungen der Laserimpulse, $P_n(\cos \theta)$ Legendrepolynome n -ter Ordnung und β_n Anisotropieparameter. β_2 macht eine Aussage über den Emissionswinkel der Photoelektronen zur Polarisationsrichtung. Die drei

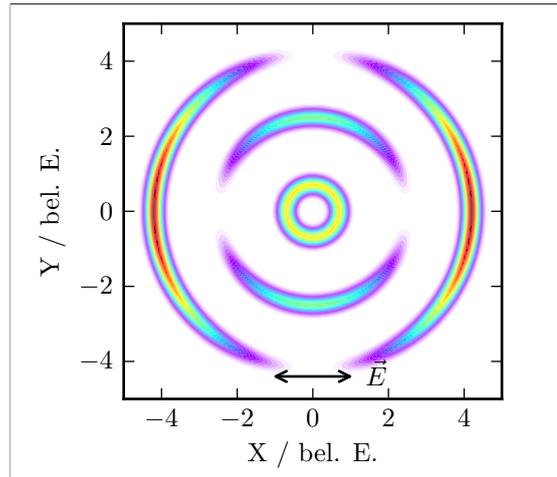


Abbildung 2.6.: Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen für $\beta_2 = 0, -1$ und 2 sowie $\beta_4 = 0$ (von Innen nach Außen). Die radiale Verteilung der Photoelektronen ist durch eine Normalverteilung genähert, die Polarisationsrichtung der Laserimpulse parallel zur x-Achse angenommen.

Grenzfälle $\beta_2 = -1$ (die Photoelektronen werden orthogonal zur Polarisationsrichtung emittiert), $\beta_2 = 2$ (die Emission erfolgt entlang der Polarisationsrichtung) und $\beta_2 = 0$ (isotrope Verteilung der Photoelektronen) sind in Abbildung 2.6a) dargestellt. β_4 wird an dieser Stelle nicht diskutiert, da dieser Parameter für die Interpretation der Experimente in Kapitel 6 keine Rolle spielt.

3. Erzeugung abstimmbarer VUV-Impulse durch Dreiwellenmischung in einem nichtcentrosymmetrischen optischen Kristall

Für die Erzeugung von kohärenter Strahlung im sichtbaren und infraroten Spektralbereich sind Mischprozesse in nichtlinearen Kristallen auf Grund ihrer hohen Konversionseffizienz besonders geeignet. Im einfachsten Fall wird hierzu die Frequenzverdopplung (second harmonic generation - SHG) angewendet mit der die oftmals im IR emittierenden Kurzpuls laser zu höheren Photonenenergien konvertiert werden können. So attraktiv die Erzeugung von fs-VUV-Impulsen in solch einem nichtlinearen Kristall mittels eines SHG Prozesses erscheint, ist deren praktische Realisierung immer noch ein großes Problem. Dies liegt insbesondere an den Bedingungen die der Kristall erfüllen muss, um effizient VUV-Licht zu erzeugen. Zum einen muss der Kristall transparent für die SH sein und darf keine Punktsymmetrie aufweisen, zum anderen muss der Kristall eine hinreichend hohe Doppelbrechung aufweisen, um identische Phasengeschwindigkeiten von Fundamentaler und zweiter Harmonischer zu ermöglichen. Beispielsweise sind die beiden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich weit verbreiteten nichtlinearen Kristalle BBO und Lithiumtriborat (LiB_3O_5 – LBO) nur bis 189 nm (BBO) und 155 nm (LBO) transparent und ein phasengepasster SHG-Prozess auf Grund der zu geringen Doppelbrechung im UV/VUV nur bis 205 nm (BBO) und 277 nm (LBO) möglich [24].

Da kommerziell keine Kristalle zur Verfügung stehen, die alle drei Bedingungen erfüllen, basieren die aktuell intensivsten VUV-Quellen auf nichtlinearen Prozessen höherer Ordnung. Genannt sei hier insbesondere die FWM in Gasen und Hohlfasern [32, 33, 34, 35]. Nachteil dieser Techniken ist, dass auf Grund der hohen nichtlinearen Ordnung ($\chi^{(3)}, \chi^{(4)}, \dots$) große Intensitäten der erzeugenden Impulse benötigt werden. Hierdurch stehen diese Methoden für cw-Licht oder lange Impulse nur bedingt zur Verfügung. Angemerkt werden muss hier, dass FWM von cw-Licht mit Hilfe von optischen Fasern im infraroten Spektralbereich realisiert werden kann [36].

Der nichtlineare Kristall $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) gilt seit 20 Jahren als vielversprechender Kristall um VUV-Impulse mittels SHG und SFG zu erzeugen, ist jedoch auf Grund großer Probleme im Herstellungsprozess immer noch nicht kommerziell verfügbar. Neben dem hohen nichtlinearen Koeffizient $d_{11} = 0,47 \text{ pm/V}$ (Quartz: $d_{11} = 0,30 \text{ pm/V}$, LBO: $d_{32} = 0,85 \text{ pm/V}$) weist KBBF eine sehr große Doppelbrechung auf. Diese ermöglicht eine Phasenanpassung der SHG bis zu 161,1 nm. Mit Hilfe von SFG konnte

153,4 nm Licht erzeugt werden, wobei die mittlere Leistung auf Grund der nahen Absorptionskante (147 nm) nur noch ~ 1 nW bei einer Repititionsrate von 33 MHz betrug [37, 38].

Ein weiterer Ansatz zur effizienten Erzeugung von VUV-Licht ist die sogenannte Quasi-Phasenanpassung (quasi-phase matching – QPM) des SHG-Prozesses [39]. Diese nutzt aus, dass die Richtung des Energieflusses zwischen FF und SH von dem Vorzeichen der Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen abhängt. Im Fall nicht-phasenangepasster SHG ändert sich dieses während der Propagation durch den Kristall periodisch, was die effiziente SH Erzeugung verhindert (grüne Kurve in Abbildung 3.1). Die Wegstrecke zwischen zwei Vorzeichenwechsel ist hierbei von den Brechungsindizes

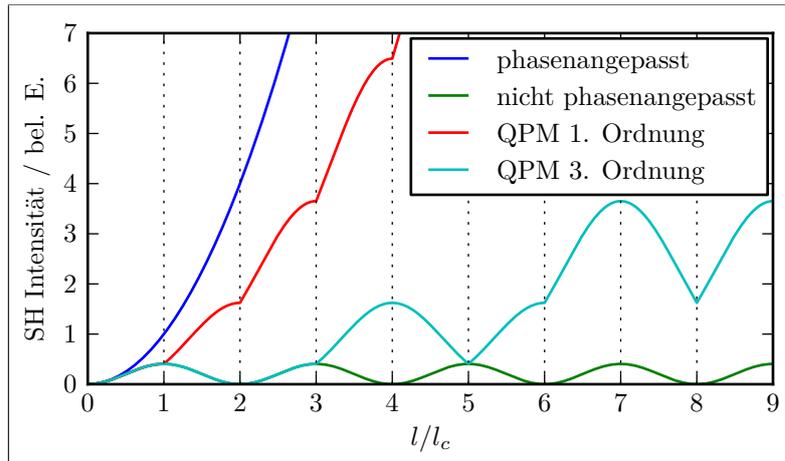


Abbildung 3.1.: Entwicklung der SH Intensität innerhalb eines nichtlinearen Kristalls. Im Fall perfekter Phasenanpassung steigt die SH Intensität quadratisch mit dem Weg. Bei keiner Phasenanpassung oszilliert die SH Intensität zwischen Null und einem maximalen Wert welcher nach $(2n-1)$ Kohärenzlängen erreicht wird. Bei der QPM wird das Vorzeichen der effektiven Nichtlinearität periodisch nach einer ungeraden Anzahl von Kohärenzlängen umgekehrt wodurch effizient eine SH Welle erzeugt wird.

n_{FF} und n_{SH} und der Wellenlänge λ_{FF} abhängig und wird durch die Kohärenzlänge

$$l_c = \frac{\lambda_{\text{FF}}}{4(n_{\text{SH}} - n_{\text{FF}})} \quad (3.1)$$

beschrieben. Bei der QPM wird die Phasendifferenz zwischen der FF und SH nach einer ungeraden Anzahl von Kohärenzlängen umgekehrt (Vorzeichen getauscht). Geschieht dies nach jeder Kohärenzlänge (1. Ordnung QPM) wechselt das Vorzeichen der Phasendifferenz während der Propagation durch den Kristall nicht mehr und die Rückumwandlung der SH wird verhindert. Wird die Phasendifferenz aller drei (fünf) Kohärenzlängen umgekehrt spricht man von einer QPM dritter (fünfter) Ordnung. Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich ergibt sich auch hierbei eine effiziente Umwandlung, welche jedoch geringer ausfällt als bei einer 1. Ordnung QPM. Höhere Ordnungen werden insbesondere dann genutzt, wenn Kristalle welche eine 1. Ordnung QPM unterstützen

technisch nicht gefertigt werden können, da die hierfür nötigen Strukturen zu klein sind. Eine Möglichkeit die Phasendifferenz umzukehren besteht darin, das Vorzeichen der effektiven Nichtlinearität d_{eff} (und damit $\chi^{(2)}$) zu ändern. Im einfachsten Fall kann dies realisiert werden, indem jeweils um 180° gedrehte, dünne Kristalle zu einem Stapel verbunden werden. Üblicher ist es jedoch Kristalle zu verwenden deren effektive Nichtlinearität durch äußere Einflüsse (elektrische Felder, mechanischer Druck, ...) beeinflusst werden kann.

Mittels QPM des SHG Prozesses konnte in SiO_2 VUV-Licht erzeugt werden. Die hierfür nötige Struktur im SiO_2 wurde durch äußeren mechanischen Druck (100–200 MPa) und hohen Temperaturen (350°C) erzeugt. Die hierdurch entstanden $9,6\ \mu\text{m}$ kleinen Strukturen ermöglichten die Erzeugung von 193 nm Licht mittels QPM SHG (in 5. Ordnung) [40]. Die Absorptionskante von SiO_2 beträgt 145 nm und begrenzt die VUV-Impuls Erzeugung. In dem ferroelektrischen Kristall MgBaF_4 konnten durch ein äußeres elektrisches Feld ebenfalls QPM-Strukturen erzeugt werden. Die Absorptionskante von MgBaF_4 liegt bei 126 nm was die Erzeugung von sehr kurzwelligem VUV-Licht ermöglicht. Bis jetzt konnten jedoch noch keine QPM-Strukturen gefertigt werden, welche fein genug sind um VUV-Impulse zu erzeugen ($\lambda_{\text{min}}^{\text{SH}} = 368\ \text{nm}$) [41]. Die Nichtlinearität beider Kristalle ist des Weiteren geringer als die des KBBF Kristalls.

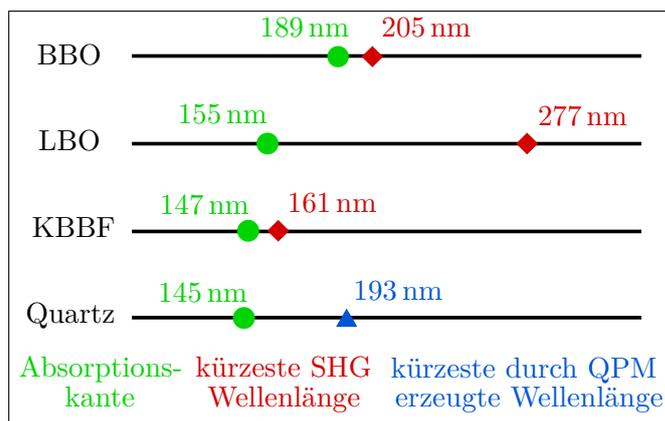


Abbildung 3.2.: Ausgewählte nichtlineare Kristalle, deren Absorptionskante sowie die kürzesten experimentell durch SHG erzeugte Wellenlängen [24, 38, 40].

In polykristallinen und polydomänen Materialien kann sogenannte zufällige Quasi-Phasenanpassung (random quasi-phase matching – RQPM) beobachtet werden. Hierbei alterniert das Vorzeichen von $\chi^{(2)}$ in zufällig großen Domänen des Kristalls was einen linearen Anstieg der SH-Energie während der Propagation durch den Kristall zu Folge hat. Die RQPM stellt somit eine Phasenanpassungsbedingung zwischen der QPM und vollständiger Phasenfehlanspassung dar und wurde ursprünglich in Kristallen beobachtet, welche im mittleren IR Verwendung finden [42]. Kristalle mit RQPM Strukturen können über ihren gesamten Transparenzbereich zur Frequenzkonversion genutzt werden. Dies macht die RQPM insbesondere für die VUV-Impulserzeugung interessant. Welche Möglichkeiten sich durch die RQPM des SHG-Prozesses im VUV-Spektralbereich ergeben, wird in den folgenden Kapiteln an Hand von Strontiumtetra-

borat aufgezeigt.

3.1. Strontiumtetraborat - SrB₄O₇

Strontiumtetraborat (SrB₄O₇ – SBO) ist der erste nicht-ferroelektrische Kristall bei dem die Ausbildung von zufällig dicken Domänen mit alternierenden Vorzeichen von $\chi^{(2)}$ beobachtet wurde. Diese entstehen während des Czochralski Wachstumsprozesses und bilden dünne Scheiben normal zur a-Kristallachse [43].

Sowohl die dielektrischen als auch die Kristallachsen stehen im orthorombischen SBO Kristall senkrecht zueinander. Durch Messungen im sichtbaren Spektralbereich konnten die dielektrischen Achsen x, y und z ($n_x < n_y < n_z$) den Kristallachsen a, b und c (Konvention für die zugehörigen Gitterkonstanten $c_0 < a_0 < b_0$) zugeordnet werden, wobei sich $abc = yxz$ ergibt [44]. Auf Grund der sehr kleinen Doppelbrechung ($\Delta n < 0,005$) ist ein phasenangepasster SHG oder SFG Prozess nicht möglich. Mittels nicht-phasesangepasster SHG konnten in einem monodomänen SBO Kristall sehr schwache 120 fs Impulse bei 125 nm erzeugt werden [45]. Weitere Messungen sagen eine Absorptionskante < 120 nm voraus [44, 46]. Dieser sehr tiefe Transparenzbereich sowie der ungewöhnlich große nichtlineare Koeffizient von $d_{33} = 3,5$ pm/V machen SBO zu einem aussichtsreichen Kristall um VUV-Impulse mittels RQPM SHG zu erzeugen. Um den außerordentlichen hohen Wert des nichtlinearen Koeffizienten zu verdeutlichen sei erwähnt, dass normalerweise eine größere Bandkante zu kleinerer Nichtlinearität führt [47]. Am ehesten kann daher SBO mit MgBaF₄ verglichen werden, welches bis 126 nm transparent ist. Der größte nichtlineare Koeffizient $d_{32} = 0,033$ pm/V von MgBaF₄ ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als d_{33} von SBO [24].

In einem ersten Experiment von Aleksandrovsky et al. an einem multidomänen SBO Kristall konnte die FH eines Ti:Saphir Oszillators (187,5–215 nm) mittels SHG erzeugt werden. Die höchste Umwandlungsrate (10^{-5}) wurde bei 200 nm gemessen, wobei die mittlere Leistung 1 μ W (bei 82 MHz) betrug. Durch die RQPM stieg die SHG-Effizienz um einen Faktor 320 im Vergleich zu nicht-phasesangepasster SHG [48].

Für das nun vorgestellte Experiment standen zwei SBO Kristalle zur Verfügung. Ein polydomäner SBO (Kristall 1), der RQPM ermöglicht, und ein monodomäner Referenzkristall (Kristall 2). Die Struktur von Kristall 1 mit den Abmessungen $(0,93 \times 6,4 \times 5,6)$ mm³ (a \times b \times c) ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Schichtdicken variieren hierbei zwischen 0,11 μ m und 9,58 μ m und wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops nach Ätzen der Oberfläche in der Arbeitsgruppe von Aleksandrovsky in Krasnojarsk (Russland) aufgenommen. Diese Messung beruhen darauf, dass SBO in positiver und negativer Richtung der c Kristallachse unterschiedliche Ätzeigenschaften aufweist wodurch. Hierdurch entsteht ein Höhenprofil während des Ätzens welches mit Hilfe des Lichtmikroskops vermessen werden kann [49]. Kristall 2 wurde in der bc-Ebene geschnitten (a-Schnitt), hat die Abmessungen $(0,42 \times 6,5 \times 7,9)$ mm³ (a \times b \times c) und erlaubt auf Grund der Monodomänität kein RQPM.

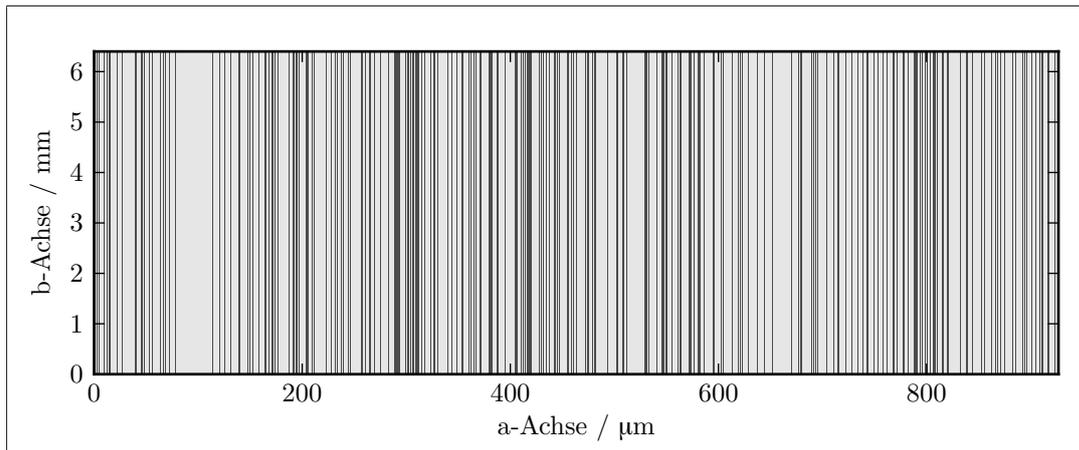


Abbildung 3.3.: Mit Hilfe eines Lichtmikroskops gemessene Domänenstruktur des polydomänen SBO Kristalls.

3.2. Experimenteller Aufbau

Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau, mit dem die Untersuchungen zur Wellenlängenabstimmbarkeit, Umwandlungseffizienz, der Energieabhängigkeit der RQPM SHG sowie die Messung des Brechungsindex durchgeführt wurden. Die UV-Fundamentpulse zwischen 240 nm und 345 nm wurden entweder mit Hilfe eines kommerziellen optisch parametrischen Verstärkers (optical parametric amplifier – OPA) oder mit der in Kapitel 2.3 beschriebenen THG-Stufe ($2 \times 0,2$ mm) erzeugt. Die maximal erzeugte Impulsenergie betrug $> 100 \mu\text{J}$ und konnte durch Drehung der $\frac{\lambda}{2}$ -Platte variiert werden. Der OPA wurde mit 1 mJ Impulsen eines Ti:Saphir Verstärkers (1 kHz, 40 fs, um 795 nm) gepumpt. Die hier erzeugten Infrarotimpulse (Signalwelle) wurden in einem ersten Schritt innerhalb des kommerziellen OPAs frequenzverdoppelt, wodurch das Gerät Impulse im sichtbaren Spektralbereich emittierte. Diese Impulse wurden anschließend in einem 0,2 mm dicken Typ-I BBO Kristall (Wellenlängen abhängig $\vartheta = 44^\circ$ oder $\vartheta = 65^\circ$) in den UV-Spektralbereich konvertiert, wobei die Impulsenergie (der resultierenden UV-Impulse) abhängig von der Wellenlänge zwischen $0,2 \mu\text{J}$ und $4,7 \mu\text{J}$ betrug. Die Impulsdauer der UV-Impulse betrug über den gesamten, verfügbaren Spektralbereich etwa 70 fs.

Die UV-Impulse wurden mit Hilfe mehrere dielektrischer Spiegel separiert und in eine evakuierte Kammer ($p < 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) auf die SBO Kristalle gelenkt. Die hier erzeugten VUV-Impulse wurden anschließend mit Hilfe der Photodiode („Opto Diode Corp. AXUV100G“ Diode + „PA-100“ Verstärker), eines Photomultipliers („ET-Enterprise PMT 9423“) und eines VUV-Spektrometers („McPherson 0,2 m Monochromator Model 234/302“, 1200 Linien/mm + „Andor D0420-BN-995“ CCD-Kamera) charakterisiert.

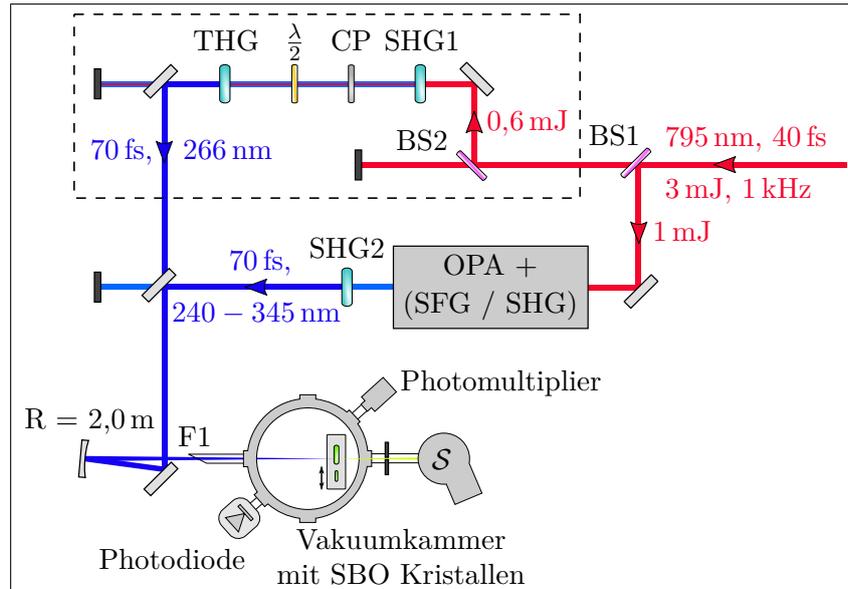


Abbildung 3.4.: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung der SHG mittels RQPM in SBO. BS1-2: Strahlteiler, SHG1: 0,2 mm, Typ-I BBO-Kristall ($\vartheta = 29^\circ$) zur Frequenzverdopplung, CP: Calcitplatte um Gruppengeschwindigkeit von SH und FF zu kompensieren, $\frac{\lambda}{2}$: $\frac{\lambda}{2}$ -Platte zur Polarisationsdrehung von FF um 90° , THG: 0,2 mm Typ-I BBO-Kristall ($\vartheta = 44^\circ$) um TH mittels SFG zu erzeugen, SHG2: 0,2 mm dicker Typ-I BBO-Kristall ($\vartheta = 44^\circ$ oder $\vartheta = 65^\circ$), F1: 0,2 mm dickes CaF_2 Brewster-Fenster, S: VUV-Spektrometer

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Transmission und Brechungsindex

Um zu überprüfen, ob eine Detektion der erzeugten SH möglich ist, wurde vor den eigentlichen Untersuchungen der RQPM SHG das VUV-Transmissionsvermögen der vorliegenden SBO Kristalle untersucht. Das Transmissionsvermögen des polydomänen SBO Kristalls wurde durch Messungen der Energie von ~ 160 nm-VUV-Impulsen mittels eines „Star Tech Instruments QF-16C“ Leistungsmessgeräts durchgeführt. Hierfür wurden VUV-Impulse (fünfte Harmonische) durch nicht-kollineare FWM von 266 nm-Impulsen und 795 nm-Impulsen erzeugt [32] und deren Energie mit und ohne SBO Kristall im VUV-Strahlengang gemessen. Die Polarisation der VUV-Impulse war hierbei parallel zur c -Achse des Kristalls. Das Transmissionsvermögen des monodomänen SBO Kristalls wurde nach dem gleichen Prinzip bestimmt, wobei die VUV-Impulse mit Hilfe des polydomänen SBO Kristalls erzeugt wurden und die Energie der VUV-Impulse mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 genannten Photomultipliers gemessen wurde. Die Transmission der beiden Kristalle wurde zu 45% (polydomänen Kristall) und 63% (monodomänen Kristall) bestimmt. Unter Beachtung der Kristalldicken ergeben sich hieraus die Absorptionskoeffizienten von $0,73 \text{ mm}^{-1}$ (polydomän) und $0,70 \text{ mm}^{-1}$ (monodomän), wobei die Reflexionsverluste mit 11% angenommen wurden. Später wird

gezeigt werden, dass der Brechungsindex von SBO bei 160 nm $\sim 1,985$ beträgt. Womit obige Reflexionsverluste nach

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3.2)$$

berechnet werden können.

Der Brechungsindex von SBO ist bisher nur bis 212,9 nm bekannt [44]. Da die im Folgenden erzeugten Impulse deutlich kürzere Wellenlängen aufweisen, wurden Messungen durchgeführt, um den Brechungsindex von SBO im VUV zu bestimmen. Üblicherweise wird dieser nach dem Prinzip der minimalen Ablenkung von Prismen bestimmt und durch Messungen der phasenangepassten SHG verfeinert. Während die Messung an Prismen im VUV-Spektralbereich sehr schwierig ist, ist ein phasenangepasster SHG Prozess unmöglich. Eine weitere Methode zur Bestimmung des Brechungsindex beruht auf der Messung der Intensität der in einem nicht-phasenangepassten SHG-Prozess erzeugten SH. Deren Intensität variiert mit der Dicke des Kristalls zwischen Null und einem Maximalwert (grüne Kurve Abbildung 3.1). Durch Drehung des Kristalls kann die Kristalldicke beeinflusst und so eine materialspezifische Abhängigkeit zwischen I_{SH} und dem Winkel aufgenommen werden, welche als „Maker-Terhune“ Oszillationen bezeichnet werden [50]. Die Ursache der Intensitätsänderung der SH wird aus Abbildung 3.1 deutlich. Durch die Änderung der Kristalldicke ergeben sich unterschiedliche Verhältnisse der Dicke zur Kohärenzlänge wodurch die SH an der Rückseite des Kristalls unterschiedlich intensiv ist. Falls abstimmbare Quellen in den entsprechenden Spektralbereichen verfügbar sind, können ähnliche Strukturen erzeugt werden, indem die Kristalldicke konstant gehalten wird und die Frequenz des cw-Lichts variiert wird. Hierbei ergibt sich ebenfalls eine Variation von I_{SH} über der Wellenlänge. Die nicht-phasenangepasste SHG von breitbandigen fs-Impulsen erzeugt ebenfalls ein SH-Spektrum mit charakteristischen Minima und Maxima. Obwohl die Ursache dieser Modulation ebenfalls von dem Brechungsindex, dessen Änderung und der Dicke abhängt, ergeben sich analytisch andere Zusammenhänge.

Analytische Vorüberlegungen

Um diese Zusammenhänge herauszuarbeiten wird in einem ersten Schritt das Spektrum der SH in Abhängigkeit der Gruppengeschwindigkeiten von FF und SH, der Kristalldicke sowie der Phasenfehlانpassung hergeleitet. Anschließend wird diese für den hier untersuchten Fall großer Phasen- und Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung vereinfacht. Diese analytischen Ausführungen und die folgende Bestimmung des Brechungsindex von SBO im VUV-Spektralbereich wurden in [51] veröffentlicht. Die Änderungen der elektrischen Felder $E(t)$ der FF und SH mit dem Ort und der Zeit werden durch ein Differentialgleichungssystem beschrieben. Da sowohl die FF als auch SH nur Frequenzen in einem schmalen Bereich um eine Trägerfrequenz ω_0 aufweisen kann ihr elektrisches Feld als Produkt einer sich langsam ändernden Einhüllenden und eines mit ω_0 oszillierenden Terms beschrieben werden, $E(t) = \frac{1}{2}(\tilde{\mathcal{E}}e^{i\omega_0 t} + c. c.)$ („slowly-varying envelope approximation“, - SVEA)[26, Kap. 1].

Im speziellen Fall der Dreiwellenmischung bei der die beiden erzeugenden Wellen

gleiche Polarisation aufweisen (Typ-I Phasenanpassung in doppelbrechenden Kristallen oder Typ-0 Phasenanpassung in QPM und RQPM Kristallen), besteht das Differentialgleichungssystem aus zwei Gleichungen. Werden höhere Ordnung der Dispersion (Gruppengeschwindigkeitsdispersion, ...) sowie Absorption im Kristall vernachlässigt, ergeben diese sich zu

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_g^{\text{FF}}} \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}} = -i \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{FF}}^2}{2c^2 k_{\text{FF}}} \overline{\tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}} e^{i\Delta k z} \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_g^{\text{SH}}} \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}} = -i \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{SH}}^2}{4c^2 k_{\text{SH}}} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2 e^{-i\Delta k z}. \quad (3.4)$$

In Gleichung (3.3) und (3.4) beschreiben v_g^{FF} und v_g^{SH} die Gruppengeschwindigkeiten mit der die FF und SH durch den Kristall propagieren. Der Wellenzahlfehler, als Maß für die Phasenanpassung berechnet sich nach $\Delta k = 2k_{\text{FF}} - k_{\text{SH}}$ aus den Wellenzahlen der FF und SH.

Da die Konversionseffizienz bei einer nicht-phasenangepassten SHG sehr gering ist kann der Abbau der Fundamentalen vernachlässigt werden (es muss nur noch Gleichung (3.4) gelöst werden). Durch den Übergang vom Laborsystem in ein Bezugssystem welches sich mit dem FF-Impuls durch den Kristall bewegt $\tilde{\mathcal{E}}(t, z) = \tilde{\mathcal{E}}(t - z/v_g^{\text{FF}}) = \tilde{\mathcal{E}}(t)$ kann das Feld der SH durch Integration über z im Frequenzraum zu

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}}(\Omega, d) = -i \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{SH}}^2 d}{4c^2 k_{\text{SH}}} \text{sinc} \left((\text{GVM} \cdot \Omega - \Delta k) \frac{d}{2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}(\Omega') \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}(\Omega - \Omega') d\Omega' \quad (3.5)$$

berechnet werden. Während $\text{GVM} = 1/v_g^{\text{SH}} - 1/v_g^{\text{FF}}$ die Gruppengeschwindigkeitsfehlanpassung beschreibt, drückt $\Omega = \omega - \omega_0$ die Abweichung der instantanen Frequenz zur Mittenfrequenz und d die Kristalldicke aus.

Gleichung (3.5) kann für verschiedene Grenzfälle diskutiert werden. Wird Phasenanpassung des SHG-Prozesses angenommen kann der Einfluss der GVM und der Kristalldicke auf die Impulsdauer des SH-Impulse untersucht werden [26, Kap. 3.4]. Ein weiterer Grenzfall, der bisher in der Literatur nicht beachtet wurde, ist die im Folgenden diskutierte nicht-phasenangepasste SHG. Für sehr große Phasenfehlanpassung gilt $|\text{GVM} \cdot \Omega| \ll |\Delta k|$. Beispielhaft errechnet man für die SHG in einem Typ-I BBO Kristall ($\theta = 29^\circ$) eines außerordentlichen 404 nm Strahls welcher einen außerordentlichen 202 nm Strahl ($ee - e$ Prozess) erzeugt aus den Sellmeier-Koeffizienten [52] ein GVM von $2585 \frac{\text{fs}}{\text{mm}}$ sowie einen Wellenzahlfehler von $\Delta k = 5,38 \frac{1}{\mu\text{m}}$. Nimmt man des Weiteren einen bandbreitenlimitierten 70 fs langen (volle Halbwertsbreite der Intensität) gaußförmigen FF-Impuls an, errechnet man eine spektrale Bandbreite von

$$\Delta\Omega_{0,5} = \frac{4\pi \ln(2)}{\tau} = 39,6 \text{ THz}. \quad (3.6)$$

Als sichere obere Grenze für Ω kann, unter Berücksichtigung des $\sqrt{2}$ -fach breiteren SH Spektrums (relativ zur Breite des FF Spektrums) und des Zusammenhangs zwischen Spektrum und spektraler Amplitude, die zweifache Bandbreite des FF-Impulses

angenommen werden. Hiermit ergibt sich $|\text{GVM} \cdot \Omega| = 0.204 \frac{1}{\mu\text{m}}$ womit

$$|\text{GVM} \cdot \Omega| \ll |\Delta k| \quad (3.7)$$

erfüllt ist. Diese Frequenzverdopplung in BBO wird später als Test für die analytisch hergeleiteten Formeln und Messungen verwendet werden, da die Sellmeier-Koeffizienten sowohl für die FF als auch SH hinreichend genau bekannt sind [53, 52]. Für die SHG von 320 nm-Impulsen in SBO in einem $ee - e$ oder $cc - c$ Prozess (FF und SH sind parallel zur c -Kristallachse polarisiert) ergibt sich aus den in Oseledchik et al. (1995) angegebenen Sellmeier-Koeffizienten [46] $|\text{GVM} \cdot \Omega| = 0.247 \frac{1}{\mu\text{m}}$ und $\Delta k = 8,28 \frac{1}{\mu\text{m}}$. Da auch hier die Phasenfehlanpassung groß gegenüber $|\text{GVM} \cdot \Omega|$ ist, wird $\text{sinc}(x - y)$ durch $-\frac{\sin(x-y)}{y}$ genähert. Hierbei bezeichnet $x = \text{GVM} \cdot \Omega \frac{d}{2}$ und $y = \Delta k \frac{d}{2}$ womit sich Gleichung (3.5) zu

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}}(\Omega, d) = i \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{SH}}^2}{2c^2 k_{\text{SH}} \Delta k} \cdot \sin \left((\text{GVM} \cdot \Omega - \Delta k) \frac{d}{2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}(\Omega') \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}(\Omega - \Omega') d\Omega' \quad (3.8)$$

vereinfacht. Das experimentell beobachtet Spektrum errechnet sich zu

$$S_{\text{SH}}(\Omega) = \frac{\epsilon_0 n c_0}{\pi} |\tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}}(\Omega)|^2 \quad (3.9)$$

$$= \left(\frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{SH}}^2}{2c^2 k_{\text{SH}} \Delta k} \right)^2 \sin^2 \left((\text{GVM} \cdot \Omega - \Delta k) \frac{d}{2} \right) |(\tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}} * \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}})(\Omega)|^2. \quad (3.10)$$

Wie auch bei der nicht-phasenangepassten SHG von abstimmbarem cw-Licht wird eine spektrale Modulation der SH beobachtet, wobei der Abstand der Maxima durch die GVM entsprechend

$$\Delta\Omega = \frac{2\pi}{\text{GVM} \cdot d} \quad (3.11)$$

bestimmt wird. Formel (3.11) ist dahingehend interessant, dass der Abstand der Maxima mit steigender Dicke des Kristalls sinkt. Dieses Verhalten wird bei Messungen mit cw-Licht nicht beobachtet.

Die Fourier-Rücktransformation von Gleichung (3.8) in den Zeitraum wird zeigen, dass die physikalische Ursache für dieses abweichende Verhalten die GVM ist, welche zu einer Erzeugung zweier zeitlich separierter SH-Impulse führt. Unter Ausnutzung des Faltungstheorems wird zunächst das zeitliche E-Feld

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}}(t, d) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}}(\Omega, d) e^{i\Omega t} d\Omega \quad (3.12)$$

$$= \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{SH}}^2}{4\pi c^2 k_{\text{SH}} \Delta k} i \int_{-\infty}^{\infty} \sin \left((\text{GVM} \cdot \Omega - \Delta k) \frac{d}{2} \right) \times \quad (3.13)$$

$$\left((\tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}} * \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}})(\Omega) \right) e^{i\Omega t} d\Omega \quad (3.14)$$

$$= \frac{\chi^{(2)}\omega_{\text{SH}}^2}{4\pi c^2 k_{\text{SH}}\Delta k} i \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sin\left(\left(\text{GVM} \cdot \Omega - \Delta k\right)\frac{d}{2}\right) e^{i\Omega(t-\tau)} d\Omega \times \int_{-\infty}^{\infty} \left(\tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}} * \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}\right)(\Omega) e^{i\Omega\tau} d\Omega d\tau \quad (3.15)$$

$$= \frac{\pi\chi^{(2)}\omega_{\text{SH}}^2}{2c^2 k_{\text{SH}}\Delta k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}i\Delta kd} \delta\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + (t-\tau)\right) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2(\tau) - e^{\frac{1}{2}i\Delta kd} \delta\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - (t-\tau)\right) \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2(\tau) d\tau \quad (3.16)$$

$$= \frac{\pi\chi^{(2)}\omega_{\text{SH}}^2}{2c^2 k_{\text{SH}}\Delta k} \left(e^{-\frac{1}{2}i\Delta kd} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + t\right) + -e^{\frac{1}{2}i\Delta kd} \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - t\right) \right) \quad (3.17)$$

und anschließend die experimentell messbare Intensität bestimmt

$$I_{\text{SH}}(t) = \frac{1}{2}\epsilon_0 n c_0 \left| \tilde{\mathcal{E}}_{\text{SH}}(t) \right|^2 \quad (3.18)$$

$$\propto I_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - t\right) + I_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + t\right) - \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - t\right) \overline{\tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + t\right)} e^{i\Delta kd} - \tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + t\right) \overline{\tilde{\mathcal{E}}_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - t\right)} e^{-i\Delta kd}. \quad (3.19)$$

$\overline{\tilde{\mathcal{E}}}$ bezeichnet hierbei das komplex konjugierte zeitlichen E-Feld. Da lediglich die GVM in obiger Herleitung beachtet wurde, gilt für bandbreitenlimitierte FF-Impulse $\tilde{\mathcal{E}} \equiv \overline{\tilde{\mathcal{E}}}$, womit (3.19) zu

$$I_{\text{SH}}(t) \propto I_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - t\right) + I_{\text{FF}}^2\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + t\right) - 2 \cos(\Delta kd) I_{\text{FF}}\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} - t\right) I_{\text{FF}}\left(\frac{\text{GVM} \cdot d}{2} + t\right). \quad (3.20)$$

vereinfacht werden kann. Entsprechend Gleichung (3.20) besteht das zeitliche Intensitätsprofil der SH aus zwei zueinander zeitlich verzögerten Impulsen sowie einem Interferenzterm. Dieser gewährleistet unter anderem das $\lim_{d \rightarrow 0} I_{\text{SH}} = 0$ gilt. Gleichung (3.20) kann für verschiedene Grenzwerte diskutiert werden. Für dünne Kristalle oder geringe GVM überlagern sich die beiden Impulse wodurch der Kosinus Term zu einer verschwindenden Impulsenergie der SH führen kann. Für dicke Kristalle ist $\text{GVM} \cdot d/2$ sehr viel größer als die Impulsdauer der FF-Impulse, wodurch der Interferenzterm vernachlässigbar klein wird und die SH aus einem Doppelimpuls besteht. Der zeitliche Abstand der beiden Impulse beträgt hierbei $t = \text{GVM} \cdot d$, was exakt dem Flugzeitunterschied durch den Kristall eines FF und SH-Impulses entspricht. Dies legt nahe, dass der „späte“ Impuls an der Vorderseite des Kristalls erzeugt wird und anschließend ohne

weitere Wechselwirkung mit dem FF-Impuls durch den Kristall propagiert. Der „frühe“ Impuls wird analog an der Rückseite erzeugt und verlässt den Kristall gleichzeitig mit der Fundamentalen.

Numerische Simulation

Um die Zusammenhänge zwischen der Umwandlungseffizienz, sowie dem erzeugten SH Feld von den Domänendicken, der spektralen Breite sowie der Mittenwellenlänge der FF-Impulse numerisch zu untersuchen, wurde eine Simulation ausgearbeitet. Wird diese für eine einzelne sehr dicke Domäne angewendet können die analytisch hergeleiteten Ergebnisse visualisiert werden. Hierfür wurde das Differentialgleichungssystem (3.3), (3.4) in leicht abgewandelt Form,

$$\frac{\partial \tilde{E}_{\text{FF}}}{\partial z} = -i \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{FF}}^2}{4c^2 k_{\text{FF}}} \overline{\tilde{E}_{\text{FF}}} \tilde{E}_{\text{SH}} \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \tilde{E}_{\text{SH}}}{\partial z} = -i \frac{\chi^{(2)} \omega_{\text{SH}}^2}{4c^2 k_{\text{SH}}} \tilde{E}_{\text{FF}}^2, \quad (3.22)$$

gelöst. Auf die im Vergleich zu (3.3), (3.4) fehlenden Phasen Anpassungsterme konnte verzichtet werden, da die elektrischen Felder der FF und SH nicht durch die SVEA genähert, sondern als Summe $E(t) = \tilde{E}(t) + \overline{\tilde{E}(t)}$ zweier komplexer Felder dargestellt wurden. Die ebenfalls fehlende Änderung der elektrischen Felder mit der Zeit wurde von der Differentialgleichung separiert und im Frequenzraum beachtet. Um die Ausbreitung der FF und Erzeugung der SH innerhalb des Kristalls zu berechnen, wurde dieser in N äquidistante Bereiche unterteilt, in denen zunächst der nichtlineare SHG-Prozess mit Hilfe eines Runge-Kutta Verfahren vierter Ordnung im Zeitbereich gelöst wurde. Anschließend wurde die neu berechneten Felder $\tilde{E}(t)$ in den Frequenzraum fouriertransformiert und die einzelnen Fourier-Komponenten $\tilde{E}(\omega)$ mit der in dem jeweiligen Bereich (der Dicke d) akkumulierten Phase $e^{ik(\omega)d}$ multipliziert. Hierdurch werden sowohl die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der FF und SH als auch die Phasenfehl Anpassung des SHG-Prozesses und alle höheren Dispersionsterme (Gruppengeschwindigkeitsdispersion, ...) beachtet. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse einer Simulation der Frequenzverdopplung von 404 nm Impulsen mit einer Impulsdauer von 40 fs in einem Typ-I BBO Kristall ($\theta = 29^\circ$) durch den $ee - e$ Prozess. Hierbei wurden in a) die Intensität der SH an verschiedenen Stellen innerhalb des Kristalls als Falschfarbenbild dargestellt, wobei die Zeit relativ zur FF gemessen wurde. Deutlich zu sehen ist, dass der Einfluss des Interferenzterms für $d \gtrsim 30 \mu\text{m}$ vernachlässigt werden kann und zwei zeitlich getrennte SH Impulse den Kristall verlassen. Für kleine d können Werte gefunden werden in denen das SH-Feld auf Grund des Interferenzterms nahezu verschwindet und das Verhalten der SH Intensität dem in [50] beschriebenen Verhalten der Maker-Terhune Oszillationen entspricht. In 3.5b) ist das modulierte Spektrum der SH mit den charakteristischen Maxima dargestellt, die auf Grund des Doppelpulses auftreten. Die Intensitäten von FF und SH sind in 3.5c) dargestellt, wobei die Intensitätsprofile der SH-Impulse nahezu dem quadrierten Profil der FF entsprechen.

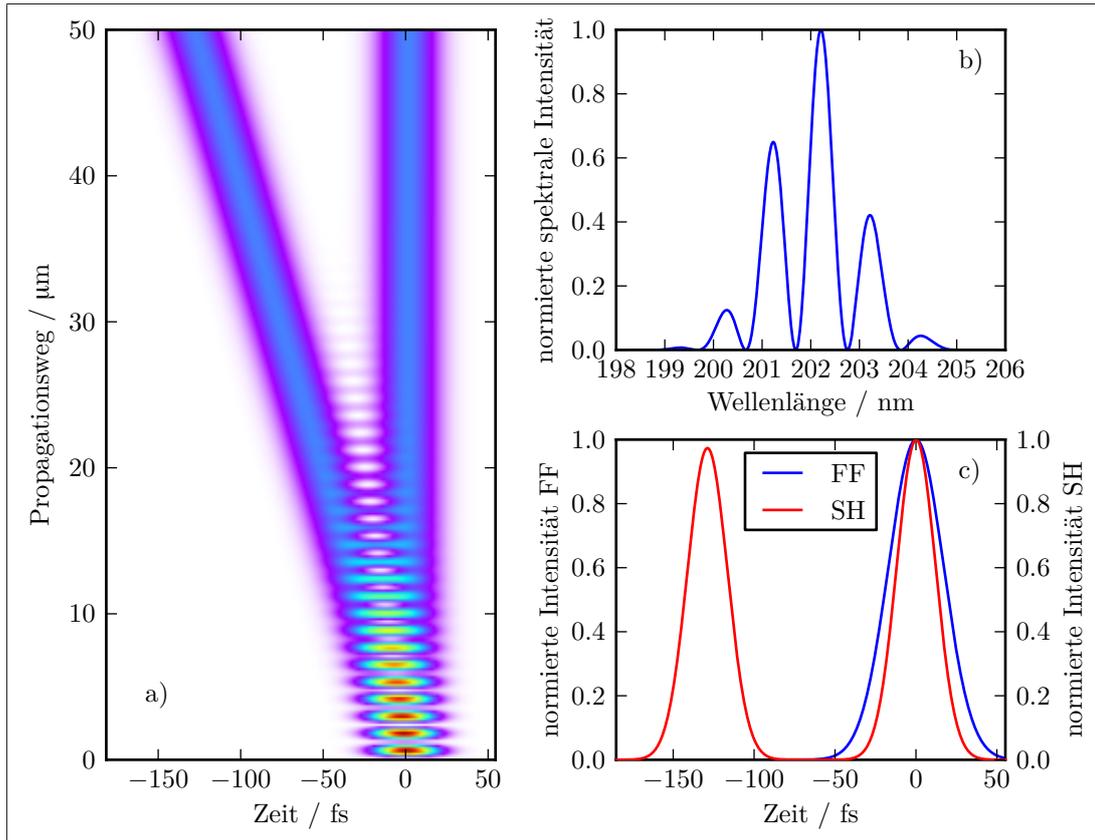


Abbildung 3.5.: Numerische Simulation der nichtphasenangepassten Frequenzverdopplung von 40 fs kurzen 404 nm-Impulsen in einem Typ-I BBO Kristall ($\theta = 29^\circ$, $ee - e$ Prozess). a) zeigt die SH Intensität innerhalb des BBO Kristalls wobei die Zeit relativ zur Flugzeit des FF-Impulses aufgetragen ist. b) Zeigt das Spektrum des erzeugten SH Doppelpulses, c) die Intensitätsprofile von FF und SH hinter dem Kristall.

Außerdem kann die zeitliche Streckung des „späten“ Impulses auf Grund der (in der num. Simulation) beachteten Dispersion (GVD, TOD, ...) erkannt werden (Impulsmaximum ist kleiner da zeitlich verbreitert).

Da die numerischen Simulationen die analytischen Ableitungen bestätigen, kann entsprechend Formel (3.10) aus den aufgezeichneten Spektren der in einem nicht-phasenangepassten SHG Prozess erzeugten Impulse auf die GVM geschlossen werden. Wie später gezeigt wird, kann aus diesem wiederum der Brechungsindex errechnet werden. Entsprechend der Polarisation der FF-Impulse können hierbei die verschiedenen Brechungsindizes ($n_{x,y,z}$) bestimmt werden.

Messung der spektral modulierten SH-Spektren

Für die Messungen wurden kollimierte UV-Impulse auf den monodomänen SBO Kristall gelenkt, um nicht-phasenangepasste SH-Impulse zu erzeugen. Die Polarisation der FF-Impulse wurde dabei so gewählt, dass der größte nichtlineare Koeffizient d_{33} ge-

nutzt wurde ($ee - e$ Prozess, FF||c-Achse), womit n_c bestimmt werden konnte. Auf Grund der sehr geringen SHG-Effizienz mussten FF und SH vor dem Spektrometer getrennt werden. Dies wurde mit Hilfe dielektrischer Spiegel realisiert, wobei nur für ausgewählte Wellenlängen (133 nm, 160 nm, 177 nm sowie 200 nm) entsprechende Spiegel verfügbar waren. Um die Auflösung des Spektrometers zu erhöhen wurde dessen Gitter in zweiter und dritter Beugungsordnung genutzt. Hierdurch konnten die Minima und Maxima bei 160 nm, 177 nm und 200 nm aufgelöst werden.

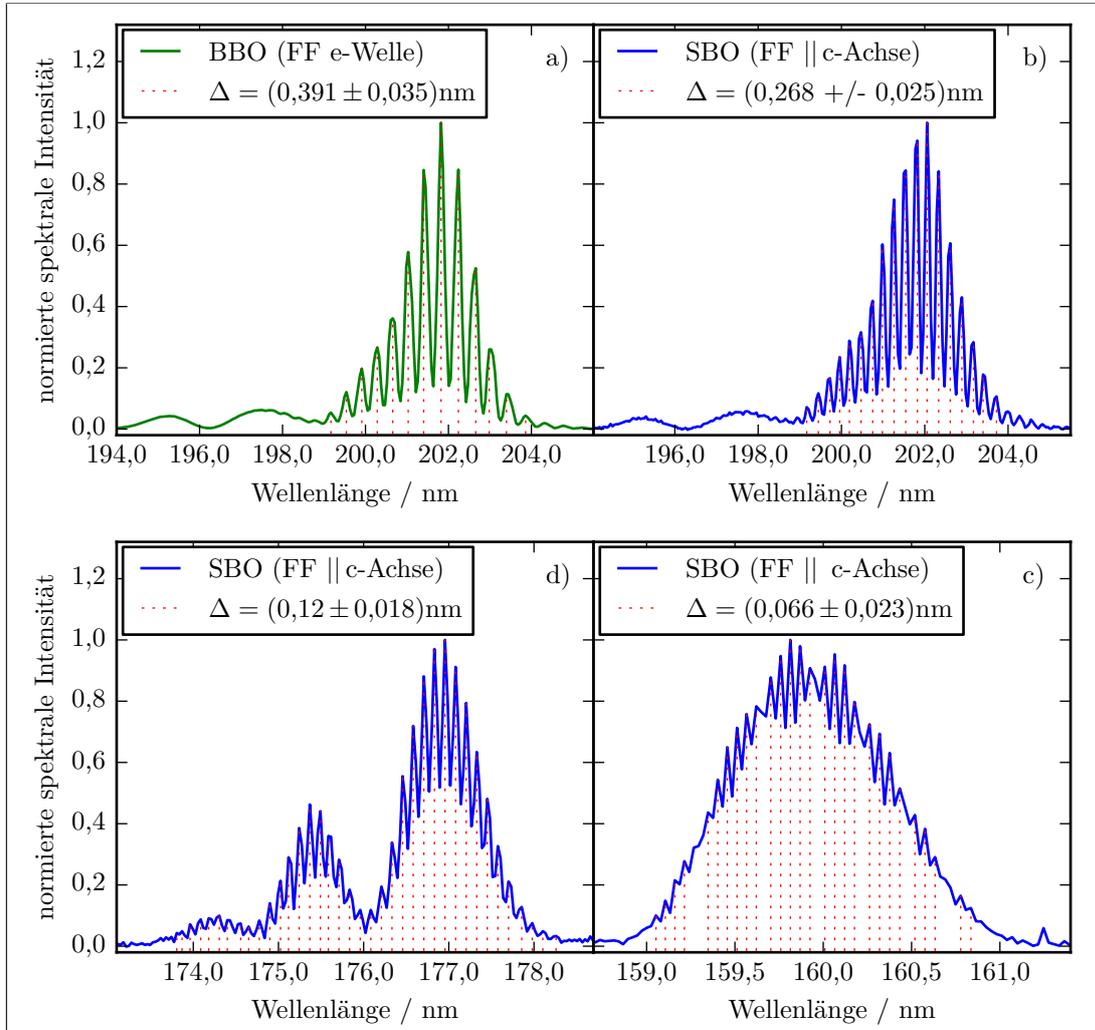


Abbildung 3.6.: Gemessene Spektren von SH-Impulsen welche durch nicht-phasenangepasste SHG erzeugt wurden. Die Spektren weisen charakteristische Minima und Maxima auf, aus deren Abstand der Brechungsindex bestimmt werden kann. Durch vertikale rote Linien wurden die einzelnen Maxima markiert sowie der Abstand zweier benachbarter Maxima in der Legende angegeben. a) SHG in einem Typ-I BBO Kristall ($d = 130 \mu\text{m}$, $\vartheta = 29^\circ$, $ee - e$ Prozess), b) - d) SHG in dem monodomänen SBO Kristall ($d = 423 \mu\text{m}$, $cc - c$ Prozess).

Zusätzlich zu den Messungen an dem monodomänen SBO Kristall wurden verschie-

dene BBO-Kristalle genutzt. Diese dienten bei der Erzeugung der 200 nm-Impulse als Referenz und ermöglichten das Messverfahren sowie die Kalibration des Spektrometers zu überprüfen. Hierbei stellte sich heraus, dass die Modulationstiefe der Minima und Maxima bei den BBO-Kristallen sehr viel größer war. Daraufhin wurde die Planparallelität des SBO Kristalls überprüft. Sollte der Kristall eine ausgeprägte Keilform haben, hätte dies zur Folge, dass die Spektren der an lateral verschiedenen Orten im Kristall erzeugten SH spektral verschobene Minima und Maxima aufweisen wodurch die Modulationstiefe im detektierten Spektrum verringert würde. Durch die Messung des Winkels zwischen dem Vorder- und Rückseitenreflex eines Helium-Neon-Lasers wurde ein Keil des SBO Kristalls von 1,8 mrad berechnet. Aus diesem Keil errechnet man, dass die Dicke des SBO Kristalls für zwei 0,54 mm entfernte Punkte auf dem Kristall um mehr als eine Kohärenzlänge variiert. Auf Grund dieser Messungen wurde eine Blende ($\varnothing < 2$ mm) vor dem SBO Kristall in den Strahlengang eingefügt, wodurch die Modulationstiefe der gemessenen Spektren deutlich verbessert werden konnte. Abbildung 3.6a) zeigt exemplarisch das gemessene SHG Spektrum eines 130 μm dicken Typ-I BBO Kristalls ($\vartheta = 29^\circ$) für die Frequenzverdopplung von 400 nm-Impulsen in einem $ee - e$ Prozess. Während der gemessene mittlere Abstand zweier benachbarter Maxima 0,391 nm beträgt, errechnet man aus den Sellmeier-Koeffizienten [53] einen theoretischen Abstand von 0,401 nm. Die mittlere Abweichung der Abstände benachbarter Maxima der sechs gemessenen Spektren (drei Kristalle jeweils $oo - e$ und $ee - e$) zu den theoretischen Vorhersagen beträgt 3,4%. Als Ursache für diese geringfügige Abweichung kann eine leicht abweichende Dicke oder Verkippung des Kristalls angenommen werden. Auch ungenügend genaue Sellmeier-Koeffizienten können die Abweichung erklären.

Abbildung 3.6b) - c) zeigen die gemessenen Spektren des SBO Kristalls für die SH-Wellenlängen von 200 nm, 177 nm und 160 nm. Der mittlere Abstand benachbarter Maxima sinkt hierbei mit der Wellenlänge und beträgt 0,268 nm, 0,120 nm und 0,066 nm. Die unregelmäßige Verteilung der Maxima über dem Spektrum der 160 nm-Impulse resultiert aus einer ungenügenden spektralen Auflösung des verwendeten Spektrometers. Hieraus resultiert auch die hohe Standardabweichung des mittleren Abstandes. Werden nur die regelmäßigen schmalen Maxima beachtet, wird ein mittlerer Abstand von 0,055 nm errechnet. Dieser Wert wurde in der folgenden Berechnung des Brechungsindex verwendet. Die in Abbildung 3.6a) - b) beobachtete langsame Oszillation ist auf eine Überlagerung der SH und der verbleibenden FF zurückzuführen. Während diese Messungen in zweiter Beugungsordnung des Spektrometers durchgeführt wurden, wurde Abbildung 3.6c)-d) in dritter Ordnung gemessen, weshalb sich FF und SH nicht auf der CCD-Kamera überlagerten und keine langsame Oszillation des Untergrundes zu erwarten ist. Dieses Verhalten wird in Abbildung 3.6d) erfüllt. Die Ursache für die langsame Oszillation des Spektrums um 177 nm wurde nicht genauer untersucht, da diese langsame Oszillation den gemessenen Abstand der einzelnen Maximal nicht beeinflusst. Als wahrscheinlichste Ursache ist jedoch ein defekter Spiegel im VUV-Strahlengang zu nennen.

Berechnung des Brechungsindex

Für die Bestimmung des Brechungsindex n_c aus den gemessenen Modulationen wurden zwei Methoden entwickelt. Beiden Methoden gemein ist, dass zunächst aus den gemessenen Abständen der Maxima in den Spektren die Gruppengeschwindigkeit der SH berechnet wird. Umstellen von Gleichung (3.11) führt zu

$$v_g^{\text{SH}} = \frac{d \cdot \Delta\Omega \cdot v_g^{\text{FF}}}{2\pi \cdot v_g^{\text{FF}} + d \cdot \Delta\Omega}, \quad (3.23)$$

womit die Gruppengeschwindigkeit der SH berechnet werden kann, wenn angenommen wird, dass v_g^{FF} aus der Literatur bekannt ist. Abbildung 3.7 zeigt die errechneten

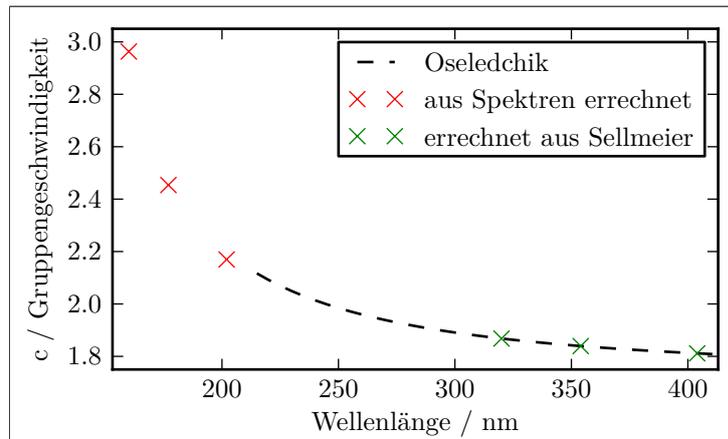


Abbildung 3.7.: Aus den gemessenen Maxima errechnete Gruppengeschwindigkeiten bei 160 nm, 177 nm und 202 nm (rote Kreuze) sowie die mit Hilfe der in Oseledchik et al. [46] angegebenen Sellmeier Koeffizienten berechnete Gruppengeschwindigkeiten bei 320 nm, 354 nm und 404 nm (grüne Kreuze).

Gruppengeschwindigkeiten für die SH-Wellenlängen 160 nm, 177 nm und 202 nm (rote Kreuze). Anzumerken ist hier, dass das Produkt $d \cdot \Delta\omega$ in Formel (3.23) einen Weg aufzeigt wie die einzelnen Maxima auch bei Wellenlängen aufgelöst werden können, die in dieser Messreihe nicht aufgelöst werden konnten ($\lambda = 133$ nm). Hierzu müsste ein Kristall gefertigt werden, welcher dünner ist. Dieser würde bei identischen Wellenlängen größere Abstände zwischen benachbarten Maxima erzeugen, welche einfacher detektiert werden könnten.

1. Methode Die erste Methode, um die Brechungsindizes aus den so erhaltenen Gruppengeschwindigkeiten der SH zu berechnen, nutzt aus, dass die Gruppengeschwindigkeit über

$$v_g(\omega) = \left(\frac{dk}{d\omega'} \Big|_{\omega'=\omega} \right)^{-1} \quad (3.24)$$

mit der Wellenzahl verknüpft ist. Zunächst wurde die inversen Gruppengeschwindigkeiten über der Winkelfrequenz aufgetragen (Abbildung 3.8a)) und eine Regression eines

Polynoms vierter Ordnung an diese Datenpunkte durchgeführt wurde. Durch Integra-

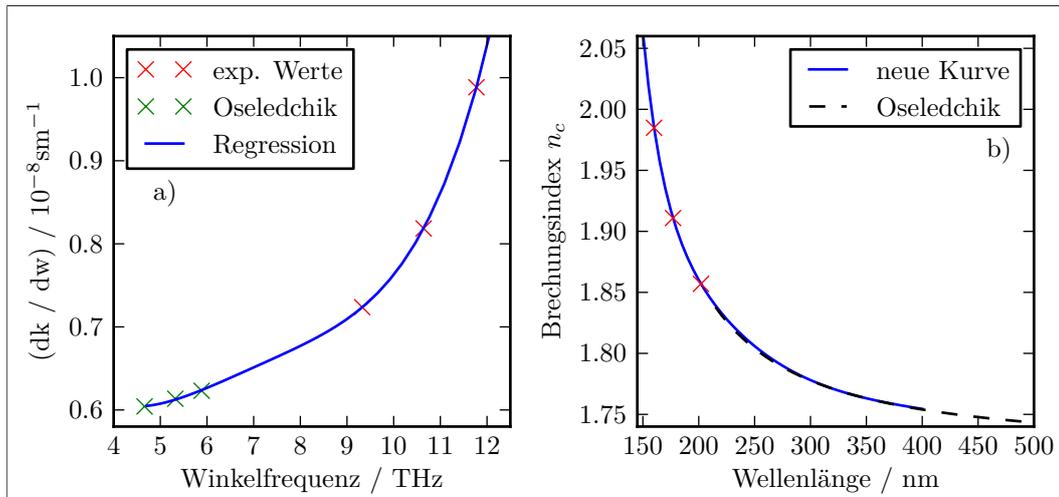


Abbildung 3.8.: a) Inverse Gruppengeschwindigkeit als Funktion von ω sowie angenähertes Polynom vierter Ordnung. b) Aus Sellmeier Koeffizienten [46] (schwarz, gestrichelte Kurve) sowie gemessenen SH Spektren (blaue Kurve) errechnete Brechungsindizes n_c von SBO.

tion des errechneten Polynoms und Bestimmung der Integrationskonstanten aus dem bekannten Wert der Wellenzahl für $\lambda = 320 \text{ nm}$ konnte anschließend ein Ausdruck für $k(\omega)$ gefunden werden. Aus dem Zusammenhang von Wellenzahl und Brechungsindex,

$$n = \frac{c \cdot k}{\omega}, \quad (3.25)$$

konnten schließlich die Brechungsindizes n_c von SBO errechnet werden. Diese sind in Abbildung 3.8b) dargestellt sowie in Tabelle 3.1 angegeben.

Wellenlänge	Abstand Maxima	Gruppengeschwindigkeit	Brechungsindex n_c
160 nm	0,055 nm	$c/2,986$	1,9857
177 nm	0,120 nm	$c/2,457$	1,9114
202 nm	0,268 nm	$c/2,171$	1,8572

Tabelle 3.1.: Für die Berechnung genutzte Abstände der Maxima im SH-Spektrum, errechnete Gruppengeschwindigkeiten der SH-Impulse sowie die daraus bestimmten Brechungsindizes n_c für die Wellenlängen 160 nm, 177 nm und 202 nm.

2. Methode In der zweiten Methode werden zunächst neue Sellmeier Koeffizienten für n_c bestimmt und aus diesen der Brechungsindex berechnet. Hierzu wurde eine Kurve an die in Abbildung 3.9a) dargestellten Werte der Gruppengeschwindigkeit bei verschiedenen Wellenlängen gefittet. Die in grün gekennzeichneten Werte wurden durch Gleichung (3.23) aus den gemessenen Spektren berechnet. Die in rot gekennzeichneten

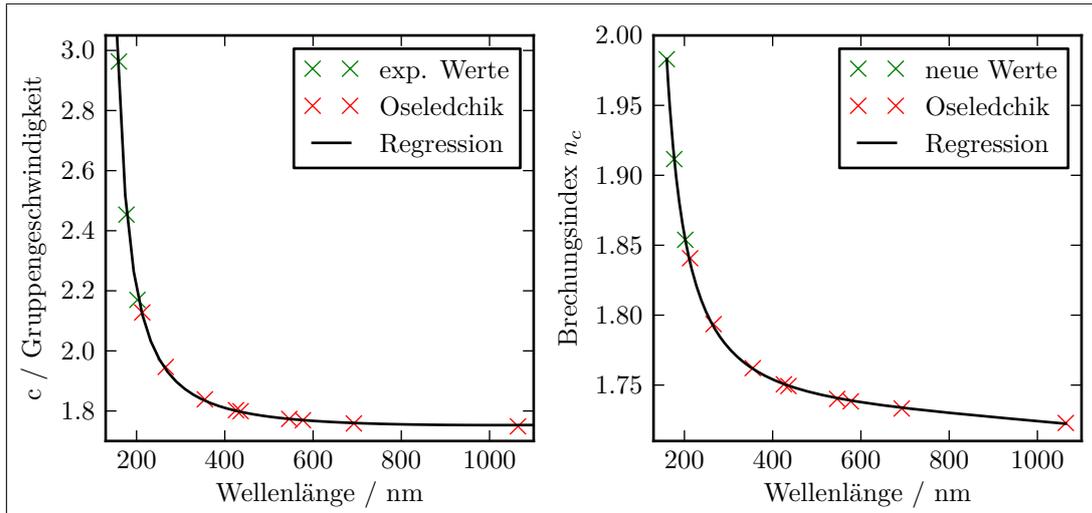


Abbildung 3.9.: a) Aus den gemessenen Maxima der SH-Spektren errechnete Gruppengeschwindigkeiten bei 160 nm, 177 nm und 202 nm (rote Kreuze) sowie die mit Hilfe der in Oseledchik et al. [46] angegebenen Sellmeier Koeffizienten berechnete Gruppengeschwindigkeiten im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. b) Neu berechnete Brechungsindizes n_c im VUV (grün) sowie in Oseledchik et al. angegebenen Werte n_c (rot). Die Regressionskurven in Abbildung a) und b) entsprechen den Gleichung (3.28) und (3.26) an die jeweiligen Datenpunkte.

Werte wurden mit Hilfe der in Oseledchik et al. (1995) [46] angegebenen Sellmeier Koeffizienten, an den dort ausgewerteten Wellenlängen, berechnet. Die Fitfunktion der Gruppengeschwindigkeit über der Wellenlänge kann aus dem Zusammenhang der Sellmeier Koeffizienten und dem Brechungsindex ermittelt werden.

$$n = \sqrt{A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2} \quad (3.26)$$

Durch Differentiation beider Seiten

$$\frac{\partial n}{\partial \lambda} = \frac{-\lambda B}{n(\lambda^2 - C)^2} - \frac{D\lambda}{n} = -\frac{\lambda}{n} \left(\frac{B}{(\lambda^2 - C)^2} + D \right) \quad (3.27)$$

kann die Gruppengeschwindigkeit v_g durch die Sellmeier Koeffizienten ausgedrückt werden

$$\frac{c}{v_g} = n(\lambda) - \lambda \frac{dn}{d\lambda} = \frac{A + \frac{B}{\lambda^2 - C} \left(1 + \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C} \right)}{\sqrt{A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2}}. \quad (3.28)$$

womit die Sellmeier Koeffizienten an die Daten gefittet werden können. Die so aus den neu berechneten Sellmeier Koeffizienten bestimmten Werte n_c weichen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich stark von den in der Literatur angegebenen Werten ab. Um diese Diskrepanz zu beseitigen, wurde ein iterativer Algorithmus angewendet. Hierbei wurde zunächst Gleichung (3.28) an die Gruppengeschwindigkeiten gefittet, wobei

Parameter D festgehalten wurde. Dieser beschreibt den IR-Term der Dispersionskurve und sollte durch neue Messpunkte im VUV nur geringfügig beeinflusst werden. Aus den errechneten Sellmeier Koeffizienten wurde n_c für die drei Wellenlängen im VUV Spektralbereich errechnet und anschließend verbesserte Sellmeier Koeffizienten durch eine Regression von Gleichung 3.26 (alle Parameter frei) bestimmt. Nach wenigen Iterationen konvergierte die Prozedur, wobei die in Tabelle 3.2 angegebenen Sellmeier Koeffizienten bestimmt wurden. Die aus den neuen Sellmeier Koeffizienten berechne-

	A	B	C	D
Oseledchik et al.	2,9883	0,01383	0,01085	0,02840
neu Koeffizienten	2,9966	0,01271	0,01203	0,03647

Tabelle 3.2.: Sellmeier Koeffizienten zur Berechnung von n_c von SBO.

ten Brechungsindizes bei 160 nm, 177 nm und 202 nm sind in Tabelle 3.3 angegeben und weichen nur geringfügig von denen in Tabelle 3.1 ab.

Wellenlänge / nm	Brechungsindex n_c
160	1,98303
177	1,91157
202	1,85388

Tabelle 3.3.: Neu bestimmte Brechungsindizes n_c von SBO im VUV-Spektralbereich.

Vergleich beider Methoden Der Brechungsindex n_c von SBO konnte erfolgreich aus den aufgenommenen Spektren errechnet werden. Die beiden hierfür angewandten Methoden sind in so fern komplementär als dass bei der ersten Methode der neu berechnete Wellenvektor an einem aus der Literatur bekannten Wert fixiert wird. Mit der Folge das sich dessen Ungenauigkeit auf die neu bestimmten n_c auswirkt. Die zweite Methode umgeht die Abhängigkeit von einem einzelnen Wert indem die hier neu bestimmten Brechungsindizes im VUV-Spektralbereich mit Hilfe aller in der Literatur bekannten Werte von n_c berechnet werden. Der Nachteil dieser Methode ist das die drei neue bestimmten Werte im gemeinsamen Fit unterrepräsentiert sind. Beide Methoden errechnen nahezu identischen Werte von n_c im VUV-Spektralbereich. Die Abweichungen betragen hierbei 0,134% bei 160 nm und 0,009% bei 177 nm.

3.3.2. Abstimmbereich

Nachdem grundlegende Materialeigenschaften des SBO im VUV-Spektralbereich bestimmt wurden, wird im Folgenden die Frequenzverdopplung in dem polydomänen SBO Kristall untersucht. Um den möglichen Abstimmbereich der durch RQPM SHG im SBO Kristall erzeugten VUV-Impulse zu bestimmen, wurden UV-fs-Impulse mit Hilfe eines gekrümmten Al-Spiegels (ROC = -2 m) auf den polydomänen SBO Kristall

fokussiert. Die Strahlgröße auf dem SBO betrug hierbei $\sim 0,44$ mm ($1/e^2$ Durchmesser). Der Kristall wurde so in der Vakuumkammer platziert, dass sowohl SH als auch FF direkt auf den Eingangsspalt des Spektrometers fielen und keine reflektiven Optiken im VUV-Strahlengang benötigt wurden. FF und SH wurden durch das Gitter innerhalb des Spektrometers getrennt.

Abbildung 3.10 zeigt den gesamten Abstimmbereich zwischen 121 nm und 172 nm. Während der Abstimmbereich nach unten durch die Absorptionskante von SBO be-

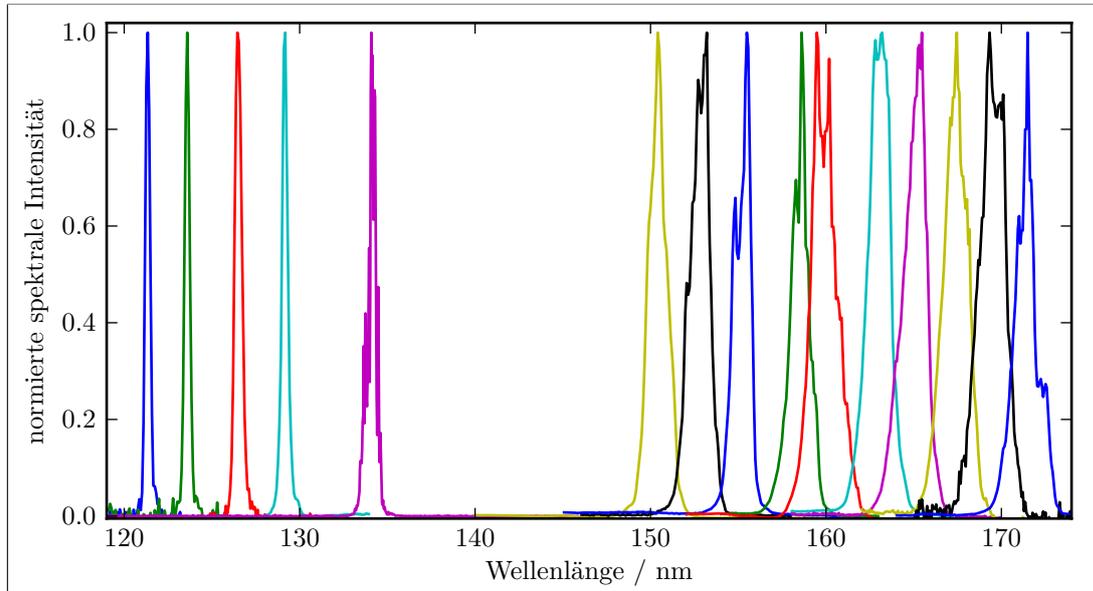


Abbildung 3.10.: Gesamter Abstimmbereich der im polydomänen SBO Kristall durch SHG erzeugten VUV Impulse.

grenzt ist, wurde die obere Grenze frei gewählt. Für noch längere Wellenlängen konnte die RQPM SHG bereits demonstriert werden [48]. Die in dem Abstimmbereich beobachtete Lücke zwischen 130 nm und 150 nm resultiert aus dem verfügbaren Abstimmbereich des verwendeten OPAs, welcher zwischen 520 nm (4×130 nm) und 600 nm nicht ausreichend Licht emittiert. Das innerhalb dieser Lücke gemessene Spektrum der sechsten Harmonischen wurde durch Frequenzverdopplung der TH erzeugt. Die FF-Impulse wurden dabei mit Hilfe der in Kapitel 3.2 beschriebenen THG-Stufe erzeugt. Das Spektrum wurde in dritter Beugungsordnung gemessen, wodurch feinere spektrale Modulationen aufgelöst werden konnten. Diese feinen spektralen Strukturen sind charakteristisch für die RQPM SHG und resultieren aus der Interferenz der in den einzelnen Domänen erzeugten SH-Wellen. Abbildung 3.11a) zeigt das numerisch berechnete Spektrum eines durch RQPM SHG erzeugten 134 nm-Impulses sowie nochmals das experimentell gemessene Spektrum. Für die numerische Berechnung wurde die in Kapitel 3.3.1 eingeführte Simulation verwendet wobei die gemessene Domänenstruktur des polydomänen Kristalls (Abbildung 3.3) zu Grunde gelegt wurde. Die in der $(n-1)$ -ten Domäne berechneten SH und FF Felder wurden hierbei als Eingangsfelder der (n) -ten Domäne genutzt. Auf Grund der bis zu 300 nm dünnen Domänen

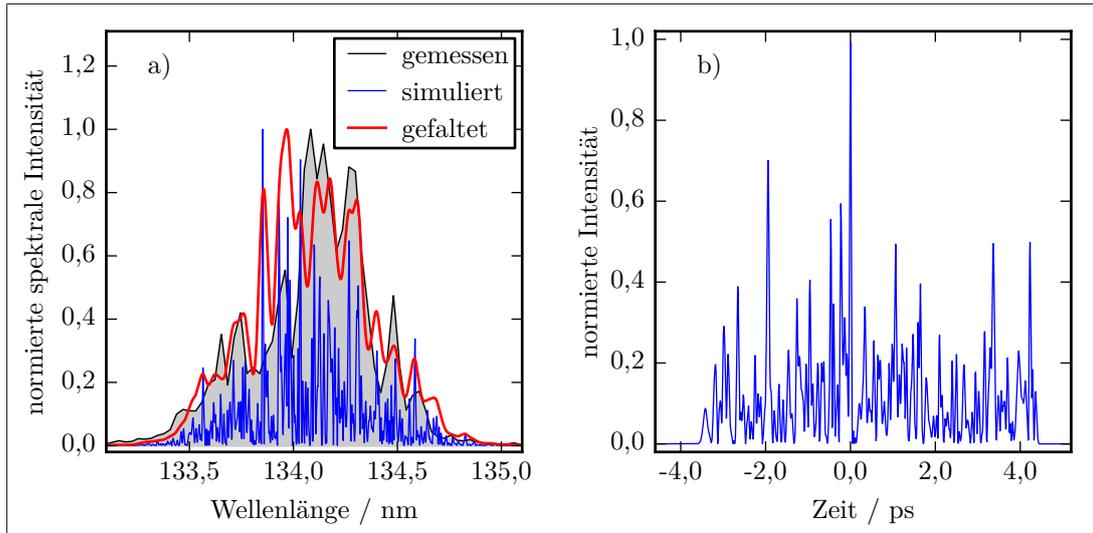


Abbildung 3.11.: Simuliertes und gemessenes Spektrum (a)) sowie simulierte zeitliche Impulsform (b)) eines durch RQPM-SHG erzeugten 134 nm-Impulses. Für die Simulation wurde die gemessene Domänenstruktur des polydomän SBO Kristalls zu Grunde gelegt. Um Simulation und Messungen vergleichen zu können wurde das simulierte Spektrum mit einer Gaußkurve (FWHM = 0.045 nm) gefaltet um die experimentelle Auflösung zu simulieren.

wurde mit Schrittweiten von ~ 20 nm gerechnet. In dem simulierten Spektrum ist die experimentell beobachtete unregelmäßige Strukturierung deutlich zu erkennen, wobei die berechneten Strukturen unterhalb der experimentellen Auflösung des verwendeten Spektrometers liegen. Ein experimentell zu erwartendes Spektrum ist als rote Kurve in Abbildung 3.11a) dargestellt. Diese wurde mit Hilfe einer Faltung aus dem simulierten Spektrum berechnet und simuliert die begrenzte Auflösung des Spektrometers. Zur Faltung wurde eine Gaußkurve mit einer Breite von 0,045 nm (FWHM) verwendet.

Die an Hand der gemessenen Spektren errechnete minimalen Impulsdauern (Fourier-Limit) variieren zwischen 35 fs (172 nm) und 105 fs (121 nm). Abbildung 3.11b) verdeutlicht jedoch, dass auf Grund der großen Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung von bis zu 8,3 ps/mm und der großen Kristalldicke (0,93 mm) die Impulsdauer der durch den SBO erzeugten VUV-Impulse bis zu 8 ps beträgt. Eine deutliche Verringerung der Impulsdauer kann hierbei nur durch einen dünneren Kristall erreicht werden, da die in den verschiedenen Domänen erzeugten SH-Signale keine gemeinsame Phase aufweisen und somit nur schwer komprimiert werden können.

3.3.3. Umwandlungseffizienzen und Impulsenergie

Steigerung der SHG Effizienz durch die polydomänen Struktur Die Verstärkung des SHG-Prozesses durch den polydomänen Kristall, relativ zum monodomänen Kristall wurde mit Hilfe eines Photomultipliers für die Frequenzverdopplung von 320 nm-Impulsen ($\mathcal{E}_{320\text{ nm}} = 12 \mu\text{J}$) gemessen. Die FF-Impulse wurden wiederum durch einen

2 m-Fokussierspiegel auf die Kristalle gelenkt, wobei die Strahlgröße auf beiden Kristallen identisch war. Hierzu wurden beide SBO Kristalle auf einen motorisierten Verfahrtschisch platziert und so ausgerichtet, dass die Polarisation der FF-Impulse parallel zu den c-Kristallachsen lag ($cc - c$ Prozess, d_{33} aktiv). Um den Photomultiplier nicht zu sättigen, wurde das erzeugte VUV-Licht mit Hilfe von sechs dielektrischen Spiegeln ($\mathcal{R}((156 - 165)\text{nm}) > 0,90$) von der FF getrennt. Des Weiteren wurden während der Messungen am polydomänen Kristall vier kalibrierte Aluminiumfilter in den VUV-Strahlengang eingebracht. Dies ermöglichte es, den Photomultiplier bei beiden Kristallen mit identischer Hochspannung zu betreiben. Unter Beachtung der Abschwächung der Filter wurde der Verstärkungsfaktor des polydomänen Kristalls zu $9,2 \cdot 10^4$ bestimmt. Die Simulation dieses SHG Prozesses von 320 nm Impulsen in der gemessenen polydomänen Struktur ergibt einen Verstärkungsfaktor von ~ 1900 (blaue Kurve in Abbildung 3.12). Bei ähnlichen Messungen mit unverstärkten (vervierfachte Impul-

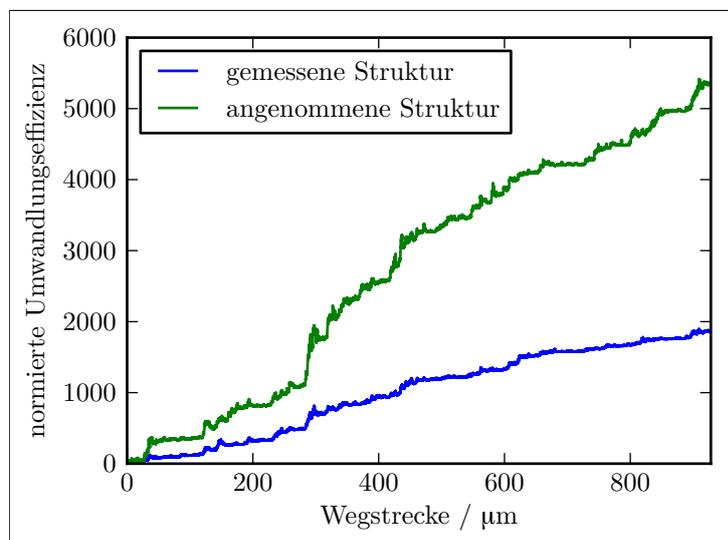


Abbildung 3.12.: Simulierte Entwicklung der SH-Impulsenergie über die Kristalldicke für eine RQPM SHG von 320 nm-Impulsen. Die blaue Kurve wurde an Hand der gemessenen Domänenstruktur errechnet. Durch Einfügen schmalere Domänen (20 nm-100 nm) kann die Umwandlungseffizienz um ein Faktor von etwa 2,5 gesteigert werden. Beide Kurven sind auf die Umwandlungseffizienz eines monodomänen SBO Kristalls normiert.

se eines Ti:Saphir Oszillators) 200 nm-SH-Impulsen wurde ein Verstärkungsfaktor von 320 gemessen [48]. Der hier ermittelte Wert von $9,2 \cdot 10^4$ ist somit unerwartet hoch. Eine mögliche Erklärung für die sehr hohe Verstärkung können schmale Domänen innerhalb der polydomänen Struktur sein, welche mit Hilfe des Lichtmikroskops nicht aufgelöst werden konnten. Um die Auswirkung solcher kleinen Domänen zu simulieren wurden an den Grenzflächen der gemessenen Domänen kleine Domänen mit zufälligen Dicken zwischen 20 nm und 100 nm eingefügt (diskrete Gleichverteilung mit Träger $T = \{20 \text{ nm}, 21 \text{ nm}, \dots, 100 \text{ nm}\}$). Um die Gesamtdicke des Kristalls beizubehalten wurden die ursprünglichen Domänen entsprechend angepasst. Die grüne Kurve in Ab-

bildung 3.12 zeigt den so berechneten Verlauf der SH-Energie über den Kristall. Wie erwartet steigt durch die zusätzlichen Domänen die Umwandlungseffizienz, wobei der experimentell gemessene Wert auch durch das Einfügen der dünnen Domänen nicht erreicht werden kann. Der prinzipielle Effekt zusätzlicher Domänen könnte jedoch die gemessene Umwandlungseffizienz erklären, weshalb die Domänenstruktur durch höher auflösende Methoden nochmals genauer untersucht werden muss.

Absolute Impulsenergien Der Zusammenhang zwischen FF-Impulsenergie und SH-Impulsenergie wurde für die Verdopplung von 266 nm-Impulsen (TH) untersucht. Die Impulsenergie der TH-Impulse konnte hierbei durch Rotation der $\frac{\lambda}{2}$ -Platte der THG-Stufe variiert werden. Die absoluten VUV-Impulsenergien wurden mit Hilfe der in Kapitel 2.2 beschriebenen Photodiode gemessen und die Impulsenergie nach Gleichung (2.10) berechnet. Die Quanteneffizienz der Diode beträgt bei 133 nm 1,22 (Abbildung 2.2). Da die Diode sowohl für VUV- als auch UV-Impulse empfindlich ist, mussten die in dem SBO erzeugten SH-Impulse von den erzeugenden FF-Impulsen getrennt werden. Dies wurde wiederum durch sechs dielektrische Spiegel realisiert. Für die Messung wurde der polydomän SBO Kristall so ausgerichtet, dass dessen c-Kristallachse parallel zur Polarisation der FF-Impulse lag. Der Durchmesser der FF-Strahls wurde vor der Vakuumkammer mit Hilfe zweier gekrümmter dielektrischer Spiegel (ROC= $-0,8$ m und ROC= $0,35$ m) auf 1,1 mm verringert und der kollimierte Strahl auf den polydomänen SBO Kristall gelenkt. Abbildung 3.13 zeigt die gemessenen SH-Impulsenergien in Abhängigkeit von der FF-Impulsenergie sowie eine quadratische Regression an die Messpunkte. Wie für einen SHG-Prozess erwartet hängt die SH-Impulsenergie quadra-

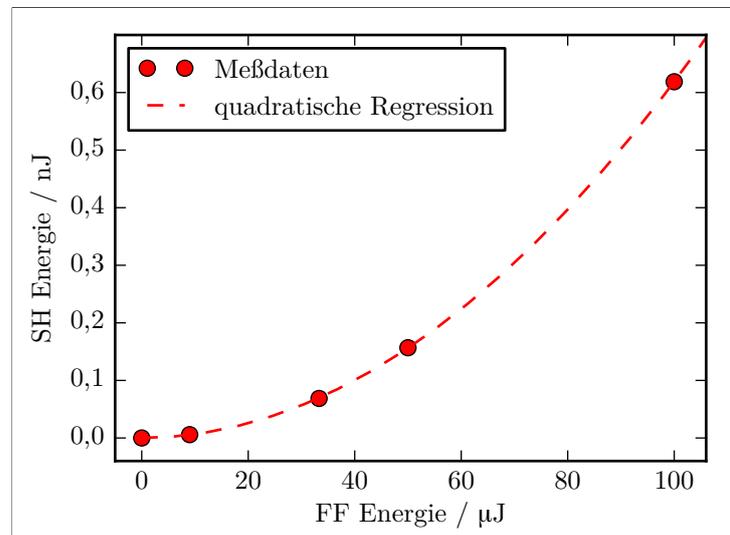


Abbildung 3.13.: Zusammenhang von FF-Impulsenergie und SH-Impulsenergie für die Erzeugung von 133 nm-Impulsen in dem polydomän SBO Kristall. Die Regression an die Messdaten verdeutlicht den quadratischen Anstieg der VUV-Impulsenergie mit der FF-Impulsenergie

tisch von der FF-Impulsenergie ab, wobei keine Sättigungseffekte bis zu der maximalen FF-Impulsenergie von $100 \mu\text{J}$ beobachtet wurden. Durch diese FF-Impulse konnten entsprechend Abbildung 3.13 133 nm-Impulse mit Energien von bis zu $0,6 \text{ nJ}$ erzeugt werden. Die FF-Impulsenergie von $100 \mu\text{J}$ entspricht einer Fluenz von 20 mJ/cm^2 oder einer Intensität von 300 GW/cm^2 und wurde nicht weiter erhöht, da erste Farbzentren innerhalb des SBO Kristalls erzeugt wurden. Um die Ursache dieser Farbzentren zu untersuchen, wurde der monodomän Kristall unter identischen experimentellen Bedingungen bestrahlt. Obwohl die VUV-Erzeugung in diesem Kristall vernachlässigt werden kann wurden wiederum Farbzentren erzeugt. Dies lässt darauf schließen, dass diese durch die FF-Impulse und nicht durch die VUV-Impulse erzeugt werden. Da die FF-Impulse mit einer Mittenwellenlänge von $\sim 266 \text{ nm}$ im spektralen Transparenzbereich von SBO liegen, können 1-Photonenprozesse als Ursache der Farbzentren ausgeschlossen werden. Ob die Farbzentren durch Mehrphotonenprozesse erzeugt werden, muss in gesonderten Untersuchungen ermittelt werden. Aus den beobachteten Farbzentren folgt jedoch, dass höhere VUV-Impulsenergien nur durch größere Strahlquerschnitte bei gleichzeitig steigenden FF-Impulsenergien erzeugt werden können.

Absolute Umwandlungseffizienzen Die absolute SHG Umwandlungseffizienz wurde für die FF Wellenlängen 266 nm und 320 nm bestimmt. Die maximale Umwandlungseffizienz für die Verdopplung von 266 nm -Impulsen kann hierbei direkt aus Abbildung 3.13 bestimmt werden und beträgt $6 \cdot 10^{-6}$. Die Umwandlungseffizienz der SHG von 320 nm wurde nach dem gleichen Prinzip bestimmt, jedoch wurden die FF-Impulse ($\mathcal{E}_{320 \text{ nm}} = 12,3 \mu\text{J}$) auf den SBO Kristall fokussiert ($\varnothing = 0,44 \text{ mm}$). Trotz der $\sim 25\%$ geringeren Fluenz wurde eine Umwandlungseffizienz von $4 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. Ob dieses Verhalten durch die polydomänen Struktur des Kristalls erklärt werden kann, wurde mit Hilfe der bereits diskutierten numerischen Simulation überprüft. Mit ihr wurden Umwandlungseffizienzen als Funktion der FF Wellenlänge errechnet. Die FF-Impulse hatten hierbei eine Impulsdauer von 70 fs , die FF Wellenlänge wurde zwischen 260 nm und 400 nm variiert. Abbildung 3.14 zeigt die errechneten Umwandlungseffizienzen als Funktion der SH Wellenlänge. Aus ihr wird ersichtlich, dass die Umwandlungseffizienz bei Annahme der gemessenen Domänenstruktur mit abnehmender Wellenlänge tendenziell steigen sollte. Das errechnete Verhalten steht somit im Widerspruch zu dem gemessenen Werten. Die kleinen Strukturen in Abbildung 3.14 sind hierbei auf das Zusammenspiel der von der Wellenlängen abhängigen Gruppengeschwindigkeiten und Kohärenzlängen zurückzuführen. Das errechnete Verhältnis der Umwandlungseffizienzen beträgt $\sim 1,5$. Ob die Abweichung zwischen den experimentellen und numerisch errechneten Daten auf die nicht beachtete Absorption oder unzureichend genau bestimmte Domänenstruktur (wie z.B. die bereits erwähnte Existenz nichtaufgelösten Domänen) zurückzuführen ist konnte nicht abschließend geklärt werden.

Aus der gemessenen absoluten Umwandlungseffizienz und der Verstärkung durch die polydomän Struktur, kann die absolute Umwandlungseffizienz der nicht-phasenanangepassten SHG zu $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ errechnet werden. Diese ist etwa eine Größenordnung geringer als der durch Petrov et al. (2004) [45] bestimmte Wert. Anzumerken ist hierbei,

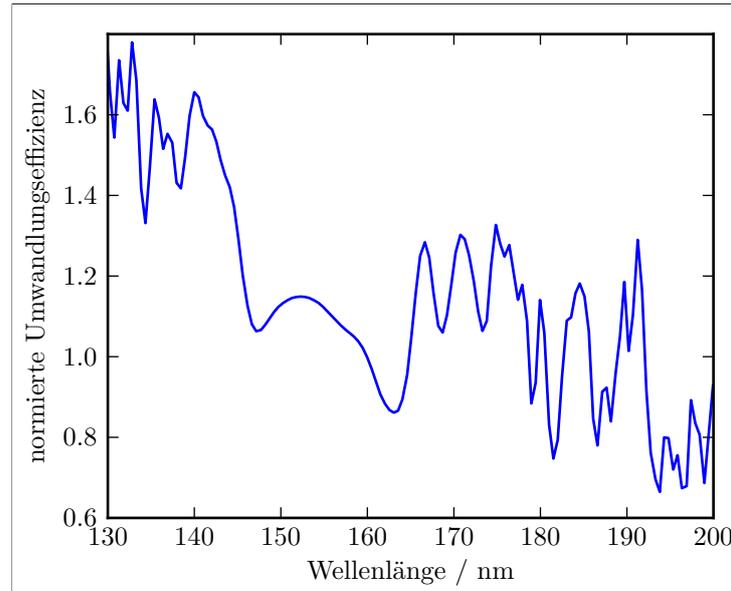


Abbildung 3.14.: Simulierte Umwandlungseffizienz der SHG unter Beachtung der gemessenen polydomänen Struktur als Funktion der SH Wellenlänge. Die Umwandlungseffizienzen wurde auf die Umwandlungseffizienz für $\lambda_{FF} = 160$ nm normiert.

dass die FF-Impulse in [45] deutlich stärker fokussiert wurden.

3.3.4. Impulsdauer

Wie in 2.1.2 beschrieben wird die zeitliche Charakterisierung von VUV-Impulsen typischerweise mit Hilfe einer nicht-resonanten Zwei-Farbenionisation (VUV-Impuls + Referenzimpuls) eines Edelgases durchgeführt. Auf Grund der geringen Intensität der im polydomän SBO Kristall erzeugten VUV-Impulse und der daraus folgenden sehr geringen Ionisationsrate des Edelgases konnte die Impulsdauer der VUV-Impulse nicht gemessen werden. Jedoch war eine zeitliche Charakterisierung der durch RQPM SHG erzeugten Impulse für größere Wellenlängen möglich, da hier eine Differenzfrequenzerzeugung (difference frequency generation - DFG) in einem BBO Kristall als nichtlinearer Prozess genutzt werden konnte. BBO ist nach KBBF (nicht kommerziell verfügbar) der Kristall mit der größten Doppelbrechung und ermöglichte somit, die zu charakterisierenden Impulse (der RQPM SHG) mit den kürzesten Wellenlängen zu erzeugen ($\lambda_{SH}^{\min} = 205$ nm, Abbildung 3.2). Auf Grund seiner hohen Doppelbrechung konnte des Weiteren die Impulsdauer und das Spektrum der im polydomänen SBO Kristall durch RQPM erzeugten SH und die Impulsdauer / das Spektrum der in einem BBO Kristall (Phasen Anpassung durch Doppelbrechung) erzeugten SH verglichen werden. Als BBO-Kristall wurde hierbei ein 0,1 mm dicker Typ-I Kristall mit einem Schnittwinkel von $\vartheta = 65^\circ$ verwendet.

Abbildung 3.15 zeigt den experimentellen Aufbau zur Erzeugung von UV-Impulsen sowie deren zeitliche Charakterisierung durch eine spektral aufgelöste Kreuzkorrelati-

on. Wie auch bei allen vorherigen Experimenten wurde der kommerzielle OPA genutzt,

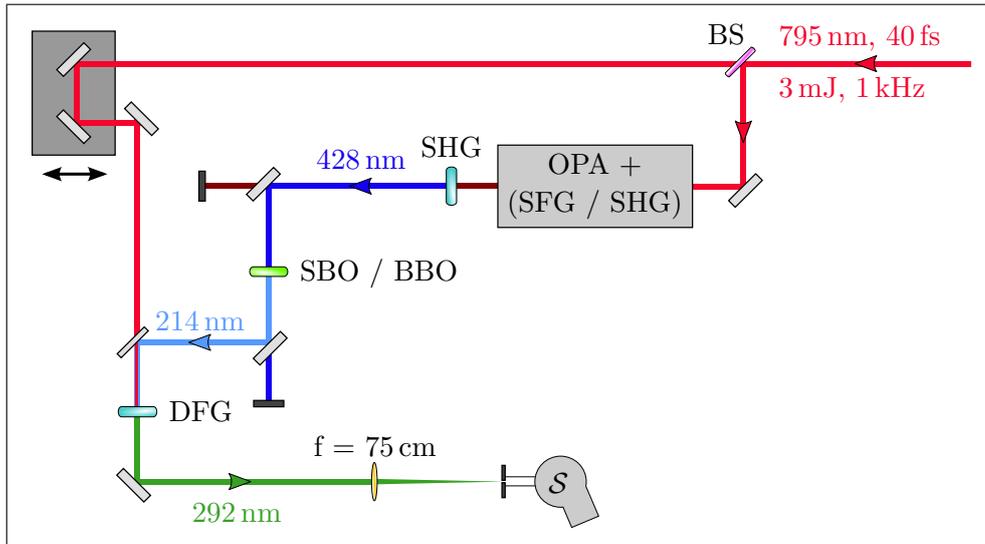


Abbildung 3.15.: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung von SH-Impulsen welche durch RQPM SHG in SBO oder phasenangepasster SHG in BBO erzeugt wurden. BS: Strahlteiler, SHG: 0,3 mm Typ-I BBO Kristall ($\vartheta = 29^\circ$), SBO / BBO: polydomäner SBO Kristall oder 0,1 mm Typ-I BBO Kristall ($\vartheta = 65^\circ$), DFG: 0,1 mm Typ-I BBO Kristall ($\vartheta = 55^\circ$), S: Spektrometer

um die FF-Impulse des SHG-Prozesses zu erzeugen. Dafür wurden wiederum 0,6 mJ der 795 nm-Impulse des Ti:Saphier Verstärkers mit Hilfe eines Strahlteilers abgetrennt. Der Idler des OPA wurde intern frequenzverdoppelt, sodass 856 nm-Impulse generiert wurden. Diese wurden in einem 0,3 mm dicken Typ-I BBO Kristall ($\vartheta = 29^\circ$) verdoppelt, um die blauen FF-Impulse des zu untersuchenden RQPM SHG Prozesses zu erzeugen. Die FF-Impulse wurden anschließend über mehrere dielektrische Spiegel auf den polydomänen SBO Kristall gelenkt, wobei dieser so ausgerichtet wurde, dass die b-Kristallachse parallel zur Polarisations Ebene der FF-Impulse lag ($bb - c$ Prozess, d_{32} aktiv). Durch die Ausnutzung von d_{32} wurden s-polarisierte UV-Impulse erzeugt, womit die verfügbaren dielektrischen Spiegel breitbandig genug waren, um das erzeugte Licht zu reflektieren ($\mathcal{R}_{(s-pol)} > \mathcal{R}_{(p-pol)}$). In einem weiteren Typ-I BBO Kristall (0,1 mm, $\vartheta = 55^\circ$) wurden die UV-Impulse mit einem Teil der verbliebenen 795 nm-Impulse des Verstärkers räumlich und zeitlich überlagert um ein DFG-Signal um 292 nm zu erzeugen. Die 795 nm-Impulse konnten mittels eines motorisierten Verfahrtschises verzögert werden, wodurch die Kreuzkorrelation zwischen den 795 nm-Impulsen und den UV-Impulsen gemessen werden konnte. Die 292 nm-Impulse wurden durch dielektrische Spiegel von den beiden erzeugenden Impulsen getrennt und mit Hilfe einer Quarzlinse ($f = 75$ cm) auf den Eingangsschlitzen des Spektrometers fokussiert.

Abbildung 3.16a) zeigt die spektral aufgelöste Kreuzkorrelationsmessung zwischen den UV-Impulsen und den 795 nm-Impulsen. Die gemessenen unregelmäßigen Strukturen resultieren hierbei aus dem RQPM des SHG-Prozesses. Durch Integration des

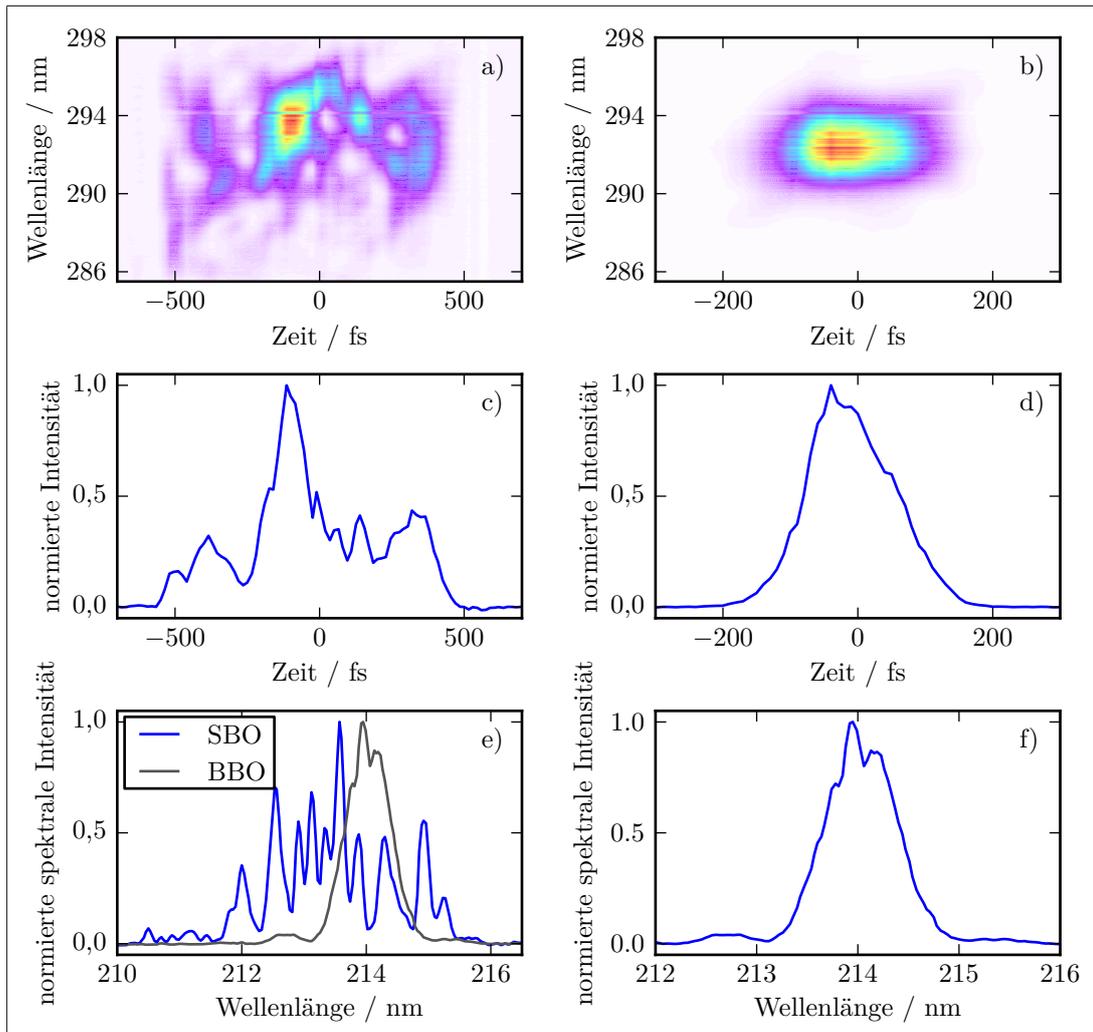


Abbildung 3.16.: Spektral aufgelöstes Kreuzkorrelation (a)+b)) und spektral integrierte Kreuzkorrelation (b)+c)) von UV-Impulsen und 795 nm-Impulsen sowie Spektrum der in polydomänem SBO (links) und BBO (rechts) erzeugten UV-Impulse (e)+f))

gemessenen Signals über die Wellenlänge (Abbildung 3.16c)) wird deutlich, dass auf Grund der hohen GVM von ~ 1070 fs/mm und der großen Kristalldicke ($d = 930$ μ m) die erzeugten Impulse stark verlängert sind ($\tau_{\text{RMS}} = 470$ fs, $\tau_{1/e^2} = 942$ fs). Um sub-100 fs-Impulse zu erzeugen, müsste der Kristall auf etwa 100 μ m poliert werden. Das hierdurch relativ kurze UV-Impulse erzeugt werden könnten, verdeutlicht die Referenzmessung mit dem 0,1 mm dünnen BBO-Kristall. Die GVM in BBO beträgt ~ 1120 fs/mm und ist somit größer als die GVM in SBO. Wie in Abbildung 3.16b) und d) zu sehen ist, sind die erzeugten UV-Impulse jedoch deutlich kürzer ($\tau_{\text{RMS}} = 126$ fs, $\tau_{1/e^2} = 247$ fs). Dass der RQPM SHG-Prozess sehr breitbandige Impulse erzeugt, wird in den direkt gemessenen Spektren (Abbildung 3.16 e) - f)) deutlich. Wäh-

rend die Bandbreite der im BBO erzeugten Impulse nur $\Delta\lambda_{1/e^2} = 1,3 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda_{\text{RMS}} = 1,1 \text{ nm}$) beträgt, haben die im polydomänen SBO erzeugten Impulse eine spektrale Breite von $\Delta\lambda_{1/e^2} = 3,5 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda_{\text{RMS}} = 2,5 \text{ nm}$).

3.4. Ausblick

Mit Hilfe der bestimmten Brechungsindizes von SBO im VUV-Spektralbereich und der damit möglichen Berechnung von Gruppengeschwindigkeiten kann durch Gleichung (3.29) [26, S. 177] die maximale Kristalldicke d errechnet werden, welche Impulsdauern ermöglicht die nicht auf Grund der GVM zusätzlich verlängert werden.

$$d = \frac{\tau_{FF}}{\left| \frac{1}{v_g^{\text{SH}}} - \frac{1}{v_g^{\text{FF}}} \right|} = \frac{\tau_{FF}}{\text{GVM}} \quad (3.29)$$

Für die Frequenzverdopplung von 320 nm-Impulse mit einer Impulsdauer von 70 fs errechnet man eine maximale SBO Kristalldicke von 20 μm . An Hand dieser Beispielrechnung wird deutlich, dass der Erzeugung kurzer fs-Impulse mit Hilfe von RQPM SHG in SBO enge Grenzen gesetzt sind, da die Impulsenergie linear mit der Dicke des Kristalls skaliert und somit dünnere Kristalle schwächere Impulse erzeugen. Alternativ zu sehr dünnen Kristallen kann statt der SHG die SFG zur VUV-Impulserzeugung verwendet werden. Da die SFG nur bei zeitlichem Überlapp der beiden erzeugenden Impulse erfolgt können trotz der Verwendung von relativ dicken Kristallen kurze Impulse erzeugt werden. Im Vergleich zu einem SHG Prozess weist ein SFG Prozess jedoch eine geringere Umwandlungseffizienz auf, was wiederum die maximale VUV-Impulsenergie begrenzen wird. Soll die generelle Umwandlungseffizienz gesteigert werden, muss die Ursache der Farbzentrenbildung identifiziert und eine Möglichkeit gefunden werden, deren Erzeugung trotz höherer Pumpintensitäten zu verhindern. Sollte es gelingen, die Domänendicke innerhalb der polydomänen Kristalle gezielt beeinflussen zu können, könnte die Umwandlungseffizienz ebenfalls deutlich gesteigert werden. Entsprechend Gleichung (3.1) ergibt sich beispielsweise für die Erzeugung von 160 nm Impulsen eine Domänendicke von 0,38 μm für eine QPM in 1. Ordnung.

4. Anwendung der Vierwellenmischung zur Erzeugung ultrakurzer, abstimmbarer VUV-Impulse

Ein prominenter $\chi^{(3)}$ -Prozesses ist die Vierwellenmischung (Four-wave-mixing – FWM) bei der im allgemeinsten Fall mit Hilfe dreier Eingangswellen verschiedener Farben eine neue, vierte Welle erzeugt wird. Ein Spezialfall der FWM ist die Frequenzverdreifung (Third harmonic generation – THG) bei der die drei erzeugenden Wellen identisch sind und die dritte Oberwelle erzeugt wird. Mittels solch einem THG Prozess konnten beispielsweise 200 nJ VUV-Impulse bei 90 nm erzeugt werden [34]. Hierfür wurden 35 fs, 270 nm Impulse in eine mit Krypton gefüllte Gaszelle fokussiert und die dort erzeugte dritte Harmonische (entspricht der neunten Harmonischen des Ti:Saphir) anschließend in einem Monochromator separiert. Die FWM wurde bereits in einer Vielzahl an Layouts und Farbkombinationen zur VUV-Impulserzeugung genutzt. Genannt sei hier die Erzeugung abstimmbarer VUV-Impulse durch FWM von sichtbaren fs-Impulsen (520 nm - 680 nm) und UV Impulsen (270 nm) in einer mit Argon gefüllten Kapillare [33]. Durch geeignete Wahl des Argon Drucks, abhängig von der Wellenlänge, konnten fs-Impulse mit Impulsenergien von ~ 100 nJ und Impulsdauern von 75 fs zwischen 168 nm und 182 nm erzeugt werden. Die 5. Harmonische des Ti:Saphir Laser (160 nm) wurde durch mehrere Ansätze der FWM erzeugt. Durch kollineare Mischung der Fundamentalen und dritten Harmonischen in einer mit 28 mbar Argon gefüllten Gaszelle konnten < 50 fs Impulse mit Impulsenergien von bis zu 240 nJ erzeugt werden [54]. Die Effizienz dieser Umwandlung konnte erheblich gesteigert werden, indem ein kleiner Winkel von etwa 15 mrad zwischen den beiden erzeugenden Strahlen eingeführt wurde [32]. In diesem nicht-kollinearen Layout konnten VUV-Impulse mit bis zu 2,5 μ J bei einem Druck von 440 mbar erzeugt werden. Durch spektrale Verbreiterung und anschließende Kompression konnte durch Dispersionskontrolle der Fundamentalen in diesem Layout die VUV-Impulsdauer von ~ 50 fs auf < 20 fs reduziert werden [55]. Die Impulsenergie dieser sehr kurzen Impulse betrug immer noch 400 nJ.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente und Überlegungen haben das Ziel, die in [32, 55] beschriebene Technik der VUV-Impulserzeugung mittels FWM zu erweitern. Zum einen wird untersucht, ob mit Hilfe der nicht-kollinearen FWM abstimmbare VUV-Impulse bei Wellenlängen kürzer als 160 nm ($> 7,75$ eV) erzeugt werden können [56]. Zum anderen wird eruiert, ob mit Hilfe von Filamentierung die Impulsdauer der in der FWM verwendeten UV-Impulse verkürzt werden kann [57]. Dies wird nötig wenn abstimmbare VUV-Impulse < 20 fs mit Hilfe der FWM erzeugt werden sollen, da die benötigte Bandbreite nicht mehr wie in [55] beschrieben durch eine sehr kurze

Fundamentale bereitgestellt werden kann.

Die FWM wurde zur Erzeugung der abstimmbaren VUV-Impulse genutzt, da dies eine hohe Umwandlungseffizienz ($8 \cdot 10^{-4}$ bei der Erzeugung von 160 nm Impulsen) verspricht. Um mit dieser Technik abstimmbare VUV-Impulse zu erzeugen muss folglich entweder die Fundamentale oder die dritte Harmonische durch einen abstimmbaren Impuls ersetzt werden. Infolge der Verfügbarkeit abstimmbaren Quellen im IR-Spektralbereich wurde die Fundamentale durch das von einem OPA erzeugte Licht ersetzt. Wegen ihrer hohen effektiven Nichtlinearität, großen Verstärkungsbandbreite, hohen Zerstörschwelle und weitem Transparenzbereich wurden Bismuttriboratkristalle (BiB_3O_6 – BIBO) in dem zweistufigen OPA verwendet [58, 59].

Während die Signalwelle des OPAs von $1,15 \mu\text{m}$ bis $1,6 \mu\text{m}$ abgestimmt werden kann, beträgt der Abstimmbereich der Idlerwelle $1,6 \mu\text{m}$ - $2,6 \mu\text{m}$. Auf Grund der Energieerhaltung folgt unter Vernachlässigung des wellenlängenabhängigen Brechungsindex aus

$$\lambda_{\text{VUV}} = \frac{\lambda_{\text{UV}} \lambda_{\text{IR}}}{2\lambda_{\text{IR}} - \lambda_{\text{UV}}} \quad (4.1)$$

ein Abstimmbereich von 145 nm - 150 nm bei der FWM von Signalwelle und dritter Harmonischer sowie 140 nm - 145 nm bei der FWM von Idlerwelle und dritter Harmonischer. Auf Grund des schmalen Reflexionsbereichs (144 nm - 156 nm) der zum Zeitpunkt des Experiments zur Verfügung stehenden VUV-Spiegel wurde ausschließlich die Signalwelle des OPAs für die VUV-Impulserzeugung genutzt.

Wie in [32] beschrieben, kann die Effizienz der FWM durch ein nicht-kollineares Layout deutlich gesteigert werden. Ursächlich hierfür ist die Phasenanpassung der FWM bei geeigneter Wahl von Gasdruck p und Winkel ζ zwischen den beiden erzeugenden Strahlen. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die FWM in Frequenz- und Impulsraum.

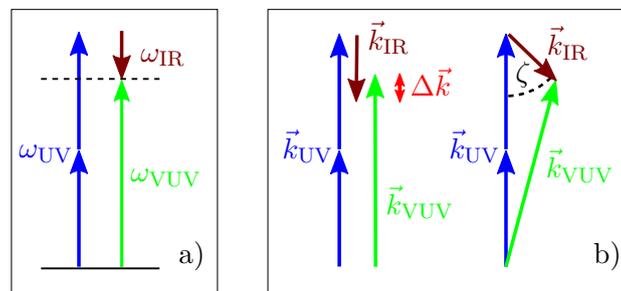


Abbildung 4.1.: a) Energieschema der FWM zur Erzeugung von VUV-Impulsen. b) Durch das Einführen eines Winkels ζ zwischen UV und IR-Licht kann die FWM Phasenangepasst werden.

Geometrisch kann durch Anwendung des Kosinussatzes ein Ausdruck für ζ bei gegebenen Wellenlängen und Gasdruck als Funktion der Wellenzahlen der IR-, UV- und VUV-Impulse hergeleitet werden.

$$\cos(\zeta) = \frac{k_{\text{IR}}^2 + 4k_{\text{UV}}^2 - k_{\text{VUV}}^2}{2 \cdot 2k_{\text{UV}}k_{\text{IR}}} \quad (4.2)$$

Unter Kleinwinkelnäherung kann $\cos(\zeta)$ in einer Taylorreihe entwickelt werden, wodurch sich Gleichung (4.2) zu

$$\left(1 - \frac{\zeta^2}{2}\right) = \frac{k_{\text{IR}}^2 + 4k_{\text{UV}}^2 - k_{\text{VUV}}^2}{2 \cdot 2k_{\text{UV}}k_{\text{IR}}} \quad (4.3)$$

$$\zeta(p) = \sqrt{\frac{\left(\frac{n_{\text{VUV}}(p)}{\lambda_{\text{VUV}}}\right)^2 - \left(2\frac{n_{\text{UV}}(p)}{\lambda_{\text{UV}}} - \frac{n_{\text{IR}}(p)}{\lambda_{\text{IR}}}\right)^2}{2\frac{n_{\text{UV}}(p)n_{\text{IR}}(p)}{\lambda_{\text{UV}}\lambda_{\text{IR}}}}} \quad (4.4)$$

vereinfacht. Für das hier als nichtlineares Medium genutzte Krypton errechnet man beispielsweise nach Gleichung (4.3) einen optimalen Winkel von $\zeta = 11$ mrad bei der Erzeugung von 149 nm Impulsen. Angenommen wurde hierfür ein Gasdruck von 150 mbar sowie 266 nm UV- und 1,24 μm IR-Impulse. Experimentell wurde durch iteratives Erhöhen des Gasdrucks und Anpassen des Winkels zwischen den beiden Strahlen die Konversionseffizienz maximiert.

4.1. Experimenteller Aufbau

Zur Erzeugung und Charakterisierung der abstimmbaren VUV-Impulse durch FWM wurde ein Ti:Saphir Verstärkersystem genutzt, welches 3 mJ Impulse mit 40 fs Dauer bei einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Mittenwellenlänge von 795 nm bereitstellt. Abbildung 4.2 zeigt den vollständigen Aufbau des Experiments. Um den OPA zu pumpen, wurden 50% der Fundamentalen mit Hilfe eines Strahlteilers abgetrennt. Die in ihm erzeugte Signalwelle wurde in einem gefalteten Prismenkompressor komprimiert (minimale Impulsdauern < 30 fs) und unter Ausnutzung der räumlichen Separation in der Fourierebene von der Idlerwelle getrennt. Die in dem Kompressor genutzten SF11 Prismen weisen im gesamten Abstimmbereich der Signalwelle normale Dispersion auf. Der Dispersionsnullpunkt von SF11 liegt bei 1,84 μm und ist somit hinreichend weit von der Signalwelle entfernt und ermöglicht die Dispersionskontrolle der Signalimpulse. Die komprimierten IR-Impulse zwischen 1,15 μm und 1,55 μm mit Impulsenergien von 40 μJ bis 100 μJ (Abbildung 4.3) wurden anschließend mit Hilfe einer BK7 Linse ($f = 0,75$ m) in eine Gaszelle fokussiert.

Von der zweiten Hälfte der Fundamentalen des Laserssystems wurden 60 μJ zur Impulsdauermessung abgetrennt. Das restliche Licht wurde nach dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Verfahren frequenzverdreifacht. Hierbei wurde ein 0,3 mm dünner BBO Kristall ($\theta = 29^\circ$) zur SHG und ein 0,1 mm dicker BBO Kristall ($\theta = 44^\circ$) zur SFG genutzt. Die so erzeugten 80 fs UV-Impulse, mit Impulsenergien von 90 μJ , wurden anschließend mit Hilfe eines gekrümmten Spiegels ($f = 1$ m) ebenfalls in die Gaszelle fokussiert. In dieser wurden die UV- und IR-Impulse zeitlich und räumlich überlagert, um durch FWM VUV-Impulse zu erzeugen.

Die erzeugten VUV-Impulse wurden mit Hilfe mehrerer planarer und gekrümmter dielektrischer Spiegel ($\mathcal{R}((145 - 155) \text{ nm}) > 0,90$) zunächst kollimiert und von den anderen Farben getrennt, um anschließend auf verschiedene Diagnosegeräte reflektiert zu

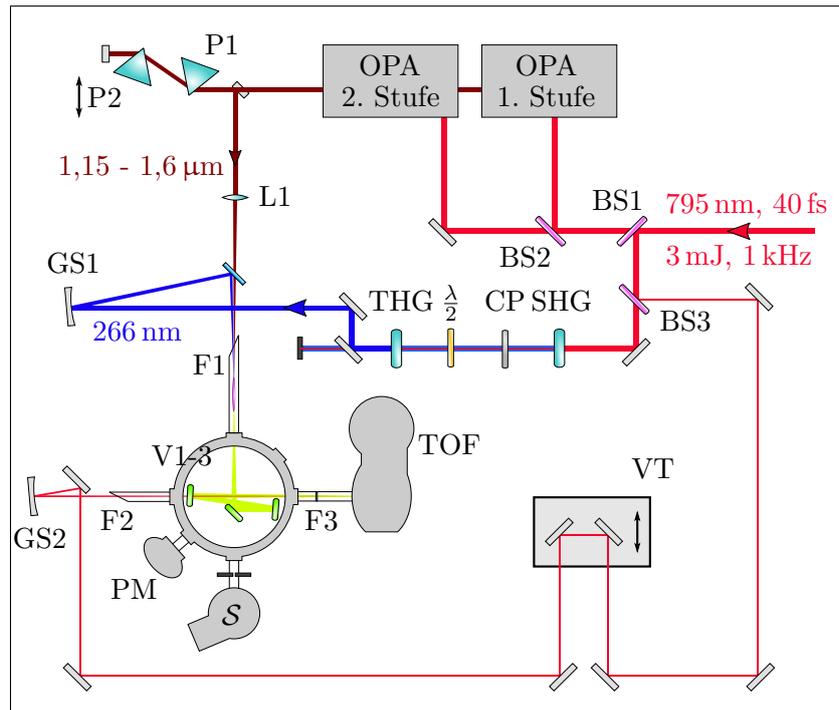


Abbildung 4.2.: Experimenteller Aufbau zur Erzeugung und Charakterisierung abstimmbarer VUV-Impulse mittels FWM. BS1: Abspaltung des Pumplichts der THG, BS2: Aufteilung des Pumplichts des OPAs zwischen den beiden OPA Stufen, BS3: 4% Strahlteiler um Probeimpuls abzuspalten, P1-2: SF11 Prismen zur Kompression der IR-Impulse, L1: $f = 0,75$ m BK7 Linse, SHG: BBO Kristall zur Frequenzverdopplung, CP: Calcitplatte um die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von FF und SH zu kompensieren, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Platte zur Polarisationsdrehung der FF um 90° , THG: BBO Kristall zur Erzeugung der dritten Harmonischen mittels SFG, GS1: dielektrischer Fokussierspiegel $f = 0,6$ m, GS2: Al-Fokussierspiegel $f = 1$ m, VT: motorisierter Verzögerungstisch, V1-V3: exemplarisch dargestellte dielektrische Spiegel für VUV, plan bzw. gekrümmt, F1-2: $0,5$ mm CaF_2 Fenster, F3: $0,2$ mm MgF_2 Fenster, TOF: Flugzeitspektrometer zur Impulsdauermessung, PM: VUV-Impulsenergiemessgerät, S: VUV-Spektrometer

werden. Während die Impulsenergie mit Hilfe des Leistungsmessgeräts „Star Tech Instruments QF-16C“ gemessen wurde, wurden die VUV-Spektren durch eine Kombination aus einem $0,2$ m Monochromator „McPherson 234/302“ und einer VUV-sensitiven CCD Kamera „Andor D0420-BN-995“ detektiert. Die VUV-Impulsdauer wurde wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben durch eine Kreuzkorrelation mit den FF-Impulsen gemessen. Als Edelgas wurde Xenon verwendet, womit zur Ionisation ein VUV-Photon ($8,21$ eV – $8,43$ eV) und drei IR-Photonen ($3 \cdot 1,55$ eV) benötigt wurden. Die VUV-Impulsdauer konnte demnach durch Gleichung (2.8) berechnet werden, wobei $n = 3$ gilt.

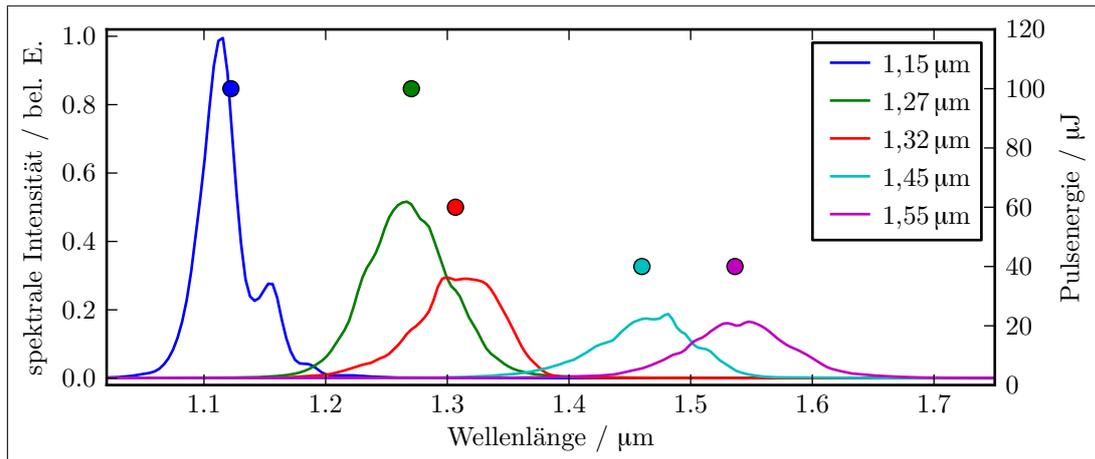


Abbildung 4.3.: Abstimmbereich sowie Impulsenergie (rechte Achse) der komprimierten durch den OPA erzeugten IR-Impulse vor dem Eingangsfenster der Gaszelle. [56]

4.2. Ergebnisse

4.2.1. Spektaler Abstimmbereich

Im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten [32, 55, 54] wurde in diesem Experiment hauptsächlich Krypton als nichtlineares Medium in der Gaszelle verwendet, welches im Vergleich zu Argon ein etwa doppelt so großes n_2 aufweist ($30,69 \cdot 10^{-20} \frac{\text{cm}^2}{\text{W bar}}$). Auf Grund der höheren Nichtlinearität konnten geringfügig höhere VUV-Impulsenergien bei jeweils optimalen Druck und Winkel für die meisten Wellenlängen erzielt werden. Lediglich bei der Erzeugung der längsten VUV-Wellenlänge (151 nm) durch 1150 nm IR-Licht erzielte Argon höhere Umwandlungsraten. Das beobachtete Verhalten der VUV-Impulsenergie zu Druck und Winkel entspricht dem in Ghotbi et al. (2010) [32] beschriebenen Verhalten bei der Erzeugung von 160 nm Licht. Bei optimalen Phasen Anpassungswinkeln steigt die VUV-Energie mit dem Gasdruck auf Grund steigender Nichtlinearität bis zu einem spezifischen Maximum. Ab diesem Maximum wirkt sich die Verkürzung der geometrischen Wechselwirkungslänge auf Grund des steigenden Phasen Anpassungswinkels so stark aus, das die Impulsenergie wieder sinkt. Der experimentell bestimmte optimale Winkel ζ von 20 mrad - 25 mrad bei einem Kr Druck von 150 mbar - 250 mbar liegt in guter Übereinstimmung mit den nach Formel (4.3) berechneten Winkeln $\zeta(200 \text{ mbar}) \in (21 \text{ mrad} - 27 \text{ mrad})$. Allgemein variiert die VUV-Impulsenergie geringfügig und beträgt im gesamten Abstimmbereich zwischen 40 nJ und 90 nJ, siehe Abbildung 4.4 (gezeigtes Spektrum und Impulsenergie bei 151 nm wurden in Argon gemessen). Die Hauptursachen hierfür sollten zum einen die wellenlängenabhängige Strahlqualität der IR-Impulse des OPA sein und natürlich zum anderen die wellenlängenabhängige Impulsenergie der Signalwelle des OPA (Vergleich 4.3). Ob das schlechte Verhalten von Kr bei 151 nm auf Mehrfarben-Absorption/Ionisation in Folge einer Zwischenresonanz zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend geklärt

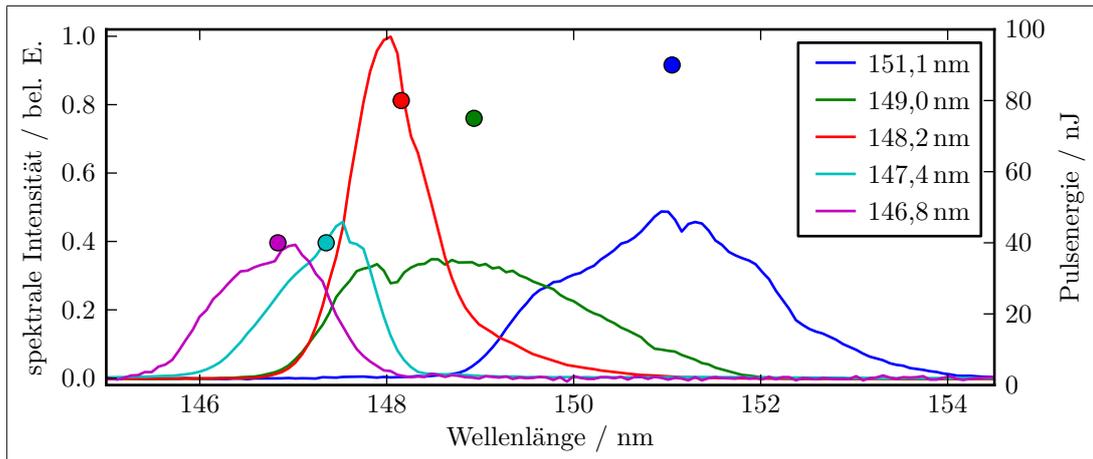


Abbildung 4.4.: Abstimmbereich und Pulsenergie (rechte Achse) der durch FWM erzeugten VUV-Impulse. Die Farbkodierung entspricht Abbildung 4.3 Für die Messungen zwischen 147 nm und 149 nm wurde Krypton als nichtlineares Medium verwendet. Bei 151 nm musste Argon verwendet werden da Krypton sehr geringe Konversionseffizienzen aufwies. [56]

werden, es erscheint aber sehr wahrscheinlich.

Die spektrale Bandbreite der VUV-Impulse beträgt 1,5 nm für die kürzesten VUV-Wellenlängen (147 nm–148 nm) und 3,0 nm für die längste VUV-Wellenlänge (151 nm), Abbildung 4.4. Um dieses Verhalten sowie den Zusammenhang zu der spektralen Bandbreite der IR-Impulse zu untersuchen, wurden sowohl die VUV-Spektren als auch die IR-Spektren Fourier-transformiert. Abbildung 4.5a)-e) zeigt nochmals die aus den Abbildungen 4.3 und 4.4 bekannten Spektren. Um die zusammengehörenden IR- und VUV-Spektren vergleichen zu können, wurden diese um die jeweilige Mittenfrequenz aufgetragen. Abbildung 4.5f)-k) zeigt die Fourier-Transformation der entsprechenden Spektren. Die in den Legenden angegebenen Halbwertsbreiten der transformierten Spektren zeigen deutlich, dass die VUV-Impulse bei 151 nm und 149 nm im Vergleich zu ihren erzeugenden IR-Impulsen spektral stark verbreitert sind. Die Ursache hierfür ist vor allem in den hohen Pulsenergien bei 1,15 μm und 1,27 μm zu suchen, wodurch Selbstphasenmodulation (self-phase modulation – SPM) und Kreuzphasenmodulation (cross-phase modulation – XPM) mit dem UV Licht begünstigt wird, was zu der beobachteten Verbreiterung führen kann (siehe Kapitel 2.4). Diese Annahme wird auch durch die nahezu identischen Fourierlimits der drei kurzwelligen VUV-Impulse bekräftigt. Die von dem OPA gelieferten IR-Impulse für deren Erzeugung sind deutlich schwächer wodurch SPM und XPM abnehmen. In weiterführenden Experimenten könnte durch die Messung des Spektrums der IR-Impulse hinter dem Fokus überprüft werden, ob SPM auftritt. In diesem Fall sollten die Spektren spektral verbreitert sein und charakteristische Oszillationen aufweisen. Hervorzuheben ist, dass auch ohne spektrale Verbreiterung die Spektren der VUV-Impulse Impulsdauern zwischen 20 fs und 30 fs unterstützen.

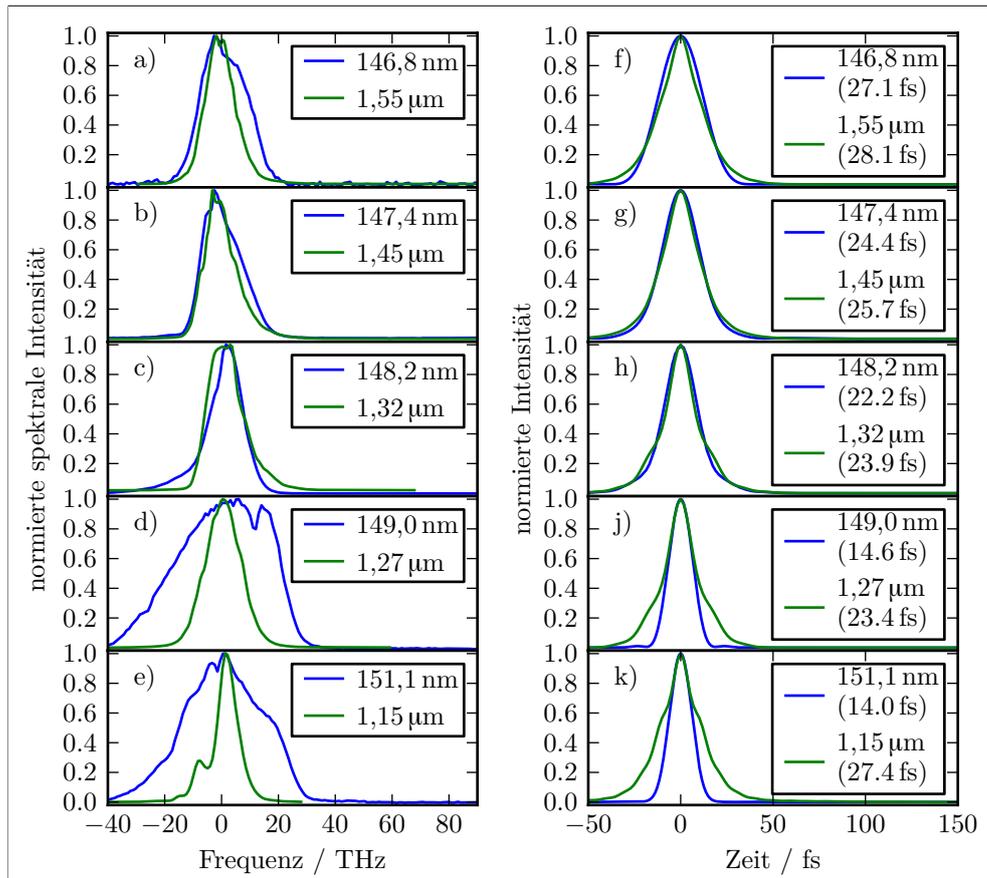


Abbildung 4.5.: a)-e) Gemessene VUV- und dazugehörige erzeugende IR-Spektren (aufgetragen über Abweichung von der jeweilige Mittenfrequenz). f)-k) Fouriertransformation der VUV- und IR-Spektren. In den Legenden sind die Halbwertsbreiten der Fouriertransformationen angeben.

4.2.2. Zeitliche Charakterisierung

Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft die Kreuzkorrelationen der FF mit den durch FWM erzeugten Impulsen bei 147 nm, 148 nm und 149 nm. Um aus den gemessenen Kreuzkorrelationsdauern zwischen 41 fs und 51 fs die Impulsdauern der VUV-Impulse berechnen zu können, wurde die Impulsdauer der FF innerhalb des TOF bestimmt. Hierfür wurden in einer separaten Messung alle wesentlichen dispersiven optischen Elemente in den Strahlengang der FF eingebracht und die Impulsdauer mit Hilfe eines SPIDERS bestimmt. Mit der so ermittelten FF-Impulsdauer von 45 fs konnten nach Gleichung (2.8) die Impulsdauern der VUV-Impulse auf 32 fs (147 nm), 34 fs (148 nm) und 44 fs (149 nm) errechnet werden. Die über den gesamten Abstimmbereich gemessenen VUV-Impulsdauern waren allesamt kleiner 45 fs, jedoch immer deutlich länger als das aus den gemessenen Spektren errechnete Fourierlimit. Auch die in [55] aufgezeigte Möglichkeit zur Vorkompensation der akkumulierten Dispersion im VUV-Strahlengang durch gezielte Streckung der IR-Impulse ermöglichte keine bessere Komprimierung der VUV-

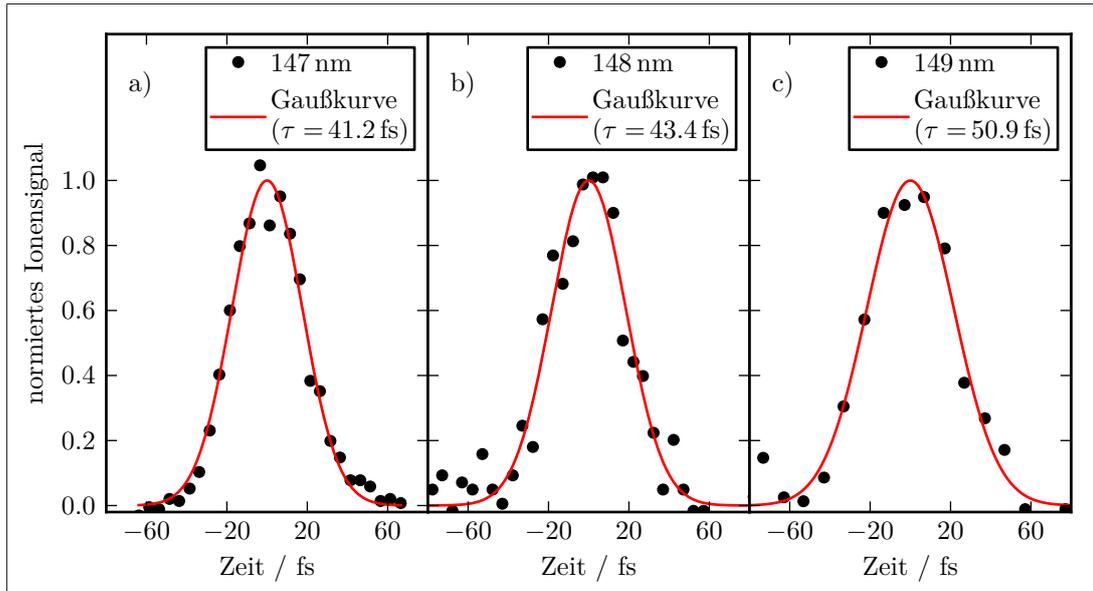


Abbildung 4.6.: Kreuzkorrelationsmessungen der durch FWM erzeugten VUV-Impulse mit der FF für Impulse bei 147 nm a), 148 nm b) und 149 nm c). Aus den Halbwertsbreiten der angepassten Gaußkurven (siehe Legende) können nach Gleichung (2.8) VUV-Impulsdauern von 31 fs, 34 fs und 44 fs errechnet werden.

Impulse innerhalb des TOF. Da durch diese Technik lediglich die zweite Ordnung der Phase kompensiert werden kann, ist die verbleibende Streckung der VUV-Impulse vermutlich auf höhere Dispersionsordnungen zurückzuführen. Eine Möglichkeit dies abschließend zu prüfen wäre die Detektion der erzeugten Photoelektronen (statt der Ionen) in einem hochauflösenden Spektrometer. Hierdurch könnte zusätzlich zu der Anzahl, auch die Änderung der kinetischen Energie der erzeugten Photoelektronen extrahiert werden. Das aufgenommene Photoelektronenspektrum entsprach damit einer typischen FROG-Spur aus der sich die Phase der VUV-Impulse extrahieren ließe [60]. Zum Zeitpunkt der hier gezeigten Messungen stand jedoch kein Spektrometer zur Verfügung welches Photoelektronen mit hinreichend hoher Auflösung detektieren konnte, wodurch obige Vermutung nicht verifiziert werden konnte.

4.3. Ausblick: Erzeugung von sub-20 fs VUV-Impulsen

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die in [32] demonstrierte Technik der nicht-kollinearen FWM erfolgreich adaptiert werden konnte, um abstimmbare VUV-Impulse zu erzeugen. Hierbei wurde beobachtet dass die Impulsdauer der VUV-Impulse durch die Impulsdauer / Bandbreite der IR-Impulse begrenzt ist. Die Ursache für die nahezu identischen Fourier-Limits der IR- und VUV-Impulse kann in Gleichung (4.5) gefunden werden.

$$I_{\text{VUV}}(t) \propto \frac{|\chi^{(3)}|^2 L^2}{n_{\text{TH}}^2 n_{\text{IR}} n_{\text{VUV}} \lambda_{\text{VUV}}^2} \cdot I_{\text{IR}}(t) I_{\text{TH}}^2(t) \cdot \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k \cdot L}{2} \right) \quad (4.5)$$

Sie wird unter Kleinsignalnäherung (Intensität der TH bleibt konstant) und der Annahme ebener Wellen hergeleitet und beschreibt das zeitabhängige Intensitätsprofil der VUV-Impulse in Abhängigkeit der Intensitätsprofile der erzeugenden Impulse, des Wellenzahlfehlers Δk und dem im nichtlinearen Medium zurückgelegten Weg L [61, S. 45]. Da der erste Faktor in Gleichung (4.5) lediglich eine Skalierung darstellt und der dritte Faktor auf Grund der Phasenanpassung der nicht-kollinearen FWM bei geeigneter Wahl von Winkel und Druck identisch eins ist, wird das VUV-Intensitätsprofil lediglich durch die Intensitätsprofile der erzeugenden Impulse beschrieben. Werden nun der Einfachheit halber sowohl für den IR- als auch den TH-Impuls gaußförmige Intensitätsprofile mit den Halbwertsbreiten $\tau_{\text{IR, TH}}$ angenommen und der Einfluss der Dispersion auf die Phasen der drei Impulse vernachlässigt, ergibt sich die Impulsdauer des VUV-Impulse nach

$$\tau_{\text{VUV}} = \frac{\tau_{\text{IR}}\tau_{\text{TH}}}{\sqrt{\tau_{\text{TH}}^2 + 2\tau_{\text{IR}}^2}}. \quad (4.6)$$

Aus den beiden Impulsdauern 30 fs (IR) und 80 fs (TH) errechnet man mittels (4.6) ein Fourier-Limit der VUV-Impulsdauer von 28 fs. Dass die VUV-Impulsdauer nicht deutlich kürzer als die IR-Impulsdauer werden kann, liegt an den relativ langen TH-Impulsen. Im Grenzfall $\tau_{\text{TH}} = \infty$ (cw-Licht) ergeben sich identische VUV- und IR-Impulsdauern. An Hand von Gleichung (4.6) wird des Weiteren deutlich, dass die VUV-Impulsdauer theoretisch deutlich verringert werden kann, wenn 30 fs lange IR-Impulse mit sehr kurzen TH-Impulsen gemischt werden könnten. Nimmt man exemplarisch eine FWM von IR- und TH-Impulsen mit Impulsdauern von 30 fs und 20 fs an, so errechnet man einen Fourier-limitierten Impuls von weniger als 13 fs Dauer.

Um solch kurze TH-Impulse zu erzeugen, müssen die in den beiden BBO-Kristallen erzeugten Impulse zunächst spektral verbreitert und anschließend komprimiert werden. Im IR-Spektralbereich werden hierfür entweder mit Edelgas gefüllte Hohlwellenleiter oder Filamente in Edelgasen genutzt [62]. Beide Techniken beruhen darauf, dass die zu verbreiternden Impulse über eine lange Strecke (mehrere 10 cm bis Meter) mit sehr kleinem Durchmesser propagieren. Die hierdurch bedingten sehr hohen Intensitäten begünstigen SPM, wodurch an der Vorderflanke des Impulses neue kurzwellige Frequenzen und an der Hinterflanke des Impulses neue langwellige Frequenzen erzeugt werden [25] (siehe Kapitel 2.4). Die spektral verbreiterten Impulse werden anschließend durch einen Prismen-, Gitterkompressor oder gechirpte Spiegel komprimiert.

Nagy et al. [63] demonstrierte die Kompression von 110 fs langen UV-Impulsen ($\lambda = 248$ nm) mit Hilfe eines Hohlwellenleiters (gefüllt mit Neon bei einem Druckgradient von 0 bar auf 2 bar) und Gitterkompressors auf 25 fs. Da die Erzeugung von Farbzentren in der Faserwand bei den hier verwendeten relativ hohen Photonenenergien (im Vergleich zum IR) und Impulsenergien sehr wahrscheinlich ist, wurde statt eines Hohlwellenleiters ein Filament in Argon zur spektralen Verbreiterung der TH-Impulse genutzt.

Abweichend zu dem bisher verwendeten Laser wurde ein Ti:Saphir Verstärker für diese Untersuchungen genutzt, welcher bei 1 kHz 805 nm-Impulse mit bis zu 10 mJ Impulsenergie und Impulsdauern von $\tau = 135$ fs emittiert. Von der verfügbaren Energie

\mathcal{E} wurden 7 mJ verwendet. Damit betrug die Spitzenleistung nach Formel (4.7) ~ 50 GW und war etwas größer als die Spitzenleistung der Impulse, die zur Erzeugung der TH für die FWM im obigen Experiment verwendet wurden (~ 35 GW).

$$P_{\text{peak}} = 0,94 \cdot \frac{\mathcal{E}}{\tau} \quad (4.7)$$

Die UV-Impulse wurden nach dem bekannten Schema (Kapitel 2.3) der THG durch zwei BBO Kristall, eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte und eine Calcitplatte erzeugt. Auf Grund der relativ langen Impulsdauer der FF-Impulse ergeben sich nach Formel (3.29) (keine Streckung auf Grund GVM) maximale Kristalldicken von 710 μm (SHG) sowie 180 μm (SFG). Im Experiment wurde daher ein 0,5 mm dicker sowie ein 0,1 mm dicker Kristall verwendet. Um die Umwandlungseffizienz zu maximieren, wurde der Strahldurchmesser der FF-Impulse vor dem ersten BBO Kristall durch ein 8:3 Galilei Teleskop auf ~ 10 mm verkleinert. Die erzeugten UV-Impulse mit einer Mittenwellenlänge von 268 nm, einer Impulsenergie von 900 μJ und Impulsdauern von ~ 150 fs wurden durch mehrere dielektrische Spiegel von der FF und SH getrennt und mit Hilfe eines gekrümmten Al-Spiegels (ROC = 1,2 m) in eine Gaszelle fokussiert. Wie in Kapitel 2.4 diskutiert bildet sich in der mit Argon gefüllten Gaszelle durch das Wechselspiel von Selbstfokussierung und Plasmadefokussierung ein Filament aus. Dieses hatte eine Länge von bis zu 25 cm. Die für die Selbstfokussierung nötige kritische Leistung P_{kr} errechnet sich für Argon mit dem nichtlinearen Brechungsindex $n_2 = 29 \cdot 10^{-20} \frac{\text{cm}^2}{\text{Wbar}}$ [64] zu

$$P_{\text{kr}} = \frac{3,77\lambda_0^2}{8\pi n n_2} = 371 \text{ MW}. \quad (4.8)$$

Die in den BBO Kristallen erzeugten UV-Impulse mit Spitzenleistungen von 8,5 GW übertrafen diese deutlich und ermöglichten somit die Erzeugung des Filaments. Die durch SPM erzeugten breitbandigen UV-Impulse wurden hinter der Gaszelle durch einen weiteren gekrümmten Al-Spiegel (ROC = 1,2 m) kollimiert und anschließend durch einen einfach gefalteten Prismenkompressor komprimiert. Als Eingangs- und Ausgangsfenster der Gaszelle wurden 0,5 mm dicke CaF_2 Brewsterfenster verwendet. Um die Prismen in dieser Machbarkeitsstudie nicht zu beschädigen, wurde die Impulsenergie durch einen 50:50 Strahlteiler vor dem Kompressor halbiert. Die Impulsdauer der komprimierten Impulse wurden mit dem im Kapitel 2.1.1 beschriebenen SD-FROG gemessen [21].

In einem ersten Schritt wurde die spektrale Verbreiterung in Abhängigkeit des Argondrucks in der Gaszelle untersucht. Hierfür wurden alle in Abbildung 4.7a) dargestellten Spektren durch Impulse mit einer Energie von 900 μJ erzeugt. Wie ersichtlich ist, steigt die Bandbreite der Impulse hinter der Gaszelle mit dem Druck in der Zelle, wobei bereits bei 150 mbar die Bandbreite von ursprünglich 1,3 nm (schwarze Kurve) auf 4,5 nm (rote Kurve) steigt. Da ab etwa 800 mbar das Filament und die erzeugten Impulse instabil wurden, wurden die weiteren Untersuchungen bei einem Druck von 650 mbar durchgeführt. Die Transmission der Gaszelle bei 266 nm betrug für diesen Druck 70%, wobei die Hälfte der Verluste auf Reflexions- und Absorptions-

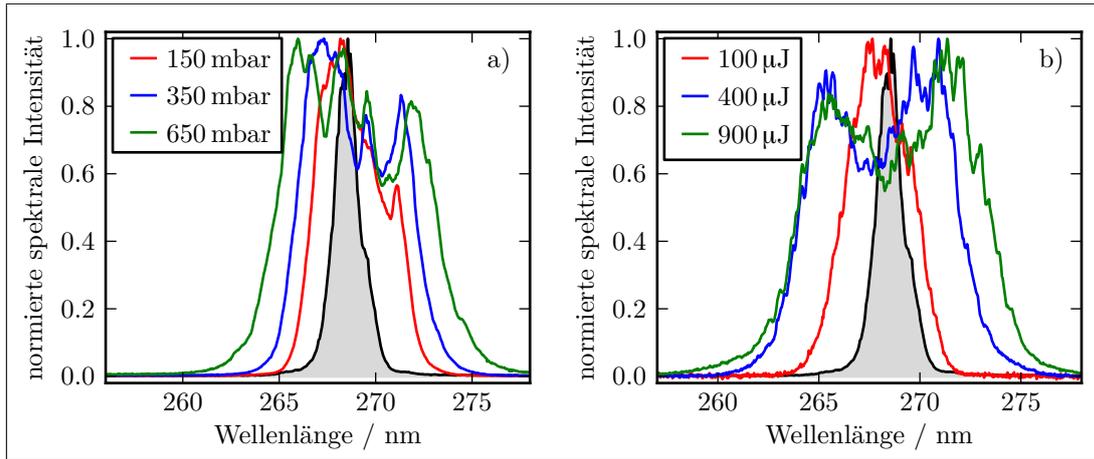


Abbildung 4.7.: a) Eingangsspektrum (schwarz) der UV-Impulse ($\mathcal{E} = 900 \mu\text{J}$) in die Gaszelle sowie verbreiterte UV-Spektren für Argondrücke zwischen 150 mbar und 650 mbar b) Verbreiterung des Eingangsspektrums in Abhängigkeit der Impulsenergie der UV-Impulse vor der Gaszelle ($p = 650 \text{ mbar}$). Die beiden Messreihen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt, wodurch die unterschiedlichen Spektren der beiden grünen Kurven zu erklären sind. [57]

verluste in den Fenstern der Gaszelle zurückzuführen sind. Die bei 650 mbar erzeugten Impulse hatten eine Bandbreite von 8,3 nm (grüne Kurve). Mit Hilfe einer Fourier-Transformation errechnet man für diese Impulse eine minimale Impulsdauer von 16 fs. Entsprechend Formel (4.6) könnten bei vollständiger Kompression VUV-Impulse von weniger als 11 fs durch FWM mit 30 fs langen IR-Impulsen erzeugt werden.

In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss der Impulsenergie auf die spektrale Verbreiterung untersucht. Hierzu wurde durch Manipulation der $\frac{\lambda}{2}$ -Platte zwischen den beiden BBO Kristallen die Phasenanpassung im zweiten BBO verschlechtert und die Impulsenergie der UV-Impulse auf bis zu $100 \mu\text{J}$ abgesenkt. Der Argondruck in der Zelle betrug bei allen in Abbildung 4.7b) gezeigten Kurven 650 mbar. Bereits bei einer Impulsenergie von $100 \mu\text{J}$ (rote Kurve) vergrößert sich die Bandbreite von 1,3 nm auf 3,7 nm. Werden etwa 50% der verfügbaren Energie ($P = 3,8 \text{ GW}$) in die Gaszelle fokussiert unterstützen die Spektren mit einer Bandbreite von 7,9 nm bereits Impulsdauern $< 18 \text{ fs}$. Sowohl der Zusammenhang zwischen Bandbreite und Gasdruck als auch der Zusammenhang von Bandbreite und Impulsenergie kann qualitativ durch den Ursprung der spektralen Verbreiterung erklärt werden. In Kapitel 2.4 wurde gezeigt, dass diese in der zeit- / intensitätsabhängigen Änderung des Brechungsindex und der daraus folgenden zeitabhängigen Phasenverschiebung begründet ist. Nach Gleichung (2.23) wächst die spektrale Verbreiterung proportional mit der Intensität und dem nichtlinearen Brechungsindex n_2 . Demnach erklärt Gleichung (2.23) qualitativ Abbildung 4.7b). Börzönyi et al. (2010) zeigte, dass der nichtlineare Brechungsindex von Argon linear vom Gasdruck abhängt [65]. Folglich wird auch Abbildung 4.7a) qualitativ durch Gleichung (2.23) erklärt.

Abschließend wurde die Impulsdauer der durch den Prismenkompressor komprimier-

ten Impulse bei unterschiedlichen Impulsenergien untersucht. Die Fourier-Limits der gemessenen Spektren stellen hierbei die kürzest möglichen Impulsdauern dar und sinken von 34 fs (Spektrum vor der Filamentierung) auf 15 fs (grüne Kurve Abbildung 4.7b)). Durch optimieren des Abstandes der beiden Prismen sowie des Lichtwegs durch eines der Prismen konnten die Phasen zweiter und dritter Ordnung beeinflusst und die Impulsdauer minimiert werden. Abbildung 4.8a) zeigt, dass entsprechend der verfügbaren Bandbreite die komprimierte Impulsdauer mit steigender UV-Impulsenergie von 36 fs ($85 \mu\text{J}$) auf unter 20 fs verringert werden konnte. Für die nicht vollständi-

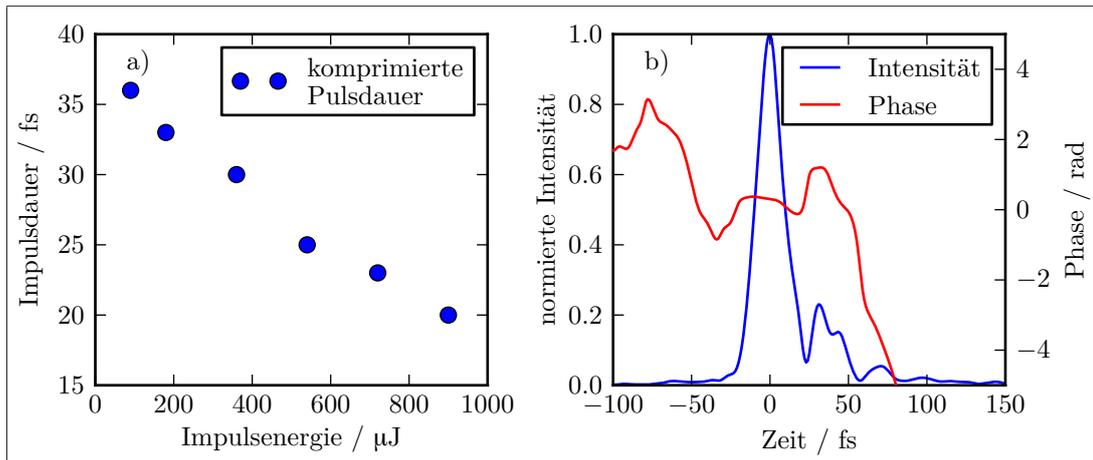


Abbildung 4.8.: a) Mit SD-FROG gemessene komprimierte Impulsdauern bei UV-Impulsenergien zwischen $85 \mu\text{J}$ und $900 \mu\text{J}$ und einem Argondruck von 650 mbar. b) Zeitliche Impulsform und Phase des kürzesten erzeugten Impuls bei maximaler UV-Impulsenergie und einem Druck von 650 mbar. [57]

ge Kompression der Impulse sind insbesondere Phasenterme der Ordnung drei und höher verantwortlich, welche mit einem Prismenkompressor schwer bis gar nicht zu kontrollieren sind. Anschaulich wird dies in Abbildung 4.8b) deutlich. Sie zeigt die mittels FROG errechnete zeitliche Impulsform bei maximaler UV-Impulsenergie mit einer Halbwertbreite von 19,8 fs. Die hier gemessenen Nachimpulse sind charakteristisch für Phasenterme ungerader Ordnung.

Der Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit der von Nagy et al. publizierten Komprimierung von 248 nm Impulsen in einem Hohlwellenleiter zeigt, dass mit Hilfe der Filamentierung kürzere UV-Impulse (< 20 fs Filamentierung, 24 fs Hohlwellenleiter) mit höheren Impulsenergien ($300 \mu\text{J}$ Filamentierung, $200 \mu\text{J}$ Hohlwellenleiter) erzeugt werden konnten, obwohl die UV-Impulse vor der Komprimierung länger und schwächer waren (150 fs zu 110 fs und $900 \mu\text{J}$ zu 2,9 mJ). Insbesondere die deutlich höhere Transmission von 70 % der Gaszelle (Hohlwellenleiter 13 %) spricht für die Verwendung der Filamentierung um sehr kurze UV-Impulse zu erzeugen.

Aus zeitlichen Gründen konnte im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr untersucht werden, ob mit Hilfe der durch Filamentierung komprimierten UV-Impulse sub-20 fs VUV-Impulse erzeugt werden können.

5. Erzeugung von 133 nm, sub-60 fs Impulsen durch Sechswellenmischung

Im vorherigen Kapitel wurde aufgezeigt, dass mit Hilfe der Vierwellenmischung in einer nicht kollinearen Anordnung abstimmbare fs-Impulse erzeugt werden können. Diese Impulse sind mit ihren Photonenenergien von 8,21 eV – 8,43 eV im Vergleich zu den in Ghotbi et al. [32] beschriebenen Impulsen der 5. Harmonischen des Ti:Saphir (7,75 eV) deutlich blau verschoben, womit höher angeregte Zustände von Atomen und Molekülen besetzt oder tiefer liegende Zustände ionisiert werden können. Der nächste logische Schritt um die Photonenenergien weiter zu steigern, ist die effiziente Erzeugung der 6. Harmonischen des Ti:Saphir (133 nm, 9,33 eV). Um mit Hilfe der bisher genutzten FWM diese zu erzeugen, könnte die 4. Harmonische (FH) mit der SH gemischt werden. Hierfür würde die SH durch SHG in einem ersten BBO und die FH durch SHG und zweimalige SFG in drei weiteren BBO Kristallen erzeugt. Auf Grund dieses komplexen Layouts und der großen Akkumulation an nichtlinearer Phase in den Kristallen sowie der Vielzahl an nötigen nichtlinearen Prozessen erscheint eine Adaption der nicht kollinearen FWM für die Erzeugung der 6. Harmonischen nicht vielversprechend.

Erst kürzlich zeigte Horio et al., dass die Verwendung der vier BBO Kristalle mit Hilfe einer kaskadierten FWM umgangen werden kann. Mit ihr konnten 5 nJ, 133 nm VUV-Impulse mit Impulsdauern < 17 fs erzeugt werden [35]. Hierfür wurden 0,49 mJ FF des Ti:Saphir sowie 0,44 mJ SH-Impuls kollinear in eine mit 266 mbar Neon gefüllte Gaszelle fokussiert. Die 6. Harmonische wird in dieser durch verschiedene kaskadierte FWM Prozesse erzeugt. Ein solcher Prozess läuft beispielsweise wie folgt ab. Die SH und FF-Impulse erzeugen in einem ersten Schritt durch FWM die TH ($2\omega + 2\omega - \omega = 3\omega$). In einer weiteren FWM wird die 5. Harmonische und 4. Harmonische erzeugt ($3\omega + 3\omega - \omega = 5\omega$ und $3\omega + 3\omega - 2\omega = 4\omega$). Die 6. Harmonische kann abschließend durch FWM der 5. und 6. Harmonischen generiert werden ($5\omega + 5\omega - 4\omega = 6\omega$).

Ein weiterer möglicher Prozess ist die direkte Frequenzverdreifung unter Ausnutzung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ in Gasen. Hierdurch wurden sowohl UV-Impulse bei 266 nm als auch 90 nm VUV-Impulse erfolgreich erzeugt. Während zur Erzeugung der UV-Impulse 22 fs, 1 mJ Fundamentalimpulse eines Ti:Saphir in Luft fokussiert wurden [66], wurden die VUV-Impulse durch Fokussierung von 35 fs, 1,5 mJ, 270 nm (3. Harmonische des Ti:Saphir) in Krypton erzeugt [34].

Die Verwendung von VUV-transparenten Fluoriden zur THG ist einerseits vielversprechend, da die Nichtlinearität deutlich größer sein kann als die von Gasen, andererseits ist die mögliche VUV-Impulsenergie durch die Erzeugung von Farbzentren und die Zerstörung des Fluorids beschränkt. Eine solche THG wurde in Magnesiumfluorid MgF_2 beschrieben [67]. Durch Fokussierung von 200 fs, 18 μJ SH-Impulsen in einen

MgF₂ Keil konnten VUV-Impulse bei 130 nm erzeugt werden.

Sapaev et al. (2013) haben durch die numerische Auswertung einer 1-dimensionalen Wellengleichung, welche das nichtlineare Verhalten der gebundenen Elektronen sowie ein Modell der Tunnelionisation und den durch das Licht erzeugten Plasmastrom enthält, die THG von 400 nm Impulsen theoretisch untersucht. Diese Rechnungen zeigen, dass die Erzeugung der Harmonischen in Argon für Pumpintensitäten $< 300 \text{ TW/cm}^2$ von dem nichtlinearen Verhalten der gebundenen Elektronen bestimmt wird. Des Weiteren konnte für die Erzeugung der 6. Harmonischen eine optimale Intensität von 100 TW/cm^2 bestimmt werden, bei der die Konversionseffizienz $1,5 \cdot 10^{-3}$ beträgt [68].

Auf Grund dieser vielversprechenden Berechnungen wurde die direkte Verdreifachung von SH-Impulsen in einem $\chi^{(3)}$ -Prozess experimentell untersucht. Während dieser Messungen wurden jedoch Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, dass statt eines $\chi^{(3)}$ -Prozesses ein $\chi^{(5)}$ -Prozess für die Erzeugung der VUV-Impulse verantwortlich ist. Insbesondere, wurde bei der Justage zu Messungen der Abhängigkeit zwischen dem Gasdruck in der Kammer und der Energie der erzeugten Impulse festgestellt, dass das Strahlprofil der VUV-Impulse einen Ring bildet, dessen Durchmesser mit dem Gasdruck in der Kammer wächst. Vaičaitis et al. (2009) [69] beschreiben solch ein Verhalten bei der Verdreifachung von fs-IR Impulsen zwischen 1770 nm und 2200 nm in Natriumdampf und zeigen, dass das Verhalten durch eine Sechswellenmischung unter Nutzung des $\chi^{(5)}(3\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, -\omega)$ -Prozesses erklärt werden kann. Im Folgenden wird gezeigt, dass unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen ebenfalls die Sechswellenmischung zur Erzeugung der VUV-Impulse bei 133 nm genutzt wird, und dass die hierfür verantwortliche Polarisation fünfter Ordnung ausreichend groß ist, um das experimentell gemessene Signal zu erklären. Des Weiteren wird ein einfaches Modell entwickelt, das sowohl den druckabhängigen Öffnungswinkel als auch den Zusammenhang zwischen Fokussierungsbedingungen, Gasdruck und erzeugter VUV-Impulsenergie erklärt.

5.1. Experimenteller Aufbau

Der grundlegende Aufbau für diese Versuche ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die für die Erzeugung der VUV-Impulse benötigten $\sim 400 \text{ nm}$ -Lichtimpulse wurden durch Frequenzverdopplung der Fundamentalen eines Ti:Saphir basierten fs-Verstärkers erzeugt und werden im Folgenden als Fundamental Impulse (FF) bezeichnet (Fundamentale des THG Prozesses). Der fs-Verstärker liefert bei 1 kHz Impulse mit etwa 3 mJ Energie, Impulsdauern von 40 fs und Zentralwellenlängen von 795 nm (im Folgenden als IR-Impulse bezeichnet). Der zur Verdopplung genutzte Typ-I BBO Kristall hatte eine Dicke von 0,2 mm und einen Schnittwinkel von $\theta = 29^\circ$. Die so erzeugten FF-Impulse wurden durch dielektrische Spiegel von der Fundamentalen separiert und durch einen gekrümmten Spiegel in eine mit Edelgas gefüllte Zelle fokussiert. Das hier erzeugte VUV-Licht wurde anschließend über dielektrische Spiegel ($\mathcal{R}((131 - 135) \text{ nm}) > 0,88$) auf verschiedene Diagnosegeräte reflektiert.

Die Impulsenergie der VUV-Impulse wurde sowohl mit dem QF-16C VUV-Energie-

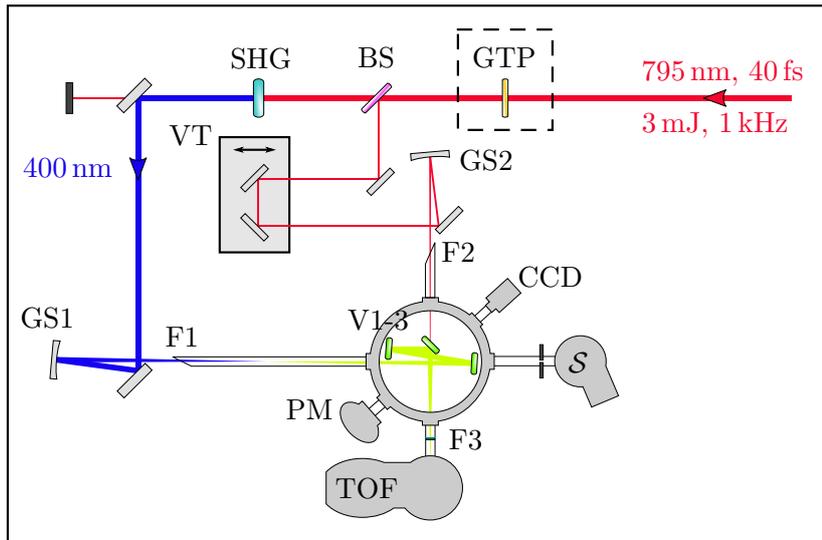


Abbildung 5.1.: Experimenteller Aufbau zur Erzeugung und Charakterisierung der 6. Harmonischen. GTP: Glan-Taylor Prisma zur Variation der Impulsenergie, BS: 4% Strahlteiler um Probeimpuls abzuspalten, SHG: BBO Kristall zur Frequenzverdopplung, VT: motorisierter Verzögerungstisch, GS1: gekrümmter Al-Spiegel ROC = 0,8 m/1,5 m/2,0 m, GS2: gekrümmter Al-Spiegel ROC = 2,0 m, V1-V3: exemplarisch dargestellte dielektrische Spiegel für VUV, plan oder gekrümmt, F1-2: 0,5 mm CaF₂ Fenster, F3: 0,2 mm MgF₂ Fenster, TOF: Flugzeitspektrometer zur Impulsdauermessung, PM: VUV-Impulsenergiemessgerät, CCD: Kamera um VUV-Strahlprofil aufzunehmen, S: VUV-Spektrometer

messgerät. Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt wurde der thermoelektrische Sensor Ophir 3A-P zur Kalibration des VUV-Energiemessgeräts verwendet. Zur spektralen Charakterisierung wurde eine „Andor D0420-BN-995“ CCD-Kamera in Kombination mit einem „McPherson 302“ Monochromator verwendet. Das Strahlprofil der VUV-Impulse konnte mit Hilfe einer weiteren Andor CCD Kamera des Typs „Newton DU 920N-UVB“ gemessen werden. Um einen ausreichend hohen Kontrast zwischen FF und VUV-Impulsen zu erzielen sowie die Kamera nicht zu übersteuern, wurden die Impulse über fünf dielektrische Spiegel und einen Quarzglaskeil reflektiert. Zusätzlich wurde ein Aluminiumfilter ($\mathcal{T}(133 \text{ nm}) = 11,5\%$) in den Strahlengang eingebracht. Die zeitliche Impulsform der VUV-Impulse wurde durch die in Kapitel 2.1.2 beschriebene Kreuzkorrelationsmessung zwischen den VUV-Impulsen und den IR-Impulsen realisiert. Hierbei wurde das Ionensignal einer nicht-resonanten multi-photoen-Ionisation von Krypton als Funktion der Verzögerung zwischen den VUV- und IR-Photonen gemessen.

Da neben der maximalen Umwandlungseffizienz und der Impulsdauer auch die Abhängigkeit der Umwandlungseffizienz (VUV-Impulsenergie) von der FF-Impulsenergie gemessen werden sollte, wurde ein Glan-Taylor-Prisma (Polarisator) in den Strahlengang der IR-Impulse eingebracht. Dies ermöglichte die stufenlose Variation der Impulsenergie der FF-Impulse, ohne die Pulsdauer und Strahlgröße zu beeinflussen. Als Fokussierspiegel der FF-Impulse wurden Aluminium Spiegel mit Krümmungen von

1,2 m, 1,5 m und 2,0 m genutzt.

Um die Spitzenintensitäten in der Nähe des Fokus, innerhalb der Gaszelle, abschätzen zu können, wurde das Strahlprofil in verschiedenen Entfernungen z zum Fokussierspiegel (Krümmung 1,5 m) mit Hilfe einer „DataRay Inc. WinCamD-UCD15“ aufgenommen. Abbildung 5.2a) zeigt beispielhaft das Strahlprofil bei Position $z = 21,6$ mm. Auf Grund des zu Grunde liegenden nichtlinearen Prozesses der VUV-Impulserzeugung und der damit nötigen hohen Intensitäten kann das flache Plateau im linken, oberen Quadranten des Strahlprofils vernachlässigt und im Folgenden der FF-Strahl als Gaußscher Strahl angenommen werden. Basierend auf den aufgenommenen Strahlprofilen an Positionen um den Fokus wurde der Strahlquerschnitt $w(z)$ in Abhängigkeit von Strahltaile w_0 , Rayleighlänge z_R und Position des Fokus z_0 nach Formel (5.1) entsprechend der Ausbreitung eines Gaußstrahls in die Datenpunkte gefittet [70, S.146].

$$w(z) = \sqrt{w_0^2 \cdot \left(1 + \frac{(z - z_0)^2}{z_R^2}\right)} \quad (5.1)$$

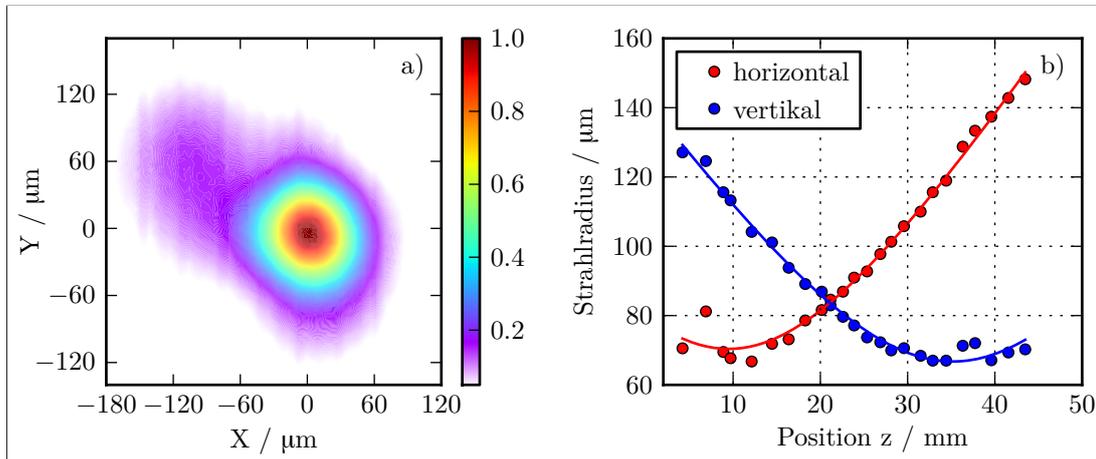


Abbildung 5.2.: a) Aufgenommenes Strahlprofil der FF-Impulse bei Position 21,6 mm. b) Gemessene Strahlradien der FF-Impulse in horizontaler (rote Punkte) und vertikaler (blau Punkte) Orientierung in Abhängigkeit der Entfernung zum Fokussierspiegel (ROC= 1,5 m) sowie gefittete Strahlradien nach Formel (5.1). Das Plateau im linken, oberen Quadranten des Strahlprofils kann auf einen Rückseitenreflex einer der dielektrischen Spiegel zurückgeführt werden.

Wie in Abbildung 5.2b) zu erkennen ist, ist der fokussierte Strahl leicht astigmatisch. Die Foki in horizontaler und vertikaler Orientierung liegen etwa 2,5 cm voneinander entfernt. Die Fokusgrößen in horizontaler und vertikaler Richtung betragen 141 µm und 134 µm. Der konfokale Parameter (doppelte Rayleighlänge um den Fokus, auch b-Parameter genannt) beträgt 36,1 mm in horizontaler und 37,4 mm in vertikaler Richtung. Damit entsprechen die gemessenen konfokalen Parameter der nach Formel (5.2) berechneten Kohärenzlänge l_c der THG von 397 nm Impulsen in Argon bei einem

Druck von etwa 25 mbar.

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\pi}{k_{\text{TH}} - 3 \cdot k_{\text{FF}}} = \frac{\lambda_{\text{FF}}}{6 \cdot (n_{\text{TH}} - n_{\text{FF}})} \quad (5.2)$$

$$= \frac{397 \text{ nm}}{6 \cdot (1.0000105 - 1.0000087)} = 36,2 \text{ mm} \quad (5.3)$$

Die Impulsdauer der FF-Impulse wurde mit Hilfe eines FROG gemessen. Wie in Kapitel 3 ausgeführt, ist eine phasenangepasste Frequenzverdopplung in BBO Kristallen von Impulsen mit Wellenlängen unter 410 nm nicht möglich. Statt eines „klassischen“ SHG-FROGs wurde deshalb ein SD-FROG (siehe Kapitel 2.1.1) zur Charakterisierung genutzt. Abbildung 5.3a) zeigt die aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit der Laufzeitverzögerung der beiden Teilstrahlen (FROG-Spur). Deutlich zu erkennen ist

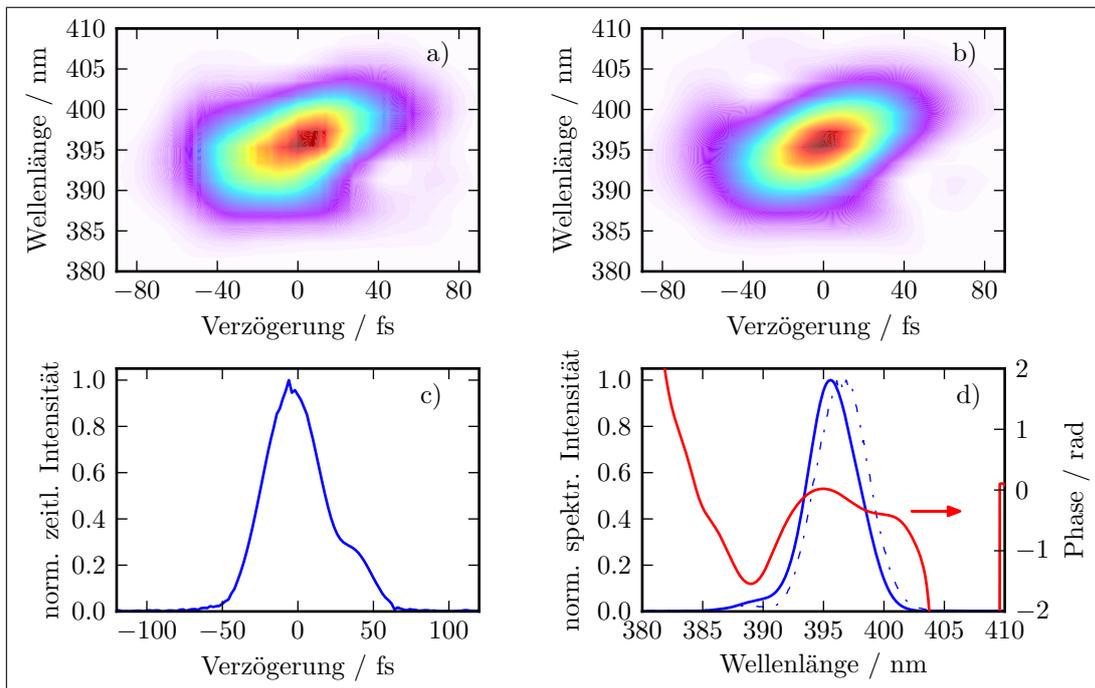


Abbildung 5.3.: Charakterisierung der FF-Impulse zur VUV-Impuls Erzeugung mit Hilfe eines SD-FROGs. Abbildung a) zeigt die gemessene SD-FROG Spur, Abbildung b) die rekonstruierte Spur. Abbildung c) zeigt die errechnete zeitliche Impulsform mit einer Pulsdauer von $\tau = 44$ fs. Abbildung d) zeigt das mittels FROG errechnete Spektrum (blau Linie) und das mittels eines Spektrometers direkt gemessene Spektrum (blau, Strich-Punkt), sowie die errechnete spektrale Phase (rot). Die spektralen Bandbreiten der beiden Messungen betragen $\Delta\lambda = 4,8$ nm und 5,1 nm. Die geringfügige Verschiebung des errechneten Spektrums ist auf numerische Effekte innerhalb des FROG-Algorithmus zurückzuführen.

die Rotverschiebung für positive Verzögerungen. Der FROG Fehler ϵ_{FROG} (Gleichung (2.3)) zwischen der gemessenen FROG-Spur und der errechneten FROG-Spur, Abbildung 5.3b), beträgt 0,642%. Für das hier verwendete Spektrogramm mit einer Größe

von 128×128 Punkten kann die Rekonstruktion ab einem FROG Fehler von 0,707% als verlässlich erachtet werden [71]. In Abbildung 5.3c) und d) ist die rekonstruierte zeitliche Impulsform sowie das zugehörige Spektrum und die spektrale Phase dargestellt. Die Impulsdauer der FF-Impulse beträgt entsprechend der Messung $\tau = 44$ fs, die spektrale Bandbreite $\Delta\lambda = 4,8$ nm und die Mittenwellenlänge $\lambda_0 = 395,6$ nm. Ausgehend von Abbildung 5.3d) errechnet sich die Fourier-limitierte Pulsdauer zu 34 fs und entspricht dem Fourier-Limit der IR-Impulse. Der in Abbildung 5.3a),b),d) beobachtete chirp und die daraus folgende, relativ zum Fourierlimit, verlängerte Impulsdauer kann durch die Materialdispersion des Verdopplungskristalls erklärt werden. Wird das für einige Messungen benötigte Glan-Taylor Prisma (GTP) in den Strahlengang der IR-Impulse eingebracht, erhöht sich unabhängig von der Lage des Prismas, welche die Impulsenergie der FF-Impulse beeinflusst, die Pulsdauer auf etwa $\tau = 56$ fs. Die spektrale Bandbreite nimmt auf $\Delta\lambda = 3,7$ nm ab. Die zusätzliche Dispersion des GTP wurde hierbei mit Hilfe des internen Kompressors des Ti:Saphir Verstärkers vorkompensiert.

Ausgehend von Fokusgröße, Impulsdauer und Impulsenergie, können die Spitzenintensitäten im Fokus nach

$$I_{\text{peak}} = I(z = z_0) = \frac{2}{\pi \cdot w(z_0)^2} \cdot P_{\text{Gauß}}(z_0) = \frac{2}{\pi \cdot (w_0/2)^2} \cdot \frac{0,94 \cdot \mathcal{E}}{\tau} \quad (5.4)$$

berechnet werden. Die maximale Impulsenergie \mathcal{E} , die in die Gaszelle bei Verwendung des Glan-Taylor Prismas fokussiert werden konnte, betrug nach Subtraktion der Reflexionsverluste am Eingangsfenster 0,6 mJ. Zusammen mit einem mittleren Fokusquerschnitt von $135 \mu\text{m}$ und einer Impulsdauer von $\tau = 56$ fs errechnet man eine Spitzenintensität von $I_{\text{peak}} = 1,4 \cdot 10^{14} \text{W/cm}^2$, welche nahezu der in [68] gefundenen Intensität mit maximaler Konversionseffizienz entspricht.

5.2. Phasenanpassung durch Sechs-Wellenmischung

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, wurde ein ringförmiges Strahlprofil der VUV-Impulse beobachtet, dessen Durchmesser mit dem Gasdruck steigt. Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 5.4 ein erstes experimentelles Ergebnis vorweggenommen. Die weiteren erzielten Ergebnisse werden im Kapitel 5.3 diskutiert. Abbildung 5.4 zeigt die aufgezeichneten Strahlprofile für Argondrücke zwischen 1 mbar und 80 mbar, wobei alle Bilder über mindestens 100 Laserimpulse gemittelt wurden. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch eine mögliche Phasenanpassung der THG. Allgemein findet eine effiziente Frequenzumwandlung immer dann statt, wenn sich die k-Vektoren des FF-Impulses zu dem k-Vektor der Harmonischen addieren, die Umwandlung also phasengepasst stattfindet. Da Argon in den hier betrachteten Wellenlängen eine normale Dispersion aufweist, ist der Brechungsindex im VUV-Spektralbereich ($n(132 \text{ nm}) = 1,00043$) größer als im sichtbaren Spektralbereich ($n(396 \text{ nm}) = 1,00035$). Berechnet man die Länge der k-Vektoren der FF- und VUV-Impulse, so wird deutlich, dass die Summe der k-Vektoren dreier FF-Impulse

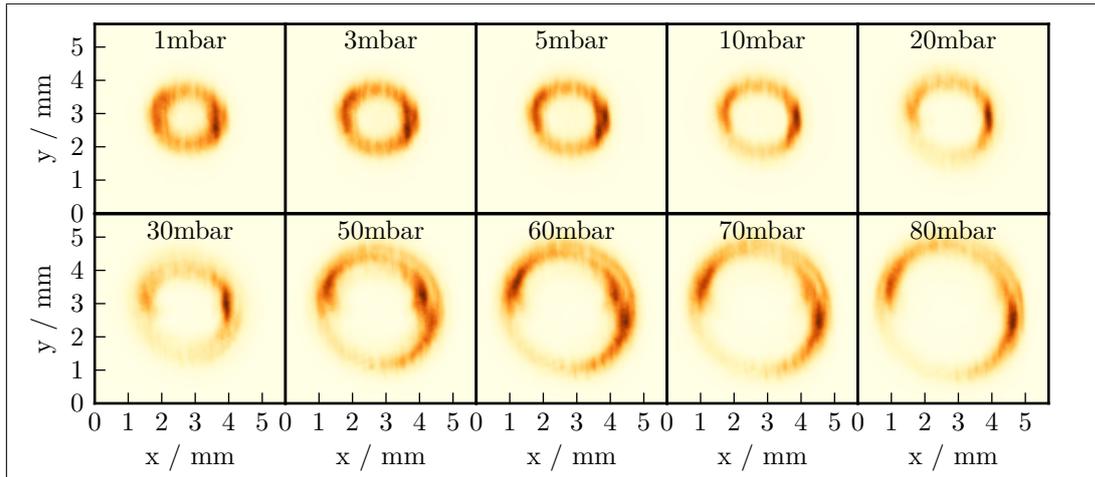


Abbildung 5.4.: Gemessene Strahlprofile der VUV-Impulse. Die Impulse wurden bei Argon-Gasdrücken, zwischen 1 mbar und 80 mbar erzeugt. Die FF-Impulse mit Impulsenergien von $560 \mu\text{J}$ wurden mit Hilfe des 1,5-m-Spiegels in die Gaszelle fokussiert

stets kürzer als ein k-Vektor eines VUV-Impulses ist. Hieraus folgt, dass die THG ($396 \text{ nm} \rightarrow 132 \text{ nm}$) durch $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ nie phasenanpassbar realisiert werden kann, Abbildung 5.5a). Abbildung 5.5b) zeigt, dass unter der Annahme einer Sechswellen-

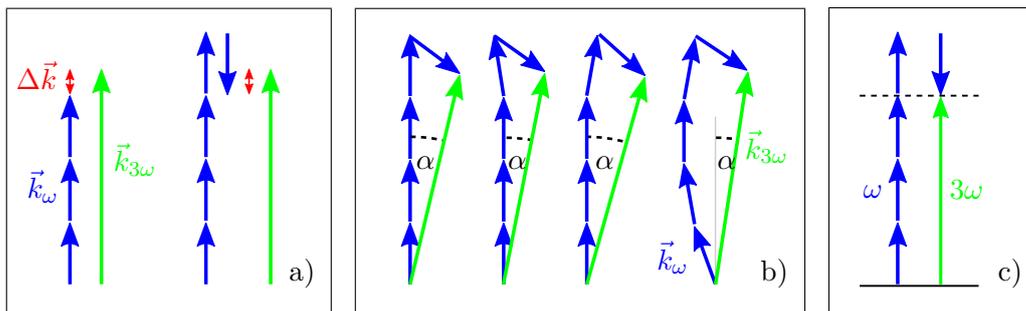


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der Frequenzverdreifachung. Die Längen der k-Vektoren sind nicht maßstabsgetreu. a) Frequenzverdreifachungen ebener Wellen mittels $\chi^{(3)}$ - oder $\chi^{(5)}$ -Prozessen sind nicht phasenanpassbar (kollinear). b) Die durch die Fokussierung unterschiedlich orientierten k-Vektoren des FF-Impulses können sich in einem Sechswellenmischprozess zu einem k-Vektor der dritten Harmonischen addieren (Phasenanpassung). Die erzeugte dritte Harmonische wird unter einem Winkel α zur Propagationsachse abgestrahlt (überspitzt dargestellt). c) Energieschema der Erzeugung einer dritten Harmonischen mittels Sechswellenmischung

mischung mit $\chi^{(5)}(3\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, -\omega)$ die Frequenzverdreifachung eines fokussierten Strahls phasenanpassbar stattfindet. Auf Grund der Fokussierung stehen zur Phasenanpassung k-Vektoren mit leicht unterschiedlicher Orientierung zur Verfügung. Durch geeignete Wahl einer Gruppe von fünf FF-Impuls-k-Vektoren kann ein VUV-k-Vektor konstruiert werden, der die Phasenanpassungsbedingung erfüllt. Dieser VUV-k-Vektor

hat einen Winkel α zur Propagationsachse. Die effektive Ausbreitungsrichtung des VUV-Impulses ergibt sich durch Integration über alle möglichen Kombinationen an FF-Impuls-k-Vektoren.

Überträgt man die Betrachtungen zur Phasenanpassung auf das zu erwartende VUV-Strahlprofil, wird deutlich, dass die Sechswellenmischung zu einem ringförmigen Strahlprofil führt. Wobei die mit dem Druck steigende Phasenfehlanpassung zwischen FF-Impulsen und VUV-Impulsen in einen druckabhängigen Öffnungswinkel $\alpha(p)$ übersetzt wird.

Um abzuschätzen, ob solch eine phasengepasste Sechswellenmischung experimentell beobachtet werden kann, muss die Polarisierung fünfter Ordnung $P^{(5)}$ berechnet werden. Da im Experiment bereits ein Signal der dritten Harmonischen gemessen wurde, begnügen wir uns im Folgenden damit abzuschätzen, ob dieses Signal unter unseren experimentellen Bedingungen durch einen $\chi^{(5)}(3\omega, \omega, \omega, \omega, \omega, -\omega)$ Prozess erzeugt werden könnte. Es ist somit ausreichend, die durch die Polarisierungen dritter Ordnung $P^{(3)}$ und fünfter Ordnung $P^{(5)}$ erzeugten Signale gegeneinander abzuschätzen. Es muss also die Intensität I_ω der FF-Impulse berechnet werden, bei der

$$P^{(3)}(3\omega) = P^{(5)}(3\omega) \cdot I_\omega \quad (5.5)$$

$$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) = \chi^{(5)}(3\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, -\omega) \cdot I_\omega \quad (5.6)$$

gilt.

Für die mikroskopische Suszeptibilität n-ter Ordnung $\chi^{(n)}$ können mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie Ausdrücke gefunden werden, welche es ermöglichen diese für gegebene Wellenlängen und Gase zu berechnen. In Anhang A wird $\chi^{(3)}$ und $\chi^{(5)}$ unter Anlehnung an [23] für die beiden zu diskutierenden THG-Prozesse hergeleitet. Entsprechend Gleichung (A.10) und (A.11) muss zur Berechnung der Suszeptibilitäten über alle möglichen beteiligten Energieniveaus summiert werden. Ab-initio Rechnungen, durchgeführt von Dr. Hans-Hermann Rütze, zeigen, dass die Übergangsdipolmomente zwischen den Niveaus $3p^6$ ($|0\rangle$), $3p^5 4s$ ($|1\rangle$) und $3p^5 4p$ ($|2\rangle$) maßgeblich die Größe von $\chi^{(3)}$ und $\chi^{(5)}$ beeinflussen. Da hier nur eine Abschätzung erfolgen soll, wurden im Folgenden nur diese Niveaus beachtet, auch wurde der Einfluss des Spins und die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt. Abbildung 5.6 zeigt die aus [72] entnommenen gemittelten elektronischen Anregungsenergien und die berechneten Dipolübergangsmomente im Schema der Vier- und Sechswellenmischung. Bei der Vierwellenmischung, erfolgt durch das „erste“ FF-Photon ein nicht-resonanter Übergang von $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ in den virtuellen Zustand $|A\rangle$. Das „zweite“ FF-Photon induziert einen weiteren nicht-resonanten Übergang von $|A\rangle \rightarrow |2\rangle$ in den virtuellen Zustand $|B\rangle$. In einem letzten nicht-resonanten Übergang $|B\rangle \rightarrow |1\rangle$ wird der virtuelle Zustand $|C\rangle$ angeregt. Die „Emission“ erfolgt durch den Übergang $|C\rangle \rightarrow |0\rangle$. Auf Grund des großen Übergangsdipolmoments μ_{21} ($|\mu_{21}|^2 \gg |\mu_{10}|^2$) werden bei der Sechswellenmischung zwei weitere Übergänge $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ bei der Berechnung von $\chi^{(5)}$ angenommen ($|1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ wird vernachlässigt). Alle weiteren Übergänge konnten auf Grund ihrer geringen Dipolübergangsmomente vernachlässigt werden. Die beiden zusätzlichen Übergänge der Sechswellenmischung können hierbei zwischen den virtuellen Niveaus $|A\rangle \leftrightarrow |B\rangle$, $|B\rangle \leftrightarrow |C\rangle$

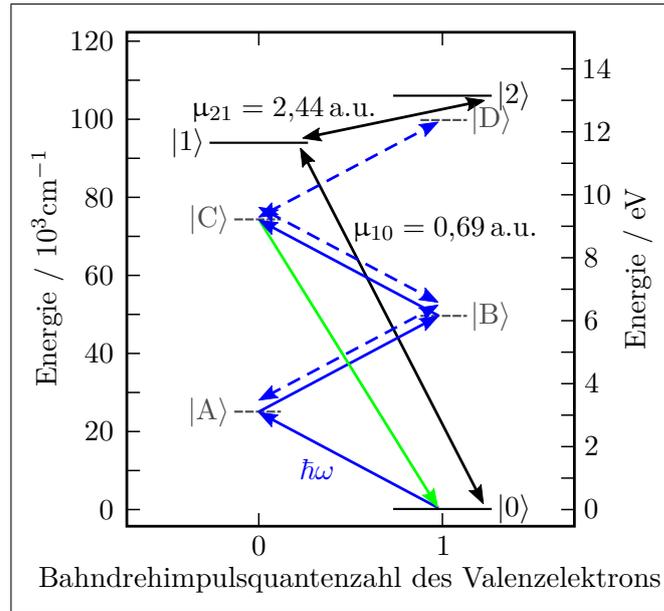


Abbildung 5.6.: An der THG beteiligte Argonniveaus mit $E(3p^5 4s) = 11,65 \text{ eV}$ ($|1\rangle$) und $E(3p^5 4p) = 13,17 \text{ eV}$ ($|2\rangle$) sowie berechnete Dipolübergangsmomente μ_{10} und μ_{21} . In blau sind die nicht resonanten Anregungen der virtuellen Zustände $|A\rangle$, $|B\rangle$ und $|C\rangle$ durch den FF-Impuls dargestellt, in grün der Emissionsübergang der TH. Die beiden zusätzlichen Übergänge der Sechswellenmischung sind durch gestrichelte Linien angedeutet und können zwischen den virtuellen Niveaus $|B\rangle$, $|C\rangle$ oder $|D\rangle$ stattfinden (an [72] angelehnt).

oder $|C\rangle \leftrightarrow |D\rangle$ stattfinden. Mit diesen Annahmen können die Summen in den Formeln (A.10) und (A.11) aufgelöst werden, womit sich die beiden Suszeptibilitäten zu

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) &= \frac{1}{\hbar^3} |\mu_{10}|^2 |\mu_{21}|^2 \times \\ &\times \left(\frac{1}{(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)} \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

und

$$\begin{aligned} \chi^{(5)}(3\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, -\omega) &= \frac{1}{\hbar^5} |\mu_{10}|^2 |\mu_{21}|^4 \times \\ &\times \left(\frac{1}{(\omega_{10} + \omega)\omega_{20}(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)} + \right. \\ &+ \frac{1}{(\omega_{10} - \omega)\omega_{20}(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)} + \\ &\left. + \frac{1}{(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)} + \\
& + \frac{1}{(\omega_{10} - \omega)(\omega_{20} - 2\omega)(\omega_{10} - 3\omega)(\omega_{20} - 4\omega)(\omega_{10} - 3\omega)} + \\
& + \frac{1}{(\omega_{10} - \omega)\omega_{20}(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)} + \\
& + \frac{1}{(\omega_{10} + \omega)\omega_{20}(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)} + \\
& + \frac{1}{(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)} + \\
& + \frac{1}{(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)} + \\
& + \frac{1}{(\omega_{10} + \omega)(\omega_{20} + 2\omega)(\omega_{10} + 3\omega)(\omega_{20} + 4\omega)(\omega_{10} + 3\omega)} \Big) \quad (5.8)
\end{aligned}$$

ergeben. Mittels Umstellen von Formel (5.6), Einsetzen der Übergangsdipolmomente, $\mu_{10} = 0,69$ a.u. und $\mu_{21} = 2,44$ a.u., sowie der Übergangsfrequenzen, $\omega_{10} = 0,430$ a.u. und $\omega_{20} = 0,485$ a.u., errechnet man eine FF-Impulsintensität

$$I_{\omega} = \frac{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(5)}(3\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, -\omega)} \approx 3.5 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \quad (5.9)$$

bei der beide Prozesse gleich viel VUV-Licht erzeugen. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt, beträgt die FF-Impulsintensität bis zu $1,4 \cdot 10^{14} \text{W/cm}^2$. Unter Beachtung der Tatsache, dass der $\chi^{(5)}$ -Prozess im Gegensatz zum $\chi^{(3)}$ -Prozess phasenangepasst stattfindet, erscheint die Annahme, dass die VUV-Impulse mittels Sechswellenmischung erzeugt werden, plausibel.

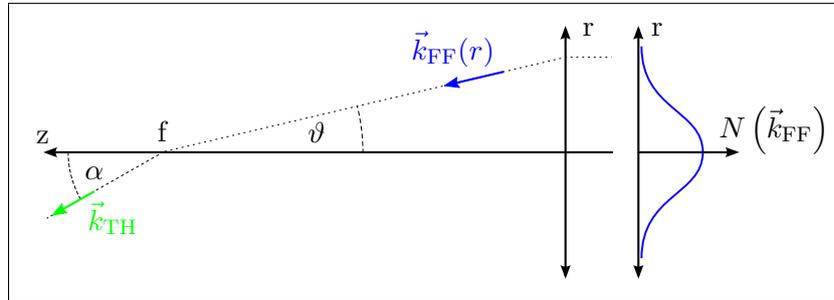


Abbildung 5.7.: Im Photonenbild hängt die Häufigkeit N und Richtung ϑ der k -Vektoren des FF-Impulses von dem Quotienten aus dem Abstand zur optischen Achse (r) und der Brennweite f ab.

Um zu überprüfen, ob das beobachtete Verhalten des Öffnungswinkels bei Änderung des Gasdrucks durch die Sechswellenmischung qualitativ erklärt werden kann, wurde ein einfaches numerisches Modell dieses Prozesses entwickelt. Dieses Modell wird es des Weiteren ermöglichen, die Abhängigkeiten zwischen der erzeugten VUV-Impulsenergie, dem Gasdruck und den Fokussierbedingungen der FF-Impulse zu untersuchen. Es nutzt

folgende Annahmen:

1. Monochromatisches FF-Licht erzeugt eine monochromatische dritte Harmonische (396 nm \rightarrow 132 nm).
2. Die Nichtlinearität n_2 des Gases ist linear vom Druck abhängig.
3. Die Richtung ϑ der k-Vektoren des fokussierten FF-Lichts \vec{k}_{FF} ist abhängig vom Abstand r zur Propagationsachse und der Brennweite f des Fokussierspiegels ($\vartheta = \arctan(r/f)$). Die Wechselwirkung findet folglich nicht direkt im Fokus statt.
4. Die k-Vektoren des FF-Lichts sind über das Strahlprofil normalverteilt (gaußförmiges Strahlprofil).
5. Ausgewertet werden nur VUV-k-Vektoren, welche die Phasen Anpassung der THG erfüllen (Gleichung (5.10), blauer Bereich in Abbildung 5.8a)).

Mit diesen Annahmen wurde ein numerischer Algorithmus entwickelt, welcher zunächst durch vektorielle Addition der k-Vektoren des FF-Lichts alle möglichen k-Vektoren der Sechswellenmischung berechnet und anschließend die k-Vektoren bestimmt, welche die Phasen Anpassungsbedingung der THG erfüllen.

$$\left| \sum_{i=1}^4 \vec{k}_{\text{FF}}^i - \vec{k}_{\text{FF}} \right| - \left| \vec{k}_{\text{TH}} \right| = 0 \quad (5.10)$$

Abbildung 5.8a) zeigt die Phasenfehlanpassung $|\Delta \vec{k}|$ und die Richtung der k-Vektoren, welche durch fünf k-Vektoren der FF-Impulse konstruiert werden können, in grau. Die einzelnen Punkte ergeben sich hierbei aus der Summierung von fünf k-Vektoren des Pumpimpulses entsprechend der Sechswellenmischung. Aufgetragen wurde die Richtung (Winkel zur Propagationsachse) des so konstruierten k-Vektors und die Differenz zwischen dessen Betrag und dem Betrag eines TH k-Vektors. Der Bereich, in dem die Impulserhaltung (Gleichung (5.10)) erfüllt ist, ist blau hinterlegt. Werden die Wahrscheinlichkeiten dieser k-Vektoren über deren Richtung aufgetragen, so wird ersichtlich, dass auch die Simulation der Sechswellenmischung ein ringförmiges Strahlprofil vorausagt, Abbildung 5.8b). Anhand der für verschiedene Drücke errechneten Strahlprofile, kann die Änderung des Öffnungswinkels mit steigendem Gasdruck errechnet werden. Abbildung 5.9a) zeigt solch eine Kurve für eine Brennweite von 0,75 m. Wie zuvor argumentativ vorausgesagt, steigt der Öffnungswinkel mit dem Gasdruck an, wobei für verschwindenden Gasdruck ($p = 0$ mbar) auch der Öffnungswinkel verschwindet und ein gaußförmiger VUV-Strahl erzeugt wird. In Kapitel 5.3.3 wird die Abhängigkeit zwischen Fokussierung, Gasdruck und Öffnungswinkel des VUV-Strahls detailliert diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Durch Integration des numerisch errechneten Strahlprofiles, Abbildung 5.8, kann eine relative Aussage über die Menge an erzeugtem VUV-Licht gemacht werden. Durch Variation des Gasdrucks kann hiermit die VUV-Impulsenergie als Funktion vom Gasdruck

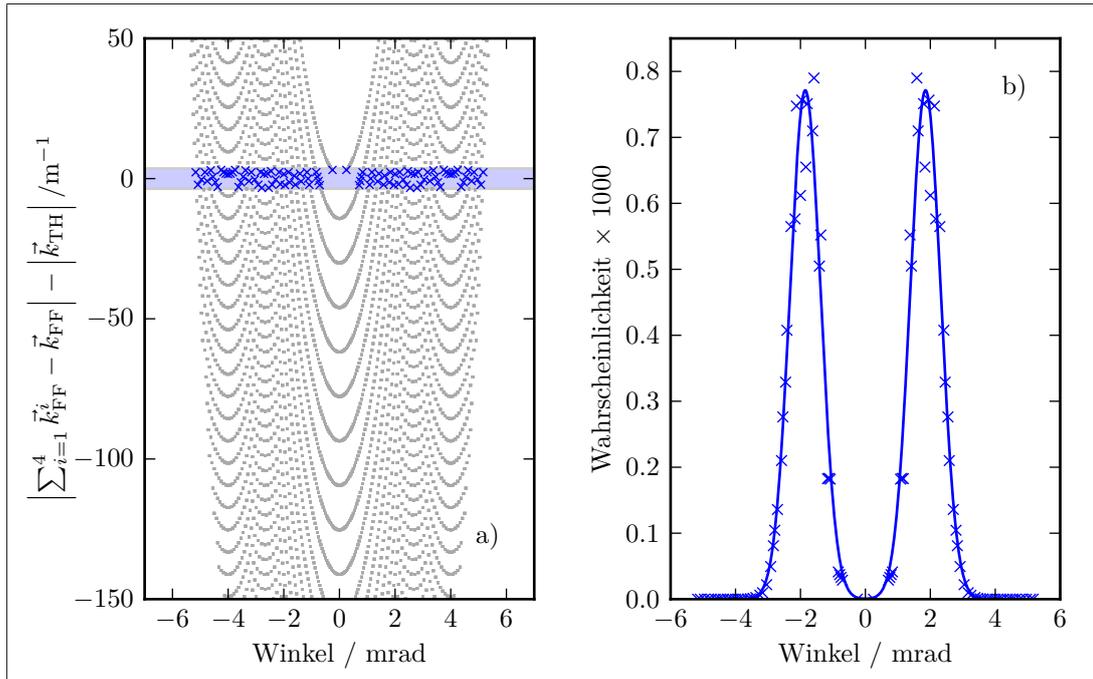


Abbildung 5.8.: a) Phasenfehlanpassung $|\Delta\vec{k}|$ und Richtung von \vec{k}_{VUV} der VUV-k-Vektoren, welche durch Sechswellenmischung konstruiert werden können (grau). Blau eingefärbt sind k-Vektoren, die die Phasenanpassung der THG erfüllen. In b) wurde die Wahrscheinlichkeit der in a) blau markierten Punkte über ihrer Richtung aufgetragen. Diese Darstellung entspricht einem Querschnitt durch das Strahlprofil der erzeugten VUV-Impulse. In beiden Bildern wurde eine Brennweite von 1,5 m, ein Strahlquerschnitt von 2 mm sowie ein Argondruck von 35 mbar angenommen. Die genäherte Kurve in b) entspricht einer Summe zweier symmetrisch zum Koordinatenursprung angeordneter, identischer Normalverteilungen.

dargestellt werden, welche mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden kann. Abbildung 5.9b) zeigt eine solche gerechnete Kurve für eine Brennweite von 0,75 m. Deutlich zu erkennen ist, dass die Simulation einen optimalen Druck voraussagt, an dem VUV-Impulse mit maximaler Energie erzeugt werden. Für geringere Drücke sinkt die Impulsenergie auf Grund der sinkenden Nichtlinearität n_2 des Gases schnell ab. Bei höheren Drücken wird die VUV-Energie durch den zur Phasenanpassung nötigen großen Öffnungswinkel des VUV-Intensitätsprofils beschränkt. Licht, das sich unter diesem Winkel zur optischen Achse ausbreitet, wird insbesondere durch die schwachen, äußeren Strahlprofilbereiche des FF-Lichts erzeugt, was wiederum in schwachen VUV-Impulsen resultiert. In Kapitel 5.3.1 wird gezeigt werden, dass die Simulation nicht nur das qualitative Verhalten des Öffnungswinkels über dem Gasdruck, sondern auch den optimalen Gasdruck für verschiedene Fokussierung vorhersagen kann.

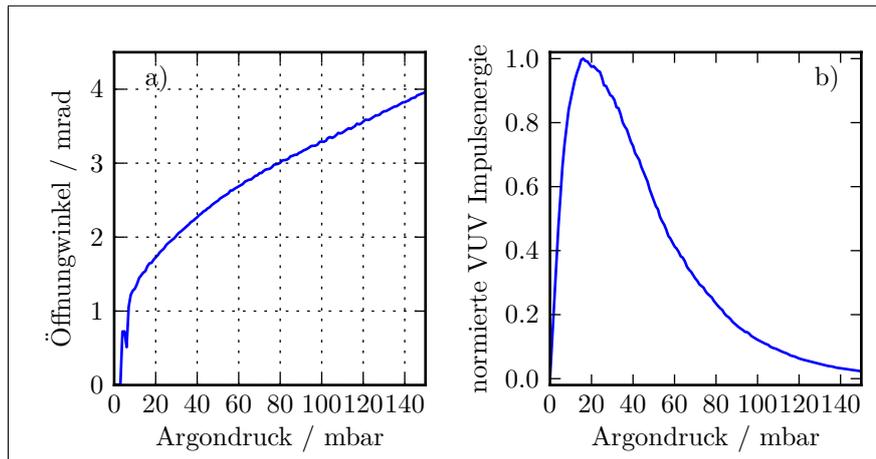


Abbildung 5.9.: Durch numerische Simulation der Sechswellenmischung von fokussierten Gausstrahlen errechneter Öffnungswinkel des VUV-Strahlprofils (a)) sowie erzeugte Energie der VUV-Impulse (b)) bei Änderung des Argondrucks. Die Schwankung in Abbildung a) bei 6 mbar ist auf die Fitprozedur bei der Bestimmung des Öffnungswinkels aus den Simulationsdaten zurückzuführen.

5.3. Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden werden die erzielten experimentellen Ergebnisse dargestellt. Neben der Abhängigkeit der VUV-Impulsenergie von der Wahl des Gases, dem Gasdruck, der FF-Impulsenergie und den Fokussierbedingungen wurde das Strahlprofil sowie die zeitliche Impulsform der VUV-Impulse charakterisiert. Insbesondere in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.3 wird gezeigt werden, dass eine Vielzahl an experimentellen Beobachtungen durch die Überlegungen des vorherigen Kapitel 5.2 sowie durch die dort entwickelte Simulation der Sechswellenmischung erklärt werden können.

5.3.1. Energie- und Druckabhängigkeit

In den ersten Versuchsreihen wurde die Vakuumkammer mit dem Edelgas Argon befüllt. Argon besitzt ein hinreichend hohes Ionisationspotential $I_p = 15,76$ eV um die Frequenzverdreifung der FF-Impulse zu ermöglichen. Zur Ionisation von Argon werden mindestens sechs FF-Photonen, $E_\nu = 3,13$ eV, benötigt. Des Weiteren ist Argon im Vergleich zu anderen Edelgasen preiswert und hat sich bei der nicht-kollinearen Vierwellenmischung zur VUV-Impulserzeugung als optimal erwiesen (maximale VUV-Energie) [32].

Bei maximaler FF-Impulsenergie, $\mathcal{E} = 1$ mJ, wurde die größte Umwandlungseffizienz bei etwa 100 mbar erzielt (siehe Abbildung 5.10). Die VUV-Impulse hatten hier Impulsenergien von über 800 nJ, was einer sehr hohen Umwandlungseffizienz von $8 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Wurde der Druck in der Gaszelle verringert, sank die VUV-Impulsenergie zügig ab und erreicht bei 5 mbar noch einen Wert von 380 nJ. Bei steigendem Druck sank die Impulsenergie deutlich langsamer. Bei einer halben Atmosphäre wurden noch

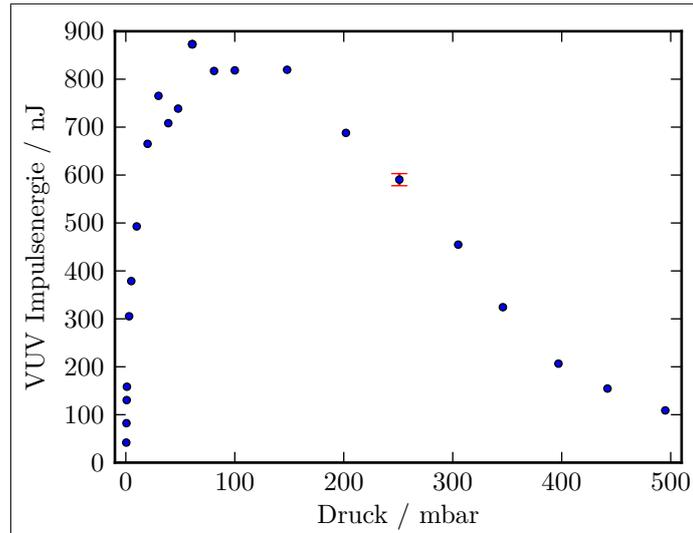


Abbildung 5.10.: VUV-Impulsenergie als Funktion des Argondrucks bei der Fokussierung der FF-Impulse durch einen Fokussierspiegel mit einem Krümmungsradius von $ROC = 1,5$ m. Bei 250 mbar ist ein typischer Fehlerbalken der Messung dargestellt.

100 nJ-VUV-Impulse erzeugt. Das charakteristische Verhalten der VUV-Energie über dem Druck entspricht somit qualitativ dem durch die Simulation vorhergesagten Verhalten.

Um die Druckabhängigkeit der erzeugten VUV-Impulse genauer untersuchen zu können, wurde das GTP in das Setup eingebracht und die VUV-Impulsenergie für verschiedene Argondrücke und FF-Impulsenergien gemessen. In Abbildung 5.11a) ist deutlich zu erkennen, dass das qualitative Verhalten der Umwandlungseffizienz unabhängig von der FF-Impulsenergie ist. Die jeweils maximale VUV-Impulsenergie wird bei etwa 30 mbar erzeugt. Der optimale Druck ist somit deutlich kleiner als der optimale Druck im vorherigen Aufbau ohne GTP (Abbildung 5.10). Das zügige Abfallen bei geringen Gasdrücken und langsame Abfallen bei hohen Gasdrücken wird beibehalten. Hierbei ist anzumerken, dass der Druckbereich mit maximaler Konversionseffizienz bei Verwendung des GTP und damit längeren und schwächeren FF-Impulsen deutlich schmaler ist. Dies deutet darauf hin, dass die VUV-Energie ohne GTP durch einen Sättigungseffekt limitiert ist. Solch eine Sättigung könnte die unterschiedlichen optimalen Drücke erklären. Um dies zu überprüfen wurde die VUV-Impulsenergie als Funktion der FF-Impulsenergie gemessen. Abbildung 5.11b) zeigt das Verhalten der VUV-Impulsenergie bei steigender FF-Impulsenergie und drei konstanten Gasdrücken untersucht. Die Kurven wurden bei dem optimalen Druck von 30 mbar, sowie zwei weiteren Gasdrücken aufgenommen, bei denen die VUV-Impulsenergie auf etwa 70% ihres Maximalwertes absinkt. Für FF-Impulsenergien unter $200 \mu\text{J}$ steigt die VUV-Impulsenergie nichtlinear mit der FF-Impulsenergie. Auf Grund der geringen experimentell realisierbaren Anzahl an Messpunkten für sehr kleine FF-Impulsenergien, kann nicht geklärt werden, ob die VUV-Impulsenergie mit der erwarteten fünften Potenz der FF-Impulsenergie

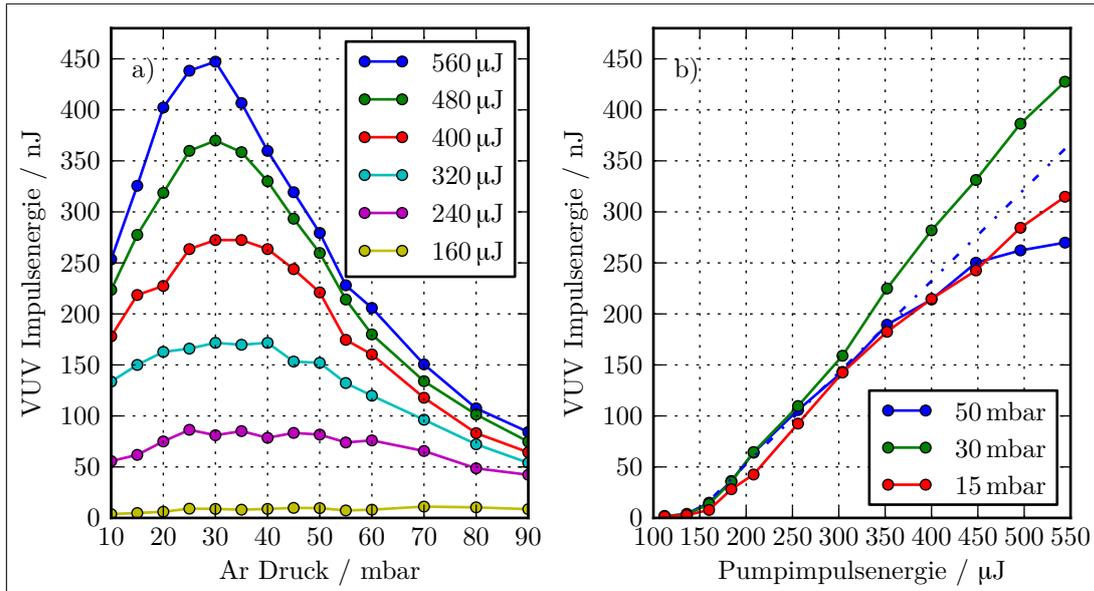


Abbildung 5.11.: Impulsenergie der erzeugten VUV-Impulse in Abhängigkeit des Argon Gasdrucks und der FF-Impulsenergie bei Verwendung eines Fokussierspiegels mit $ROC = 1,5$ m Krümmungsradius. In Abbildung a) ist die VUV-Energie für FF-Impulsenergien zwischen $560 \mu\text{J}$ und $160 \mu\text{J}$ aufgetragen. Abbildung b) zeigt die Abhängigkeit der VUV-Impulsenergie von der FF-Impulsenergie für drei verschiedenen Gasdrücke. Um die Sättigung bei 50 mbar zu verdeutlichen wurde der lineare Bereich der Kurve durch eine Gerade angefitet (blau gestrichelt)

ansteigt. Für FF-Impulsenergie oberhalb von $200 \mu\text{J}$ wächst die VUV-Impulsenergie annähernd linear mit der Impulsenergie der FF-Impulse. Während dieses Verhalten bei optimalem und kleinerem Druck bis zum Erreichen der maximal verfügbaren FF-Impulsenergie beibehalten wird, setzt bei höherem Druck (hier beispielhaft 50 mbar) ein Sättigungseffekt ein. Zur Verdeutlichung wurde in Abbildung 5.11b) der lineare Bereich der 50 mbar Kurve mit einer Gerade angefitet. Der Sättigungseffekt kann ab einer FF-Impulsenergie von $400 \mu\text{J}$ beobachtet werden, limitiert die VUV-Energie deutlich und ist vermutlich auf Mehrphotonenionisation des Argons zurückzuführen.

In einem nächsten Schritt wurde die Fokussierung der FF-Impulse variiert. Die Datenpunkte (farbige Kreise) in Abbildung 5.12a) zeigen das gemessene Verhalten der VUV-Impulsenergie bei Änderung des Argondrucks für die Fokussierung der FF-Impulse durch Spiegel mit Radien von 2,0 m, 1,5 m und 0,8 m. Deutlich zu erkennen ist, dass mit sinkender Brennweite der optimale Druck steigt. Während bei der kürzeren Fokussierung ($ROC = 0,8$ m) der optimale Druck bei 70 mbar erreicht ist und maximal 380 nJ VUV-Impulse erzeugt werden, beträgt er bei der Verwendung eines 2 m-Spiegels etwa 15 mbar. Auch hier ist die maximal erzeugte VUV-Impulsenergie mit etwa 160 nJ geringer als bei der ursprünglichen Fokussierung durch einen 1,5 m-Spiegel. Die in Abbildung 5.12a) dargestellten Kurven wurden mit Hilfe der numerischen Simulation der Sechswellenmischung erzeugt. Die beiden einzigen freien Parameter in der Simulation

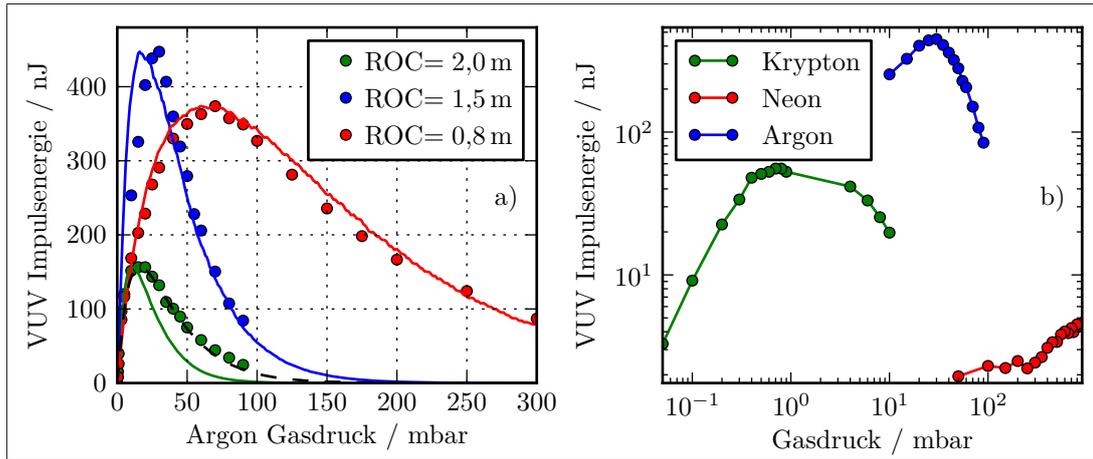


Abbildung 5.12.: a) Gemessene VUV-Impulsenergie (Punkte) in Abhängigkeit des Argondrucks für verschiedene Fokussierbedingungen der FF-Impulse, sowie durch die Simulation (Kapitel 5.2) der Sechswellenmischung erwarteter Verlauf (Linien). Bei allen Messungen betrug die FF-Impulsenergie 560 μJ . Die errechneten Kurven wurden auf den jeweiligen gemessenen Maximalwert skaliert. Durch eine abweichende Fokussierung (ROC = 1,6 m) entspricht die errechnete Kurve (schwarz, unterbrochen) den gemessenen VUV-Energien bei der Verwendung des 2 m Fokussierspiegels. b) Gemessene VUV-Impulsenergien bei der Verwendung von Krypton, Neon und Argon als nichtlineares Medium. Die FF-Impulsenergie betrug wiederum 560 μJ , der Krümmungsradius des Fokussierspiegels 1,5 m.

waren Brennweite und maximale Impulsenergie. Die Brennweite wurde entsprechend des im Experiment genutzten Fokussierspiegels gewählt, die maximale Impulsenergie so gewählt, dass die erhaltene Kurve auf die maximal gemessene VUV-Energie skaliert ist. Trotz des sehr einfachen Modells kann das Verhalten der VUV-Energie insgesamt hervorragend beschrieben werden. Lediglich die grünen Datenpunkte folgen nicht dem vorhergesagten Verlauf. Anzumerken ist, dass durch eine Verringerung der Spiegelkrümmung von 2,0 m auf 1,6 m die experimentellen Daten nahezu auf der so erhaltenen neuen Kurve liegen (schwarze, unterbrochene Linie). Dieses Verhalten kann durch Selbstfokussierung der FF-Impulse erklärt werden. Den Ausführungen aus [73] folgend, kann aus der kritischen Leistung P_{kr} die effektive Brennweite der Fokussierspiegel berechnet werden. Hierfür wird zunächst P_{kr} entsprechend Formel

$$P_{kr} = \frac{3,77\lambda_0^2}{8\pi n n_2} \quad (5.11)$$

unter Verwendung des nichtlinearen Brechungsindex $n_2 = 2,9 \cdot 10^{-23}$ [64] und dem in [74] angegebenen Brechungsindex n für Luft errechnet. Für die FF-Wellenlänge ergibt sich diese zu 0,8 GW. Aus dem Strahlradius vor der Fokussierung, $a_0 = 2$ mm, der Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, und der Spitzenleistung der FF-Impulse von $P = 22$ GW kann

nach

$$z_f(P) = \frac{0,367ka_0^2}{\sqrt{(\sqrt{P/P_{kr}} - 0,852)^2 - 0,0219}} \quad (5.12)$$

die „Brennweite“ auf Grund der Selbstfokussierung zu $z_f = 5,3$ m bestimmt werden. Gleichung (5.12) wird numerisch durch die Simulation der Ausbreitung eines Lichtimpulses in einem dielektrischen Medium unter Auswertung der Wellengleichung und Beachtung des nichtlinearen Brechungsindex gefunden [75]. Die effektive Brennweite der Fokussierspiegel ergibt sich nun aus der bekannten Formel eines Linsensystems zweier dünner Linsen

$$f' = \frac{z_f \cdot f}{z_f + f} \quad (5.13)$$

Einsetzen der verwendeten Brennweiten zeigt, dass sich der effektive Krümmungsradius des 0,8 m-Spiegels (rote Kurve) nur um 6 cm verringert. Hingegen verringert sie der Krümmungsradius des 2 m Spiegels (grüne Kurve) auf 1,68 m und entspricht somit nahezu dem empirisch gefunden Wert von 1,6 m der schwarzen unterbrochenen Linie.

Da die Simulation keine Aussage über die absoluten VUV-Energien treffen kann, können die gemessenen maximalen VUV-Impulsenergien für die verschiedenen Fokussierungen nur argumentativ erklärt werden. Im Fall der langen Fokussierung sinkt auf Grund des größeren Fokus die Intensität des FF-Impulses um etwa 80%. Im Fall der kürzeren Fokussierung wird durch Auftragen der VUV-Impulsenergie gegen die FF-Impulsenergie (Abbildung 5.13) deutlich, dass bereits bei optimalem Druck eine

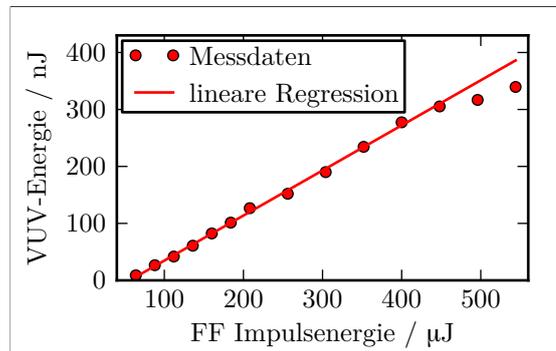


Abbildung 5.13.: VUV-Impulsenergie als Funktion der FF-Impulsenergie bei der Fokussierung der FF-Impulse durch einen 800 mm-Fokussierspiegel in Argon.

Sättigung ab 500 μJ eintritt. Beide Effekte können die jeweils gemessenen, geringeren VUV-Energien erklären.

Neben Argon bieten sich insbesondere Krypton und Neon als nichtlineares Medium für die Frequenzverdreifung an. Während der nichtlineare Brechungsindex n_2 von Krypton mehr als doppelt so hoch ist wie der von Argon, hat Neon ein sehr hohes Ionisationspotential (siehe Tabelle 5.1). Zur Ionisation von Neon sind mindestens zwei VUV-Photonen ($E_\nu = 9,39$ eV) und ein FF-Photon ($E_\nu = 3,13$ eV) oder ein VUV-Photon und vier FF-Photonen nötig. Hierdurch sollte Mehrphotonenionisation

bei hohen FF-Impulsenergien vernachlässigbar klein bleiben. Der große nichtlineare Brechungsindex von Krypton verspricht bei gleichem Gasdruck höhere Umwandlungsraten. Wie in Abbildung 5.12b) zu erkennen ist, werden jedoch weder mit Krypton,

Edelgas	IP / eV	$n_2 / \cdot 10^{-20} \frac{\text{cm}^2}{\text{Wbar}}$
Xenon	12,13	91,58
Krypton	14,00	30,69
Argon	15,76	12,68
Neon	21,56	1,31

Tabelle 5.1.: Ionisationspotential IP und nichtlinearer Brechungsindex n_2 für ausgewählte Edelgase [76, 77]

noch mit Neon stärkere VUV-Impulse erzeugt. Hierbei ist das Verhalten von Krypton sehr ähnliches zu dem von Argon. Bei geringem optimalem Druck von 0,76 mbar werden VUV-Impulse mit Energien von etwa 60 nJ erzeugt. Ob die Ursache für die geringere VUV-Impulsenergie in einer stärkeren Mehrphotonenionisation zu suchen ist, im Vergleich zu Argon wird ein FF Photon weniger benötigt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Dass mit Neon bei deutlich höherem Druck gearbeitet werden muss, war auf Grund des sehr kleinen nichtlinearen Brechungsindex erwartet worden, jedoch wird während der Messung kein optimaler Druck erreicht. Die VUV-Energie steigt mit dem Druck stetig an und erreicht bei 900 mbar etwa 4 nJ.

5.3.2. Impulsdauer und Spektrum

Wie in Abschnitt 5.3.1 dargestellt werden die stärksten VUV-Impulse mit Impulsenergien von 800 nJ durch Fokussierung von 1 mJ FF-Impulsen mit Hilfe des 1,5 m-Spiegels in 60 mbar Argon erzeugt. Abbildung 5.14a) zeigt das gemessene Spektrum dieser Impulse, mit einer Bandbreite von 1,8 nm und einer Mittenwellenlänge von 132,9 nm. Zur Bewertung des gemessenen Spektrums wurde die Fourier-Transformation (FT) sowohl vom VUV-Spektrum, als auch vom Spektrum der FF-Impulse errechnet, Abbildung 5.14c). Während die FT der FF-Impulse eine Halbwertsbreite von 35 fs aufweist und mit dem Ergebnisse der Impulsdauermessung aus Kapitel 5.1 übereinstimmt, ergibt die FT des VUV-Spektrums ein Fourier-Limit von 8 fs. Das minimal zu erwartende Fourier-Limit bei einem $\chi^{(5)}$ -Prozess beträgt jedoch nur $35 \text{ fs} \cdot 1/\sqrt{5} = 16 \text{ fs}$. Eine mögliche Erklärungen für das verbreiterte Spektrum der VUV-Impulse kann die Selbstphasenmodulation (self-phase modulation – SPM) des FF-Strahls oder der VUV-Impulse sein. Um dies abzuschätzen wurde wiederum die kritische Leistung P_{kr} von Argon nach Formel (5.11) für die FF-Wellenlänge und die VUV-Wellenlänge berechnet. Mit Hilfe von Tabelle 5.1 ergeben sich bei einem Druck von 60 mbar die kritischen Leistungen zu 1,8 GW für die FF- und 0,2 GW für die VUV-Wellenlänge. Aus der Impulsdauer und Energie der FF-Impulse errechnet man eine Spitzenleistung von 22 GW. Somit wird innerhalb der Gaszelle die kritische Leistung deutlich übertroffen und lässt eine spektrale Verbreitung der FF-Impulse sehr wahrscheinlich erscheinen. Auf Grund der

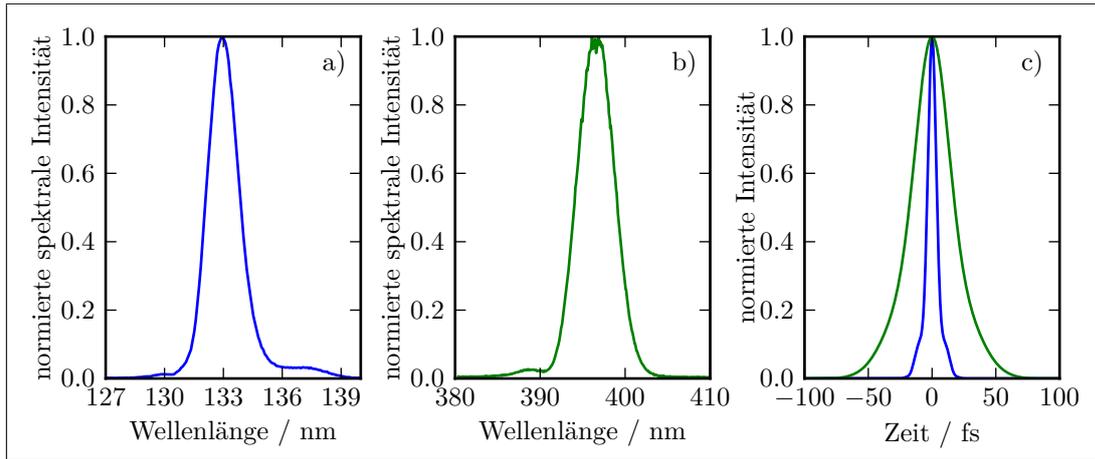


Abbildung 5.14.: a) Spektrum der erzeugten VUV-Impulse bei Fokussierung von 1 mJ Impulsen in 60 mbar Argon. b) Spektrum der FF-Impulse vor der Kammer. c) Fouriertransformation der gemessenen Spektren, die Linienfarbe entspricht denen in a) und b)

verwendeten VUV-Spiegel, welche die FF-Impulse unzureichend reflektieren konnte das Spektrum der FF-Impulse innerhalb der Vakuumkammer nicht gemessen und so eine SPM experimentell nicht nachgewiesen werden. Auf Grund der Umwandlungseffizienz von $8 \cdot 10^{-4}$ ist die Spitzenintensität der VUV-Impulse etwa eine Größenordnung geringer als die kritische Leistung für Argon bei 133 nm. Eine Verbreiterung der erzeugten VUV-Impulse kann somit vernachlässigt werden.

Bei der Impulsdauermessung wurden bei zeitlichem und räumlichem Überlapp zwei Massenkanäle beobachtet. Abbildung 5.15a) zeigt die Kalibrierungsmessung des TOF. Hierbei wurden die Flugzeiten $t_{1,2}$ der beiden beobachteten Ionen, für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen U gemessen und anschließend in einem globalen Fit, für zwei Massen $m_{1,2}$, nach Formel (5.14) gefittet.

$$t_i = \sqrt{\frac{s^2 \cdot m_i}{2 \cdot e \cdot U}} \quad (5.14)$$

Dabei werden, für die Massenkanäle Massen von $m_1 = 31,8$ u und $m_2 = 83,7$ u sowie eine Flugstrecke von $s = 22.0$ cm errechnet. Während m_2 Krypton (Kr) zugeordnet werden kann und somit den Massenkanal darstellt, der für die zeitliche Charakterisierung genutzt wurde, ist m_1 offensichtlich dem Sauerstoffmolekül O_2 zuzuordnen. O_2 ($I_p = 12,070$ eV [78]) ist neben dem Stickstoffmolekül N_2 ($I_p = 15.581$ eV [79]) Hauptbestandteil von Luft und gelangte vermutlich über ein kleines Leck in der Zuleitung des Probengases in das TOF. Dass lediglich der Massenkanal von Sauerstoff detektiert wurde, kann mit dem deutlich höheren Ionisationspotential von Stickstoff erklärt werden. Während Sauerstoff durch ein VUV- sowie mindestens zwei IR-Photonen ionisiert wird, benötigt man zur Ionisation von Stickstoff zwei zusätzliche IR-Photonen. Hierdurch verringert sich das Ionensignal des TOF so stark, dass der entsprechende

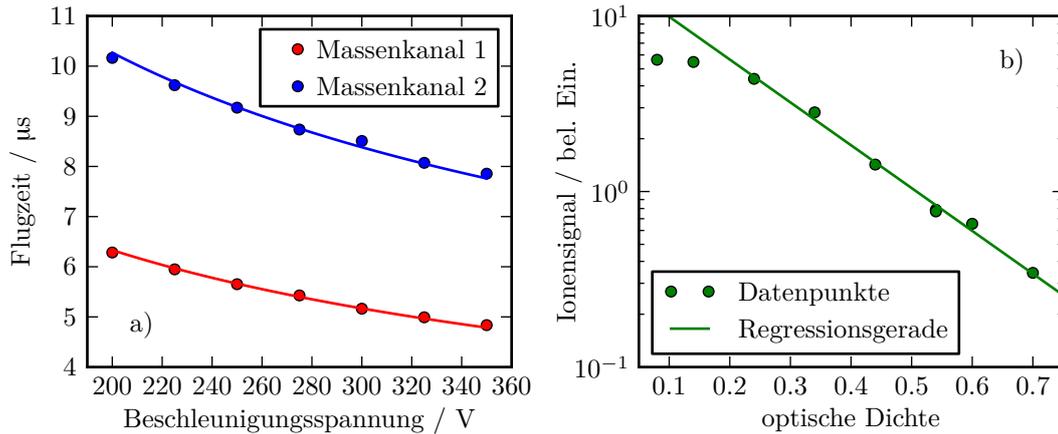


Abbildung 5.15.: a) Kalibrierung der Flugzeiten des Massenspektrometers durch Variation der Beschleunigungsspannung (Punkte) und globalem Fit der detektierten Massenkanäle (Linien). b) Messung der Abhängigkeit des Ionensignals von der Probeimpulsintensität zur Bestimmung der Photonenordnung des Ionisationsschrittes. Dargestellt ist das detektierte Ionensignal über der optischen Dichte der zur Abschwächung verwendeten Graufilter wodurch sich eine doppelt-logarithmische Darstellung zwischen Ionensignal und Probeintensität ergibt. Der Anstieg der angenäherten Geraden beträgt 2,441.

Massenpeak nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Die erste Ionisationsenergie von Krypton beträgt 14,00 eV, Tabelle 5.1. Die Summe der Photonenergien von einem VUV-Photon ($\lambda_c = 133 \text{ nm}$) und drei IR-Photonen ($\lambda_c = 795 \text{ nm}$) beträgt 14,00. Dementsprechend sollte das gemessene Kr-Ionensignal mindestens kubisch von der Intensität des IR-Impulses abhängen. Um die im Folgenden gemessenen Kreuzkorrelationen auszuwerten ist jedoch die genaue Kenntnis der Ordnung des Ionisationsprozesses nötig. Um diese zu bestimmen, wurden das Ionensignal bei räumlichen und zeitlichen Überlapp, für verschiedenen IR-Intensitäten gemessen. Die IR-Intensität wurde hierbei mit Hilfe eines Filterrads variiert, welches zwischen BS und F2 in den Strahlengang des IR-Impulses eingebracht wurde. Abbildung 5.15b) zeigt das logarithmisch aufgetragene Ionensignal über der optischen Dichte des Graufilters im IR-Strahl. Deutlich zu erkennen ist der lineare Abfall des Ionensignals in der logarithmischen Darstellung für optische Dichten $OD > 0,2$. Der Anstieg der ermittelten Regressionsgerade beträgt $-2,441$ und ist somit betragsmäßig deutlich kleiner als drei. Dies kann durch eine Sättigung des Ionisationsschrittes erklärt werden, welche insbesondere durch die Lage der Niveaus $4p^55p$ (11.30 eV-12.26 eV), $4p^55d$ (12.87 eV-13.01 eV) und $4p^57s$ (13.10 eV-13.11 eV) bewirkt wird [80]. Diese liegen in der Nähe der Gesamtenergie von einem VUV-Photon und einem IR-Photon (10,88 eV), beziehungsweise einem VUV-Photon und zwei IR-Photonen (12,44 eV). Die durch den VUV-Impuls induzierten Rabi-Frequenzen von 0,59 eV und 0,71 eV verschieben die oben genannten Niveaus näher zu einer resonanten Sättigung des Ionisationsschrittes, was

zu der beobachteten Verringerung der Photonenergie des Ionisationsprozesses führt.

$$\Omega_R = \sqrt{\frac{2 \cdot \mu_{i \rightarrow j}^2}{\hbar \cdot \epsilon_0 \cdot c} I_\omega} \quad (5.15)$$

Die Rabi-Frequenzen wurden hierbei nach Formel (5.15) [81, S.537] aus der Intensität der Probeimpulse $I_\omega \approx 10^{13} \text{W/cm}^2 = 1/3500 \text{a.u.}$ sowie den Übergangsdipolmomenten $\mu_{i \rightarrow j}$ berechnet. Die Übergangsdipolmomente wurden wiederum von Dr. Hans-Hermann Ritze mit Hilfe von ab-initio Rechnungen bestimmt und betragen $\mu_{5s \rightarrow 5p} = 3,0 \text{a.u.}$ sowie $\mu_{5p \rightarrow 5d/7s} = 3,6 \text{a.u.}$

Abbildung 5.16 zeigt das über die Flugzeiten integrierte Krypton Ionensignal des TOF als Funktion der Verzögerung von VUV- und IR-Impuls und stellt eine typische Kreuzkorrelationsmessung zwischen den VUV- und IR-Impulsen dar. Die VUV-

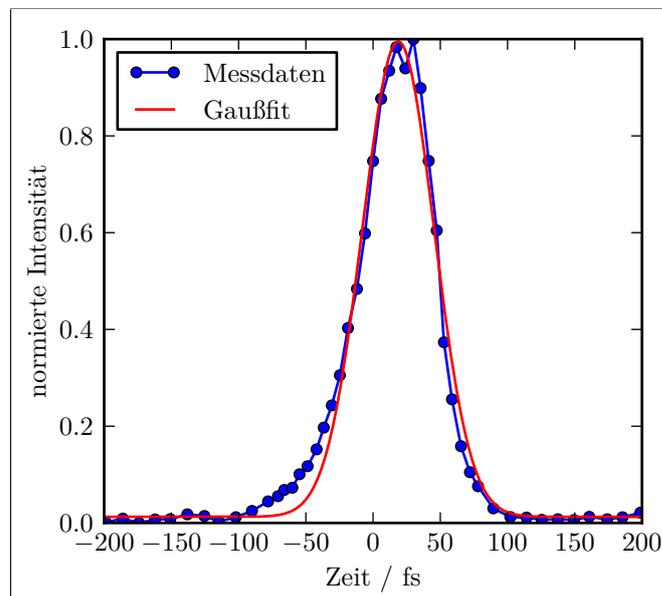


Abbildung 5.16.: Kreuzkorrelationsmessung zwischen VUV-Impuls und 795 nm Impuls in Krypton mit einer gefitteten Dauer von 63 fs. Die VUV-Impulse wurden in 60 mbar Argon durch 1 mJ FF-Impulse erzeugt. Die VUV-Impulsdauer errechnet sich zu 55 fs.

Impulse für diese Messung wurden durch 1 mJ FF-Impulse bei einem Argon Gasdruck von 60 mbar erzeugt und haben nach Kapitel 5.3.1 vor dem Eingangsfenster des TOF eine Impulsenergie von etwa 800 nJ. Die Kreuzkorrelation hat eine Breite von $\tau_{XC} = 63 \text{fs}$ und weist einen kleinen Flügel an der hinteren Flanke des Pulses auf. Anzumerken ist hierbei, dass die FF-Impulse ebenfalls einen Flügel an einer Flanke aufweisen (Vergleich Abbildung 5.3). Da die Kreuzkorrelation (bis auf den kleinen Flügel) symmetrisch ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Kreuzkorrelationsdauer nicht auf Grund einer Zwischenresonanz verlängert ist. Mit Hilfe eines kommerziellen „APE LX-SPIDER“ wurde die Impulsdauer der IR-Impulse am Ort des Experiments auf

$\tau_{\text{IR}} = 41$ fs bestimmt. Hierbei wurden die im Strahlengang enthaltenen Fenster und optischen Elemente beachtet, sodass mit Hilfe von Gleichung (2.8) eine VUV-Impulsdauer von $\tau_{\text{VUV}} = 57$ fs errechnet werden kann, wobei in Gleichung (2.8) $n = 2,441$ gesetzt wurde.

Die gemessene VUV-Impulsdauer ist somit deutlich länger als das zuvor bestimmt Fourierlimit von 8 fs. Die Verzögerung innerhalb der Rayleighlänge des FF-Strahl auf Grund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der FF- und VUV-Impulse berechnet sich nach Formel (5.16) zu $\Delta t = 2,6$ fs und kann somit die langen VUV-Impulse nicht erklären.

$$\Delta t = t_{\text{TH}} - t_{\text{FF}} = z_R \left(\frac{1}{v_g^{\text{TH}}} - \frac{1}{v_g^{\text{FF}}} \right) \quad (5.16)$$

Auf Grund der verwendeten Technik zur Impulsdauermessung kann auch keine Aussage über die Phase des VUV-Impulses getroffen werden. Weshalb nur zwei argumentative Ursachen für diese Streckung genannt werden können. Zum einen ist, wie in Abschnitt 5.1 dargestellt, der FF-Impuls in der Gaszelle nicht Fourier limitiert (Dispersion der optischen Elemente im FF-Strahlengang + SPM des FF-Strahls in der Gaszelle) wodurch der hier erzeugte VUV-Impuls bereits unmittelbar am Ort seiner Erzeugung gestreckt ist. Zum anderen akkumuliert der VUV-Impuls zwischen Erzeugung und Messung seiner Pulsdauer im TOF weitere nichtlineare Phase, welche ihn zusätzlich streckt. Insbesondere das zwischen der ersten Vakuumkammer und dem TOF verbaute 0,2 mm dicke MgF_2 Fenster trägt mit 175 fs^2 zur weiteren Streckung des VUV-Impulses bei. Ein ursprünglich 8 fs langer VUV-Impuls (Fourier-Limit des gemessenen VUV-Spektrums) würde hierdurch auf 61 fs gestreckt werden. In Kapitel 5.4 wird eine Methode diskutiert welche es ermöglichen auf das MgF_2 Fenster zu verzichten und so kürzere Impulsdauern am Ort des Experiments zu ermöglichen.

5.3.3. Strahlprofil

Im Kapitel 5.2 zur Phasenanpassung der THG wurden bereits aufgezeichnete Strahlprofile gezeigt, Abbildung 5.4, und der mit dem Gasdruck steigende Ringdurchmesser durch eine Sechswellenmischung erklärt. Um abschließend zu überprüfen, ob die Sechswellenmischung für die Erzeugung der VUV-Impulse verantwortlich ist, wurden zwei weitere Messungen zum Strahlprofil durchgeführt. Zum einen wurde der Ringdurchmesser bei konstantem Gasdruck für verschiedene FF-Impulsenergien gemessen. Sollte das ringförmige Strahlprofil in der Phasenanpassung begründet sein, muss der Durchmesser unabhängig von der Energie der FF-Impulse sein. Zum anderen wurde der Ringdurchmesser für verschiedene Fokussierbedingungen bestimmt und miteinander verglichen. Auch hier gilt, dass bei gleichem Druck identische Winkel ermittelt werden sollten. Um die verschiedenen Messungen besser miteinander vergleichen zu können wurden die Öffnungswinkel α aus den Radien und der Distanz zwischen Erzeugung und CCD-Kamera errechnet. Hierbei wurde die Ausbreitung der VUV-Impulse nach dem Model der geometrischen Optik genähert. Die so errechneten Kurve, Öff-

nungswinkel über Gasdruck und FF-Impulsenergie, wurden für verschiedene Parameterkombinationen aufgenommen. Abbildung 5.17 zeigt den errechneten Öffnungswinkel in Abhängigkeit der Energie der FF-Impulse bei Argondrücken von 10 mbar, 30 mbar (optimaler Druck) und 60 mbar. Offensichtlich ist der Öffnungswinkel unabhängig von

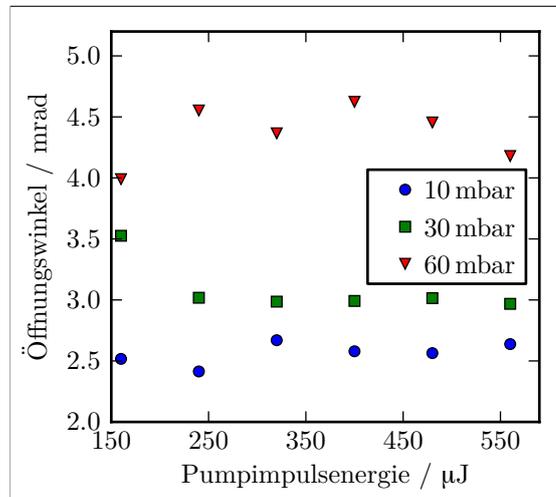


Abbildung 5.17.: Öffnungswinkel bei konstanten Gasdrücken von 10 mbar (blaue Kreise), 30 mbar (grüne Quadrate) und 60 mbar (rote Dreiecke) für FF-Impulsenergien zwischen 150 μJ und 560 μJ und Fokussierung mit Hilfe eines 1,5-m-Spiegels (ROC).

der FF-Impulsenergie und skaliert ausschließlich mit dem Gasdruck, womit das Verhalten dem erwarteten Zusammenhang zwischen Öffnungswinkel und Druck, auf Grund der Phasen Anpassung der Sechswellenmischung entspricht. In Tabelle 5.2 sind die be-

Spiegelkrümmung	Öffnungswinkel bei		
	20 mbar	50 mbar	80 mbar
ROC = 1500 mm	2,8 mrad	3,8 mrad	4,6 mrad
ROC = 2000 mm	2,9 mrad	3,8 mrad	4,5 mrad

Tabelle 5.2.: Berechnete Öffnungswinkel der VUV-Impulse für ausgewählte Argondrücke bei Fokussierung der FF-Impulse durch gekrümmte Spiegel mit Radien von 1,5 m und 2,0 m

rechneten Öffnungswinkel für zwei verschiedene Fokussierspiegel (ROC = 1,5 m/2,0 m) aufgeführt. Eindeutig hängen erneut die errechneten Öffnungswinkel ausschließlich vom Gasdruck in der Vakuumkammer ab und bestätigen abermals das die VUV-Impulse in einem Sechswellenmischprozess erzeugt werden.

5.4. Ausblick

Eine Möglichkeit, die Effizienz der THG zu steigern ist, das FF-Licht so in die VUV-Kammer zu fokussieren, dass nahezu alle Teile des Strahls phasenangepasst verdreifacht

werden können. Vaičaitis et al. (2013) [82] demonstrierten dies, indem ein 800 nm-Strahl in zwei Teile aufgeteilt wurde, welche anschließend unter einem kleinen Winkel α in Luft fokussiert wurden (Abbildung 5.18a)). Der Nachteil dieser Methode ist, dass et-

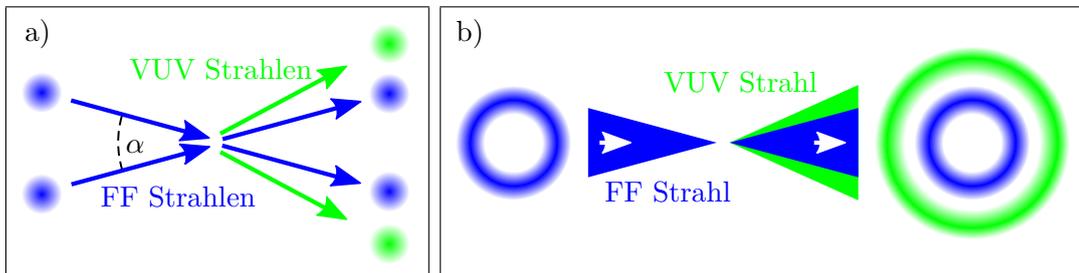


Abbildung 5.18.: a) Von Vaičaitis et al. (2013) vorgeschlagene phasenangepasste THG zweier FF Strahlen, die unter einem kleinen Winkel fokussiert werden [82]. b) Weiterentwicklung des Schemas aus a). Statt zweier Strahlen wird ein Strahl mit toroidalen Strahlprofil fokussiert.

wa die Hälfte der erzeugten dritten Harmonischen nicht genutzt werden kann, da die Gesamtenergie auf zwei unterschiedliche Strahlen aufgeteilt ist. Dieses Problem kann umgangen werden, indem statt zweier Strahlen ein Strahl mit einem toroidalen Strahlprofil in das Gas fokussiert wird (Abbildung 5.18b)). Werden Ringgröße, Brennweite und Gasdruck entsprechend gewählt, kann eine phasenangepasste Sechswellenmischung erfolgen. Insbesondere bei der Erzeugung von VUV-Impulsen bietet sich diese Methode an, da der nötige Mischungswinkel sehr klein ist. Bei der Verdreifachung von 396 nm in 30 mbar Argon beträgt dieser beispielsweise 3 mrad. Bock und Grunwald (2013) [83] haben kürzlich gezeigt, dass mit Hilfe von räumlichen Lichtmodulatoren basierend auf Flüssigkeitskristallen auf Siliziumsubstrat (liquid-crystal-on-silicon spatial light modulators – LCoS-SLMs) die hierfür benötigten Strahlprofile erzeugt werden können.

Um die Impulsdauer der VUV-Impulse zu reduzieren, können in einem ersten Ansatz optische Elemente zur Dispersionskontrolle der FF-Impulse in den Strahlengang eingefügt werden. Dies kann wahlweise ein Prismenkompressor oder eine Kombination aus dispersiven Spiegeln (chirped mirrors) und zwei Glaskeilen sein. Mit Hilfe dieser Elemente können zum einen die FF-Impulse komprimiert und zum anderen die Phase der VUV-Impulse beeinflusst werden. Hierbei wird die Phase der FF-Impulse so eingestellt, dass die in die VUV-Impulse übertragene Phase auf dem Weg von der Erzeugung zum Experiment genau kompensiert wird und so am Ort des Experiments nahezu Fourier-limitierte Impulse zur Verfügung stehen.

In einem zweiten Schritt können die FF-Impulse durch Filamentierung oder einen Hohlfaseraufbau vor der Verdreifachung komprimiert werden, was eine drastische Verkürzung der FF-Impulse zur Folge hätte. Liu et al. (2010) [84] konnten so 400 nm Impulse von 8 fs Dauer erzeugen, wobei der für das Experiment genutzte Ti:Saphir Verstärker sehr ähnliche Parameter (2,5 mJ, 35 fs) zu dem hier genutzten Verstärker aufwies. Um störende nichtlineare Effekte (SPM, Selbstfokussierung etc.) zu minimieren sollte dieser Aufbau mit einer differentiellen Pumpstufe kombiniert werden, bei

der die FF- und VUV-Impulse weitestgehend in Vakuum propagieren und lediglich ein Bereich um den Fokus des FF-Strahls mit Gas gefüllt ist. Solch ein Aufbau hätte den weiteren Vorteil, dass kein Fenster im Strahlengang des VUV-Strahles eingebracht werden muss und so die Hauptursache für die Streckung des VUV-Impulses entfällt.

6. Anwendung abstimmbarer VUV-Impulse in der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an NO

In Kapitel 4 wurde beschrieben, dass abstimmbare VUV-Impulse mit Photonenenergien zwischen 8,21 eV – 8,43 eV durch nicht-kollineare FWM erzeugt werden können. Erstmals stehen damit sehr kurze Anregungsimpulse im VUV-Spektralbereich zur Verfügung, die es erlauben, hochangeregte Molekülzustände zu spektroskopieren. Die TRPES hat sich als wichtiges Werkzeug zum Verständnis der Dynamiken angeregter Zustände in Atomen und Molekülen entwickelt [85, 86].

Im Folgenden werden Ergebnisse eines Experiments dargestellt, in dem ultrakurze VUV-Impulse genutzt wurden, um Dynamiken hoch angeregter Zustände des Stickstoffmonooxid (NO) zu beobachten. Hierfür wurden die Zustände mit Hilfe der VUV-Impulse besetzt und anschließend durch einen zweiten, zeitlich verzögerten IR-Impuls ionisiert. Die Richtung, die kinetische Energie sowie die Ausbeute der dabei emittierten Photoelektronen wurden mit Hilfe eines „velocity map imaging“ Spektrometers (VMIS) gemessen, wodurch Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des angeregten Moleküls getroffen werden können.

NO gilt als ein Modellsystem für Dynamiken angeregter elektronischer Zustände und wurde im sichtbaren und infraroten Spektralbereich mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie intensiv untersucht. Neben der zeitlichen Dynamik der Zustände $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi^+$ und $C^2\Pi$ wurden Stark-Verschiebungen der Rydberg-Zustände $A^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$, $E^2\Sigma^+$ und $F^2\Delta$ beobachtet [87, 88]. Rydberg-Valenz-Kopplungen zwischen den $A^2\Sigma^+(v=2)$ und $B^2\Pi(v=4)$ Zuständen konnten ebenfalls nachgewiesen werden [87]. Ebenso wurde die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen, welche bei der Ionisation des $A^2\Sigma^+$ Zustands erzeugt wurden, experimentell untersucht [89].

In dem hier diskutierten Experiment wurden ro-vibronische Kopplungen an vermiedenen Kreuzungen zwischen den Rydberg-Zuständen $N^2\Delta$ und $K^2\Pi$ und den Valenzzuständen $B'^2\Delta$ und $M^2\Sigma^+$ beobachtet. Desweiteren wurde eine Oszillation des Photoelektronensignals aufgenommen die durch eine Kopplung der beiden Rydberg-Zustände $S^2\Sigma^+$ und $M^2\Sigma^+$ verursacht wird.

6.1. Experimenteller Aufbau

Der für die Messungen verwendete Aufbau ist in Abbildung 6.1 dargestellt und entspricht weitestgehend dem bereits bekannten Aufbau aus Kapitel 4.1, welcher dort im Detail beschrieben wurde. Wiederum wurde mit dem Großteil des Lichts eines

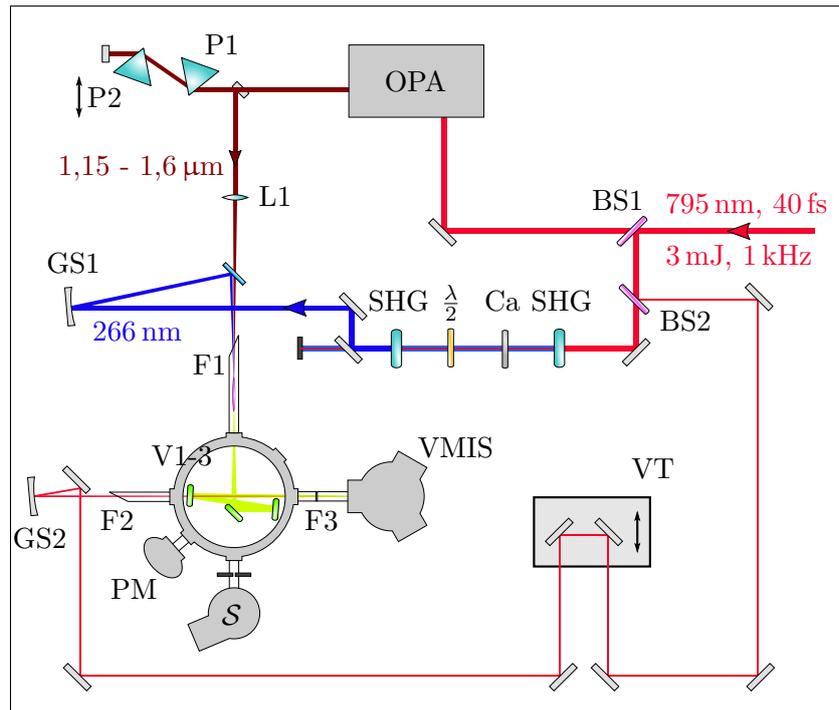


Abbildung 6.1.: Experimenteller Aufbau zur zeit- und winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie angeregter Zustände von NO im VUV-Wellenlängenbereich. BS1: Strahlteiler zur Abspaltung des Pumplichts für den OPA, BS2: 4% Strahlteiler, um Probeimpuls abzuspalten, P1-2: SF11 Prismen zur Kompression der IR-Impulse, L1: $f = 0,75$ m BK7 Linse, SHG: BBO Kristall zur Frequenzverdopplung, CP: Calcitplatte, um Gruppengeschwindigkeit zwischen FF und SH zu kompensieren, $\frac{\lambda}{2}$: $\frac{\lambda}{2}$ -Platte zur Polarisationsdrehung der FF um 90° , THG: BBO Kristall zur Erzeugung der dritten Harmonischen mittels SFG, GS1: dielektrischer Fokussierspiegel $f = 0,6$ m, GS2: Al-Fokussierspiegel $f = 3$ m, VT: motorisierter Verzögerungstisch, V1-V3: exemplarisch dargestellte dielektrische Spiegel für VUV, plan oder gekrümmt, F1-2: $0,5$ mm CaF_2 Fenster, F3: $0,2$ mm MgF_2 Fenster, VMIS: velocity map imaging Spektrometer, PM: VUV-Impulsenergiemessgerät, S: VUV-Spektrometer

Ti:Saphir Verstärkers (795 nm, 40 fs, 3 mJ, 1 kHz) abstimmbare VUV-Impulse erzeugt. Die verbleibenden $80 \mu\text{J}$ des Lichts des Verstärkers (im Folgenden als IR-Impulse bezeichnet) wurden über einen motorisierten Verzögerungstisch geleitet und durch einen Fokussierspiegel ($f = 1,5$ m) in den Wechselwirkungsbereich eines VMIS fokussiert, um dort als Probeimpulse zu dienen. Die VUV-Impulse dienen als Pumpimpulse und wurden mit Hilfe VUV-optimierter, dielektrischer Spiegel mit den Probeimpulsen kollinear überlagert und ebenfalls in den Wechselwirkungsbereich des VMIS fokussiert. In diesem kreuzten beide Strahlen einen Molekularstrahl aus NO Molekülen, welcher durch die Expansion eines Helium-Stickstoffmonoxid-Gemisches (20% NO) erzeugt wird. Das Gasgemisch hat hierbei einen Druck von 1 bar und tritt durch ein gepulstes ($f = 200$ Hz), piezotriebenes Ventil mit einer $0,5$ mm großen Düse aus. Die durch

den Pump- und Probeimpuls erzeugten Elektronen wurden mit Hilfe eines statischen elektrischen Feldes ($E=40\text{ V/cm}$) in Richtung eines Detektors beschleunigt. Dieser befand sich am Ende einer 32 cm langen feldfreien Flugstrecke und bestand aus mehreren Mikrokanalplatten (Microchannel plates - MCPs) und einem Phosphorschirm („Hamamatsu Photonics F-2226-P46“). Der Detektor war hierbei parallel zu den Polarisations Ebenen des Pump- und Probeimpulses ausgerichtet. Die 2-dimensionalen Projektionen der Geschwindigkeitsverteilungen der Photoelektronen auf dem Phosphorschirm wurde mit Hilfe einer CCD-Kamera („Allied Vision Technologies, Pike 145 B“) aufgezeichnet, wobei jedes Bild über mindestens 800 Laserimpulse gemittelt wurde. Die zeitabhängigen dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen wurden anschließend mit Hilfe einer Abel-Inversion für die einzelnen Verzögerungen zwischen Pump- und Probeimpuls aus dem gemessenen zweidimensionalen Projektionen errechnet.

6.2. Ergebnisse

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden in [90] veröffentlicht. VUV-Impulse bei 147 nm, 148 nm, 149 nm und 151 nm wurden verwendet, um NO-Moleküle anzuregen. Der angeregte Zustand wurde durch Ionisation mit einem 795 nm-Impuls durch Photoionisation abgefragt. Die hierbei erzeugten Photoelektronen weisen entsprechend der beteiligten Niveaus und des Ionisationsprozesses charakteristische Energie- und Winkelverteilungen auf. Abbildung 6.2a)-d) zeigt zweidimensionale Impulsverteilungen der erzeugten Photoelektronen für die vier Pumpwellenlängen. Die Abbildungen wurden durch Integration aller gemessenen Verteilungen für Verzögerungen von 0 ps bis 3,5 ps zwischen dem Pump- und Probeimpuls errechnet. Deutlich zu erkennen ist, dass diese aus zwei Ringen bestehen. Abbildung 6.2e) zeigt die dazugehörigen zeitlich integrierten Photoelektronenspektren, wobei die Beiträge um 0,3 eV dem inneren Ring und die Beiträge um 0,7 eV dem äußeren Ring zuzuordnen sind (Photoelektronen mit hohem Impuls werden bei großen Radien detektiert). Aus Abbildung 6.2e) wird ersichtlich, dass beide Ringe aus der Überlagerung von bis zu zwei Signalen bei unterschiedlichen kinetischen Energien bestehen (durch vertikale Markierungen hervorgehoben), deren relative Amplitude von der Pumpwellenlänge abhängt. Während sich das Signal des äußeren Rings bei einer Pumpwellenlänge von 147 nm zu kleineren Energien verschiebt, variiert die Position des inneren Rings über alle Pumpwellenlängen leicht. Die Ringe liegen bei den kinetischen Energien $\sim 0,3\text{ eV}$ und $\sim 0,7\text{ eV}$. Aus diesen Energien sowie der Summe der Photonenenergien der absorbierten Pump- und Probeimpulse ($E_{\text{Pump}} = 8,21\text{ eV} - 8,43\text{ eV}$, $E_{\text{Probe}} = 1,55\text{ eV}$) können die beiden Ringe der Ionisation verschiedener angeregter Zustände in die beiden ionischen Vibrationszustände $X^1\Sigma^+(v=0)$ (Ionisationsenergie $IE=9,26\text{ eV}$ [91], äußerer Ring) und $X^1\Sigma^+(v=1)$ ($IE=9,55\text{ eV}$ [91], innerer Ring) zugeordnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die VUV-Spektren breit sind, weshalb eine Änderung der VUV-Photonenenergie nicht in der kinetischen Energie der Photoelektronen beobachtet wird (eine genauere Erläuterung folgt in 6.3). In Kapitel 6.3 wird gezeigt werden, dass jeder angeregte elektronische Zustand in genau einen Schwingungszustand des Kations ionisiert, weshalb kein Photo-

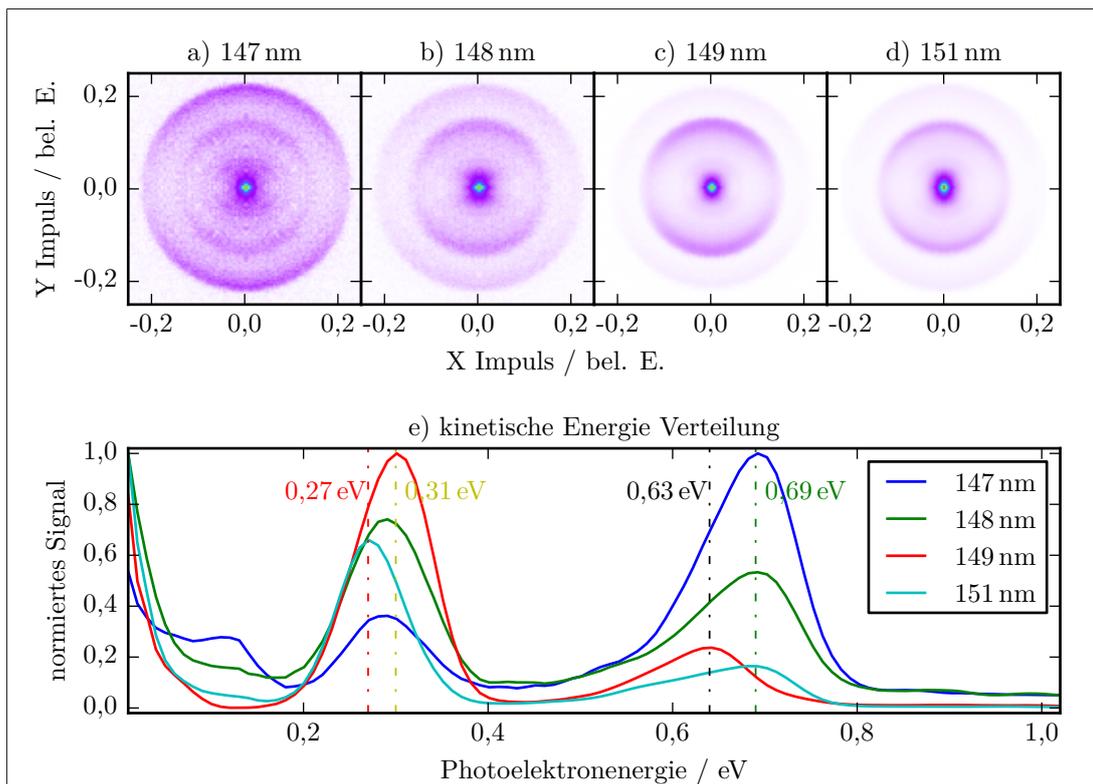


Abbildung 6.2.: gemessene 2-dimensionale Impulsverteilung von Photoelektronen welche durch zweifarben Ionisation aus NO herausgelöst wurden. Die Wellenlängen der VUV Pumpimpulse betragen hierbei 147 nm a), 148 nm b), 149 nm c) und 151 nm d), die Wellenlänge des Probeimpuls betrug jeweils 795 nm. Abbildung a)-d) zeigen die integrierten Verteilungen für Pump-Probe-Verzögerungen zwischen 0 ps und 3,5 ps. Abbildung e) zeigt die errechneten Photoelektronenspektren für die vier Pumpwellenlängen. [90]

elektronensignal bei $0,7 \text{ eV} - 0,29 \text{ eV} = 0,4 \text{ eV}$ und $0,3 \text{ eV} + 0,29 \text{ eV} = 0,6 \text{ eV}$ beobachtet wurde. Die $0,29 \text{ eV}$ -Aufspaltung der beiden Niveaus des Kations kann somit nicht in Abbildung 6.2e) beobachtet werden. Auf Grund der großen Bandbreite der Pumpimpulse kann energetisch ebenfalls in das Niveau $X^1\Sigma^+(v=2)$ ($IE=9,84 \text{ eV}$) ionisiert werden. Die hierbei erzeugten Photoelektronen mit kinetischen Energien $< 100 \text{ meV}$ konnten detektiert werden, wurden jedoch nicht ausgewertet, da sie auf Grund des Messbereichs des VMIS abgeschnitten wurden. Des Weiteren wurde bei einer Pumpwellenlänge von 147 nm ein weiteres Signal bei kinetischen Energien um $0,15 \text{ eV}$ beobachtet. Es konnte den Zerfällen des $I^2\Sigma^+(v=4)$ und $E^2\Sigma^+(v=3)$ Zustands über den dissoziativen $A'\Sigma^+$ Zustand zugeordnet werden. Dieses Signal wird im Rahmen dieser Dissertation nicht weiter diskutiert.

Die Abhängigkeit des Photoelektronenspektrums von der Verzögerung des Probeimpulses zum Pumpimpuls wird in Abbildung 6.3 für die vier genutzten Pumpwellenlängen dargestellt. Neben dem Konturdiagramm wurden die Photoelektronensignale um

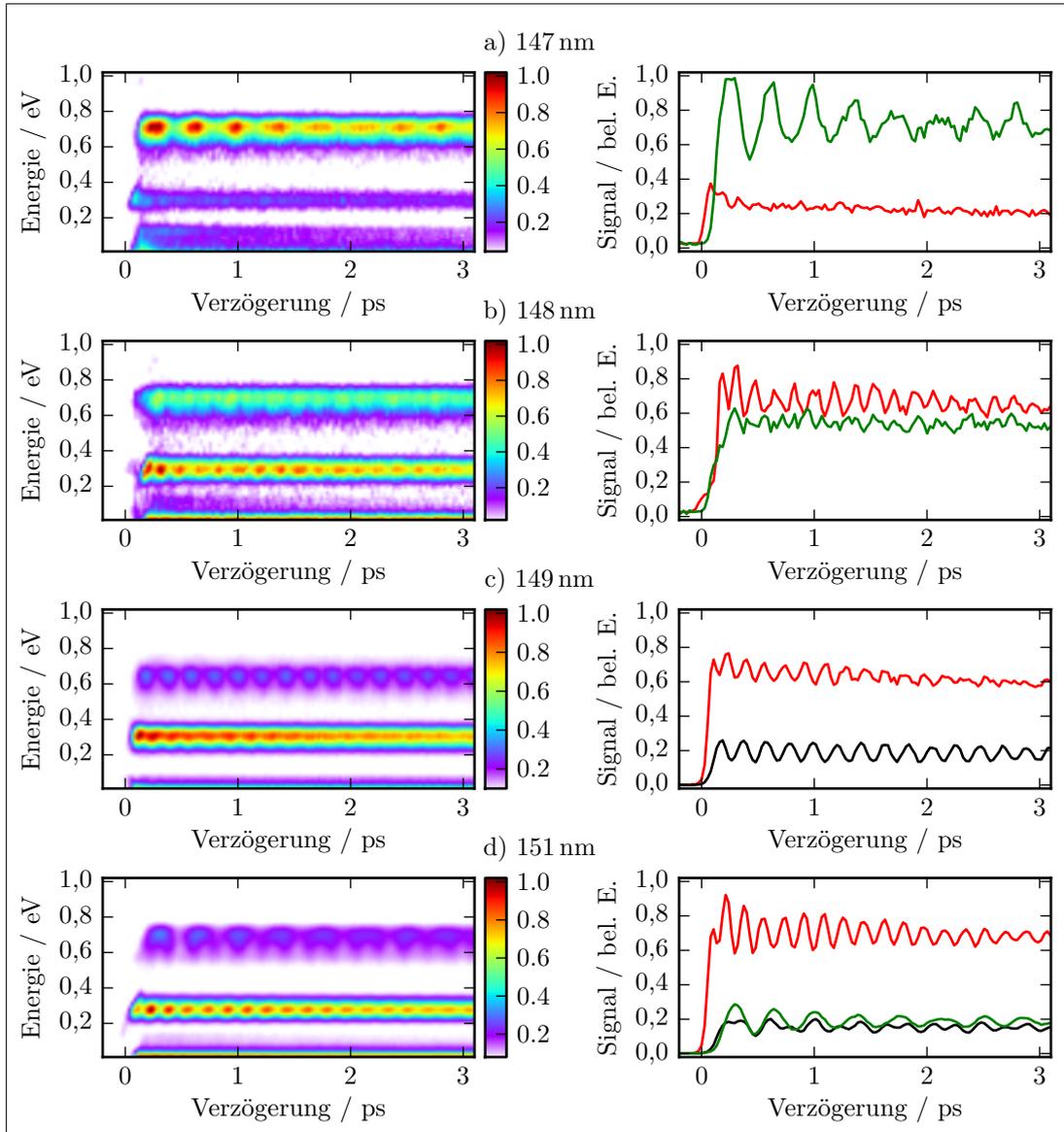


Abbildung 6.3.: Links: Zeit aufgelöste Photoelektronenspektren als Funktion der Verzögerung zwischen VUV-Pump- und IR-Probeimpuls mit Pumpwellenlängen von a) 147 nm, b) 148 nm, c) 149 nm und d) 151 nm. Rechts: zeitabhängiges Verhalten des Photoelektronensignals von Elektronen mit kinetischen Energien zwischen (0,25 – 0,30) eV (rot, O3), (0,62 – 0,65) eV (schwarz, O2), (0,68 – 0,71) eV (grün, O1) [90].

die in Abbildung 6.2 markierten kinetischen Energien integriert. Die Integrationsgrenzen betragen hierbei [0,25 eV, 0,30 eV], [0,62 eV, 0,65 eV] und [0,68 eV, 0,71 eV]. Aus den integrierten Signalen wird deutlich, dass das Signal um 0,3 eV für Pumpwellenlängen ≥ 148 nm bei zeitlichem Überlapp des Pump- und Probeimpulses sprunghaft ansteigt und für positive Verzögerungen (Probe- folgt Pumpimpuls) starke Oszillationen aufweist. Die Periodendauer dieser Oszillationen beträgt (180 ± 20) fs, die Abklingzeit des

Signals ($9,5 \pm 0,5$)ps (nicht dargestellt). Bei der Pumpwellenlänge 147 nm kann dieses Signal ebenfalls beobachtet werden. Da das Signal insgesamt sehr schwach ist, konnte die Oszillation der Photoelektronenausbeute jedoch nicht aufgelöst werden.

Die Struktur des Photoelektronensignals bei hohen kinetischen Energien ist deutlich komplexer. Hier können zwei Oszillationen bei geringfügig unterschiedlichen kinetischen Energien identifiziert werden. Bei einer Pumpwellenlänge von 147 nm, Abbildung 6.3a), wird eine isolierte Oszillation mit einer Periodendauer von (360 ± 20) fs bei einer kinetischen Energie von 0,69 eV beobachtet. Eine zusätzliche, schnellere Oszillation wird bei den Pumpwellenlängen 149 nm und 151 nm, Abbildung 6.3c-d) beobachtet. Diese tritt bei kinetischen Energien von 0,63 eV auf und hat eine Periodendauer von (210 ± 20) fs. Für die spätere Argumentation ist anzumerken, dass das Signal bei 0,69 eV etwa (100 ± 10) fs nach dem Signal bei 0,63 eV ein erstes Maximum aufweist. Des Weiteren konnte über die maximale Pump-Probe-Verzögerung von 21 ps kein Abfallen beider Signale beobachtet werden.

Um die folgende Diskussion sprachlich zu vereinfachen, werden für die drei Oszillationen bei 0,69 eV, 0,63 eV und 0,27 eV die Abkürzungen *O1*, *O2* und *O3* eingeführt.

Wie in Kapitel 2.5.2 ausgeführt, können aus den aufgenommenen VMI-Bildern die Anisotropieparameter β_2 und β_4 bestimmt werden. Da die errechneten β_4 -Parameter bei allen genutzten Pumpwellenlängen sehr klein und stark verrauscht sind, wurden für die weitere Analyse nur die β_2 -Parameter genutzt. Während Abbildung 6.4 das zeitabhängige Verhalten von β_2 zeigt, sind in Tabelle 6.1 die gemittelten Werte für Pump-Probeverzögerungen $\tau > 200$ fs für *O1*, *O2* und *O3* angegeben. Für alle Pump-

kin. Energie / eV	Wellenlänge Pumpimpuls / nm			
	147 nm	148 nm	149 nm	151 nm
0.27 (<i>O3</i>)	0.90	0.97	0.97	0.91
0.63 (<i>O2</i>)	-	-	1.09	0.89
0.69 (<i>O1</i>)	0.95	0.91	-	1.05

Tabelle 6.1.: Für Pump-Probeverzögerungen $\tau > 200$ fs gemittelte β_2 -Parameter für kinetische Energien von 0,27 eV, 0,63 eV und 0,69 eV bei den vier genutzten Pumpimpulswellenlängen zwischen 147 nm und 151 nm.

wellenlängen zeigt Abbildung 6.4 einen β_2 -Parameter bei *O1*, welcher unabhängig von der Verzögerung des Pump- und Probeimpulses ist. Beiträge durch *O2* werden bei den beiden Pumpwellenlängen 149 nm und 151 nm im β_2 -Parameter durch einen von der Pump-Probe-Verzögerung unabhängigen Wert beobachtet. Mit der Oszillation *O3* im PES geht eine Oszillation des β_2 -Parameters einher. Dieser oszilliert um 0,94 mit einer Amplitude von 5% und ist in Phase mit der Oszillation im PES. Für alle Pumpwellenlängen wird ein weiterer Beitrag bei 0,31 eV beobachtet. Dieser ist wiederum unabhängig von der Verzögerung der beiden Laserimpulse und äußerte sich bereits in Abbildung 6.2e) als Verschiebung des inneren Rings in Abhängigkeit der Wellenlänge des Pumpimpulses zu höheren kinetischen Energien.

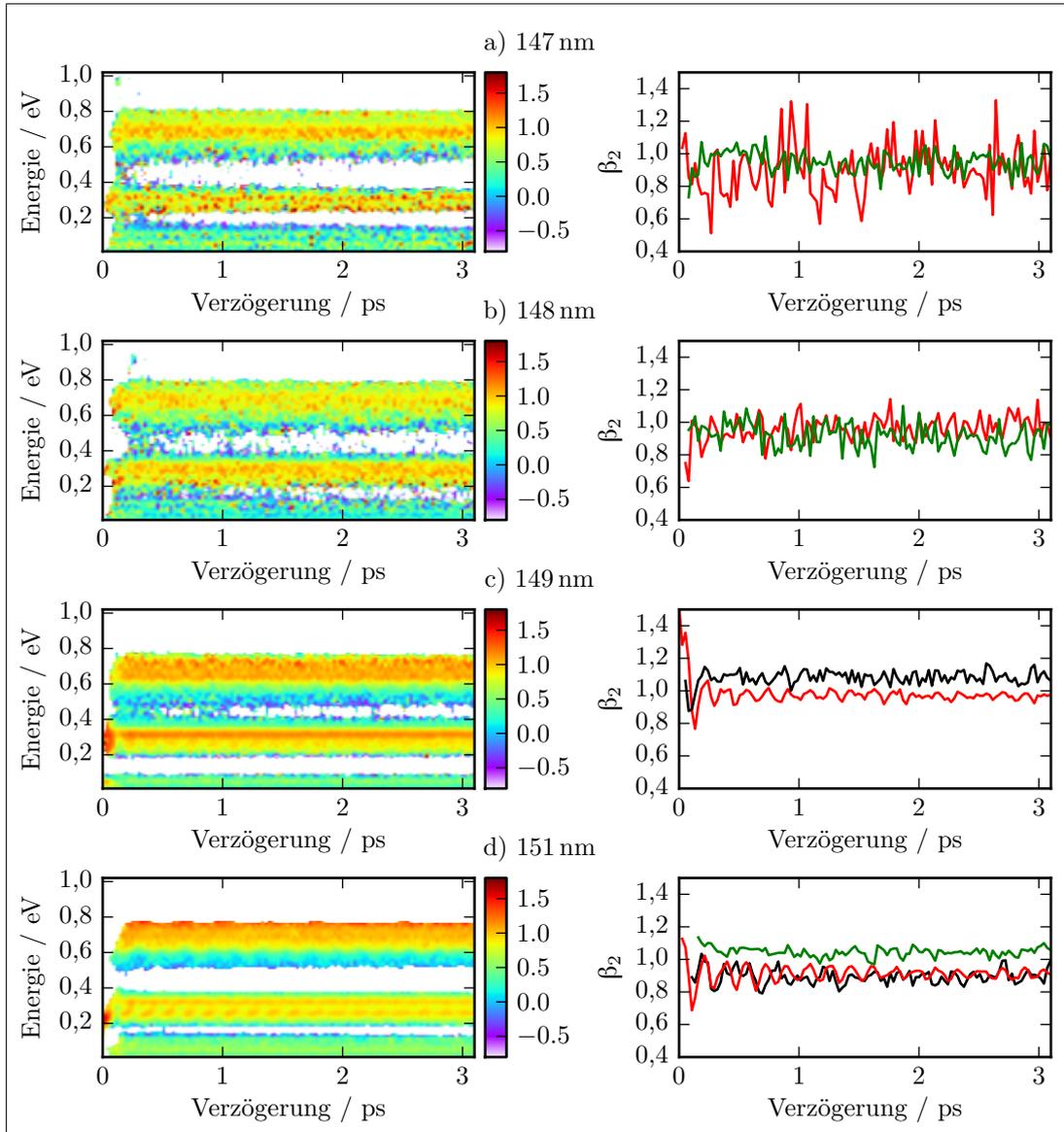


Abbildung 6.4.: Links: Zeitaufgelöster Anisotropieparameter β_2 als Funktion der Verzögerung zwischen VUV-Pump- und IR-Probeimpuls mit Pumpwellenlängen von a) 147 nm, b) 148 nm, c) 149 nm und d) 151 nm. Rechts: zeitabhängiges Verhalten des Anisotropieparameters von Photoelektronen mit kinetischen Energien um (0,25 – 0,30)eV (rot, O3), (0,62 – 0,65)eV (schwarz, O2), (0,68 – 0,71)eV (grün, O1) [90].

6.3. Diskussion

Durch die VUV-Pumpimpulse kann eine Vielzahl an elektronischen Zuständen des NO angeregt werden. Auf Grund der spektralen Bandbreite der VUV-Impulse kann hierbei eine kohärente Überlagerung zweier oder mehrerer Zustände erzeugt werden. Wenn die einzelnen Eigenzustände in einen gemeinsamen ionischen Zustand ionisieren und

zum Photoelektronensignal beitragen, können Oszillationen im Photoelektronensignal mit Frequenzen, die der Energiedifferenz der Eigenzustände entsprechen, beobachtet werden. Eine besondere Situation tritt auf, wenn Mehrphotonenprozesse im Ionisationspfad eine Rolle spielen. Wird beispielsweise einer der beiden angeregten Zustände durch einen Dreiphotonenprozess ionisiert, wird eine Intensitätsabhängigkeit des Probeimpulses im Photoelektronenspektrum gemessen.

Bezüglich der kohärenten Überlagerung von angeregten Zuständen kommen im NO vor allem zwei Varianten in Frage: Die Überlagerung zweier Rydbergzustände und die Überlagerung eines Rydberg- mit einem Valenzzustand. Ein Unterscheidungsmerkmal beider Prozesse ist das Auftreten bzw. Fehlen von Rotationsaufspaltungen im Fourier-Spektrum der beobachteten Oszillationen. Da die einzelnen Rydbergzustände durch sehr ähnliche Gleichgewichtsstrukturen charakterisiert sind, ist deren Rotationskonstante sehr ähnlich, und es wird erwartet, dass die einzelnen Rotationsniveaus in beiden Zuständen annähernd die gleichen energetischen Abstände aufweisen. Im Gegensatz dazu besitzen die Valenzzustände deutlich unterschiedliche Gleichgewichtsstrukturen und damit deutlich verschiedene Rotationskonstanten, und es kommt zur Beobachtung der Rotationsaufspaltung.

Abbildung 6.5a) zeigt die Zustände, die zur Erklärung von $O1$, $O2$ und $O3$ benötigt werden. Die Interpretation der gemessenen Daten wird zeigen, dass sowohl $O1$ als

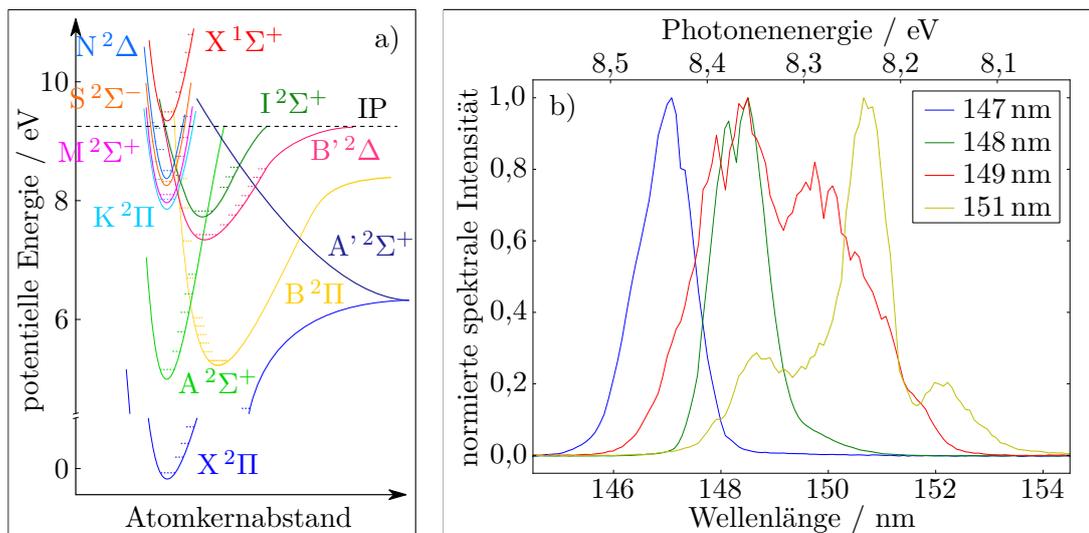


Abbildung 6.5.: a) Für die Interpretation der Daten relevante elektronische und ionische Zustände des NO [92, 91, 93, 94]. b) Gemessene Spektren der VUV-Pumpimpulse.

auch $O3$ auf eine kohärente Überlagerung eines Rydberg- und eines Valenzzustandes zurückzuführen sind. Zur Erklärung von $O2$ müssen hingegen zwei Effekte in Betracht gezogen werden. Zum einen eine kohärente Überlagerung zweier Rydberg Zustände sowie die Interferenz eines Einphoton- und eines Dreiphotonenionisationsprozesses.

6.3.1. Analytische Beschreibung nicht-adiabatischer Kopplungen

Bevor die gemessenen Datensätze analysiert werden, wird in diesem Kapitel die nicht-adiabatische Kopplung zweier Zustände (hier am Beispiel eines Rydberg- und eines Valenzzustandes) diskutiert, da diese Kopplungen den beobachteten kohärenten Überlagerungen zu Grunde liegen. Die hier abgeleiteten analytischen Zusammenhänge werden in der folgenden Diskussion genutzt werden um die beobachteten Prozesse zu erklären.

Werden zwei elektronische Zustände angeregt deren Energiedifferenz vergleichbar mit dem Energieabstand zweier Vibrationszustände des Kerns ist, kann die Dynamik der Kerne nicht mehr vernachlässigt werden, da sie strahlungslose Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen induziert. Die Born-Oppenheimer-Näherung gilt nicht mehr und man spricht von einer Nicht-Born-Oppenheimer oder auch nicht-adiabatischen Kopplung zweier Zustände. Im Fall zweiatomiger Moleküle (Zustände haben gleiche Symmetrie) äußert sich solch eine Kopplung in Form einer vermiedenen Kreuzung [95], siehe Abbildung 6.6b).

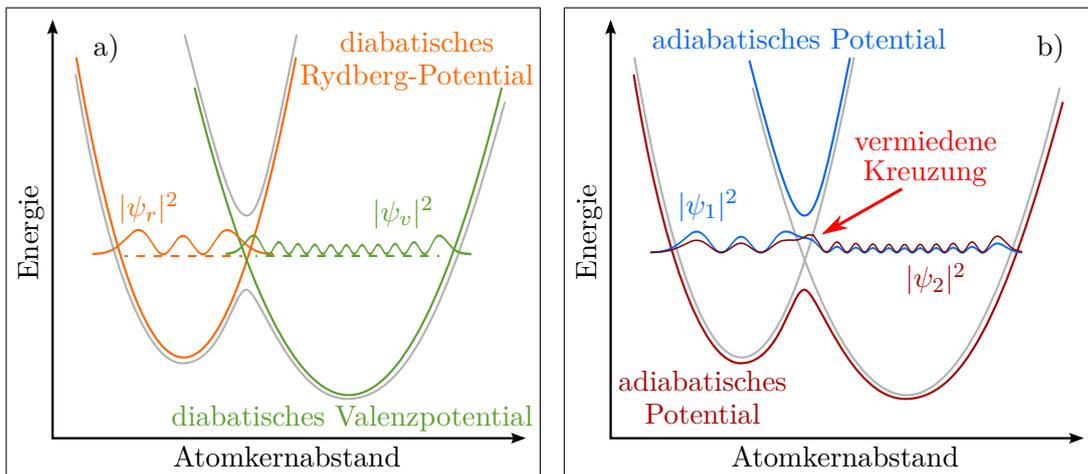


Abbildung 6.6.: a) Potentialkurven zweier ungekoppelter diabatischer Rydberg- und Valenzzustände Ψ_r und Ψ_v . b) adiabatische Potentialkurven zweier an einer vermiedenen Kreuzung gekoppelter Zustände Ψ_1 und Ψ_2

Um eine analytische Lösung einer solchen nicht-adiabatischen Kopplung formulieren zu können, wird diese als Kopplung eines diabatischen Rydberg-ähnlichen Zustandes $\psi_r(r_e, R)$ und eines diabatischen Valenz-ähnlichen Zustandes $\psi_v(r_e, R)$ beschrieben. Hierbei bezeichnet R den Kernabstand im Molekül und r_e die Koordinate der Elektronen. Die in Folge der Kopplung entstehenden adiabatischen Wellenfunktionen $\psi_{1,2}(r_e, R)$ können als Superposition der transformierten diabatischen Wellenfunktionen, entsprechend

$$\begin{aligned} \psi_1(r_e, R) &= \cos \tilde{\alpha}(R) \psi_r(r_e, R) + \sin \tilde{\alpha}(R) \psi_v(r_e, R) \\ \psi_2(r_e, R) &= -\sin \tilde{\alpha}(R) \psi_r(r_e, R) + \cos \tilde{\alpha}(R) \psi_v(r_e, R) , \end{aligned} \tag{6.1}$$

ausgedrückt werden. Hierfür wird der Transformationswinkel $\tilde{\alpha}(R)$ eingeführt, welcher den Übergang der diabatischen Wellenfunktionen zu den adiabatischen Wellenfunktionen beschreibt und vom elektronischen Kopplungs-Matrixelement $H_{r-v}^{(\text{el})}$ der Rydberg-Valenzkopplung abhängt. In dem hier benötigten Fall der Kopplung zweier naheliegender Schwingungszustände kann das Gleichungssystem (6.1) spezieller formuliert werden. Hierfür wird das Schwingungs-Kopplungs-Matrixelement $H_{r-v}^{(\text{vib})}$ eingeführt. Mit der Annahme, dass das elektronische Kopplungs-Matrixelement nur schwach vom Atomkernabstand abhängt, lässt sich $H_{r-v}^{(\text{vib})}$ durch die Schwingungs-Wellenfunktionen $\psi_{r,v}^{(\text{vib})}$ im diabatischen Rydberg- und Valenzpotential ausdrücken.

$$H_{r-v}^{(\text{vib})} = H_{r-v}^{(\text{el})} \langle \psi_r^{(\text{vib})} | \psi_v^{(\text{vib})} \rangle \quad (6.2)$$

Mit dem Schwingung-Kopplung-Matrixelement können analog zu (6.1) die adiabatischen Schwingungs-Wellenfunktionen $\psi_{1,2}$ mit den Energien $E_{1,2}$ durch die Summe der diabatischen Eigenzustände ψ_r und ψ_v mit den Energien $E_r^{(0)}$ und $E_v^{(0)}$ geschrieben werden.

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \cos \alpha \psi_r + \sin \alpha \psi_v \\ \psi_2 &= -\sin \alpha \psi_r + \cos \alpha \psi_v \end{aligned} \quad (6.3)$$

Hierbei beschreibt α wiederum den Transformationswinkel und ist nicht mehr vom Kernabstand R abhängig. Um α ausdrücken zu können muss die Quantisierung des Gesamtdrehimpulses und die hieraus folgende energetische Aufspaltung der einzelnen Rotationsniveaus beachtet werden. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung folgt für die Energie der ro-vibronischen Rydberg- und Valenzzustände

$$E_r = E_r^{(0)} + B_r J(J+1) \quad (6.4)$$

$$E_v = E_v^{(0)} + B_v J(J+1) . \quad (6.5)$$

Hierbei bezeichnet $B_{r,v}$ die Rotationskonstanten der jeweiligen Rydberg- und Valenzzustände und $E_{r,v}^{(0)}$ die Energien für $J = 0$. Da die Energiedifferenz der beiden adiabatischen Schwingungs-Wellenfunktionen über das Schwingungs-Kopplungs-Matrixelement mit den Energien der ro-vibronischen Rydberg- und Valenzzustände, entsprechend

$$|E_1 - E_2| = \sqrt{(E_r - E_v)^2 + 4[H_{r-v}^{(\text{vib})}]^2} , \quad (6.6)$$

ausgedrückt werden kann, ist α von $H_{r-v}^{(\text{vib})}$ und der Differenz $E_r - E_v$ abhängig.

$$\alpha = \arccos \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{E_r - E_v}{2|E_1 - E_2|}} \quad (6.7)$$

Werden $\psi_{1,2}$ kohärent durch den Pumpimpuls angeregt, kann die zeitabhängige

Überlagerung dieser adiabatischen Zustände durch

$$\psi(t) \propto \sum_{n=1,2} d_{g \rightarrow n} \cdot \vec{E}_{\text{pump}} \cdot e^{-iE_n t/\hbar} \cdot \psi_n \quad (6.8)$$

beschrieben werden. Dieses hängt von der elektrischen Feldstärke des Pumpimpulses \vec{E}_{pump} sowie den Übergangsdipolmomenten $d_{g \rightarrow n}$ zwischen dem Grundzustand des Moleküls und den adiabatischen Zuständen n ab. Die Übergangsdipolmomente $d_{g \rightarrow n}$ sind über den in (6.3) eingeführten Transformationswinkel α mit den Übergangsdipolmomenten $d_{g \rightarrow r,v}$ verbunden. In Gleichung (6.8) wurde angenommen, dass die Pumpimpulsdauer kurz gegenüber $\hbar/|E_1 - E_2|$ ist. Wird die durch den Pumpimpuls Superposition von $\psi_{1,2}$ durch einen zweiten (Probe-)Impuls, in einen ionischen Zustand ionisiert, werden Photoelektronen emittiert. Die Intensität dieser Photoelektronen hängt von der zeitabhängigen Phase zwischen den beiden Eigenzuständen ab. Um diese Zeitabhängigkeit auszudrücken wird ein Übergangsdipolmoment des Ionisationsschritts, zwischen dem angeregten elektronischen Zustand $\psi(t, r_e, R)$ und dem ionischen Zustand i^+ , definiert.

$$d_{\psi(t) \rightarrow i^+} = \left\langle \psi_{i^+}(r_e, R) \psi_e(\vec{k}, r_e, R) \left| \hat{d} \right| \psi(t, r_e, R) \right\rangle \quad (6.9)$$

Hierbei bezeichnen $\psi_{f^+}(r_e, R)$ und $\psi_e(\vec{k}, r_e, R)$ die ionische Schwingung-Wellenfunktion und die emittierte Elektronen-Wellenfunktion mit dem Wellenvektor \vec{k} und dem Operator des Dipolmoments \hat{d} . Mit diesem Übergangsdipolmoment kann, im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung und unter Anwendung des Franck-Condon Prinzips, die zeitabhängige Intensität der Photoelektronen analytisch formuliert werden. Hierfür wird des Weiteren ausgenutzt, dass der Franck-Condon-Überlapp zwischen dem Valenzzustand und dem ionischen Zustand sehr klein ist und somit die Ionisation nur aus dem Rydberg Zustand möglich ist. Durch einsetzen von (6.3) und (6.8) in (6.9) folgt

$$I(t) \propto \left| d_{\psi(t) \rightarrow i^+} \right|^2 \propto |\langle \psi(t) | \psi_r \rangle|^2 \quad (6.10)$$

$$\propto \left| d_{g \rightarrow 1} \cos \alpha e^{-iE_1 t/\hbar} - d_{g \rightarrow 2} \sin \alpha e^{-iE_2 t/\hbar} \right|^2 \quad (6.11)$$

$$= \left| (\cos \alpha d_{g \rightarrow r} + \sin \alpha d_{g \rightarrow v}) \cos \alpha e^{-iE_1 t/\hbar} + \right. \\ \left. - (-\sin \alpha d_{g \rightarrow r} + \cos \alpha d_{g \rightarrow v}) \sin \alpha e^{-iE_2 t/\hbar} \right|^2 \quad (6.12)$$

$$= d_{g \rightarrow r}^2 + \frac{1}{2} \left(d_{g \rightarrow r}^2 - (d_{g \rightarrow r} \cos 2\alpha + d_{g \rightarrow v} \sin 2\alpha)^2 \right) \times \\ \times \left(\cos \left(\frac{E_1 - E_2}{\hbar} \cdot t \right) - 1 \right). \quad (6.13)$$

Entsprechend Formel (6.10) kann das Photoelektronensignal durch die Superposition einer zeitlichen Oszillation und eines zeitunabhängigen Hintergrundes verstanden werden. Die Oszillationsfrequenz ist hierbei proportional zu dem Energieunterschied der beiden beteiligten Niveaus.

Um einige Grenzfälle von (6.10) diskutieren zu können, kann (6.10) durch Anwen-

dung der Relation

$$\frac{1}{2}(A + B) - \frac{1}{2}(A - B) \cos(\phi) = A \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) + B \cos^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (6.14)$$

zu

$$I(t) \propto (d_{g \rightarrow r} \cos 2\alpha + d_{g \rightarrow v} \sin 2\alpha)^2 \sin^2\left(\frac{E_1 - E_2}{2\hbar} t\right) + d_{g \rightarrow r}^2 \cos^2\left(\frac{E_1 - E_2}{2\hbar} t\right) \quad (6.15)$$

umgeformt werden. Anhand von (6.7) und (6.15) können zwei weitere Folgerungen abgeleitet werden. Sind die beiden adiabatischen und diabatischen Eigenzustände identisch, ergibt sich $\alpha = 0, \frac{\pi}{2}$ womit das beobachtete Photoelektronensignal nicht von der Verzögerung zwischen dem Pump- und Probeimpuls abhängt. Sind hingegen die adiabatischen Zustände (anti-)symmetrische Kombinationen der beiden diabatischen Zustände, $E_r = E_v$, folgt $\alpha = \pm \frac{\pi}{4}$ und eine 100%ige Modulationstiefe.

Für diesen letzten Grenzfall wird ersichtlich, dass das Photoelektronensignal ein Maximum zu den Zeiten $t = \frac{2\hbar N\pi}{E_1 - E_2}$ (N - Ganze Zahl) erreicht, wenn der Pumpimpuls hauptsächlich den Rydberg Zustand anregt $|d_{g \rightarrow v}|^2 \ll |d_{g \rightarrow r}|^2$. In diesem Grenzfall wird folglich ein Maximum bei zeitlichem Überlapp von Pump- und Probeimpuls erwartet. Im Gegensatz dazu wird für den Fall $|d_{g \rightarrow r}|^2 \ll |d_{g \rightarrow v}|^2$ (der Pumpimpuls regt den Valenzzustand an) ein Minimum bei zeitlichem Überlapp erwartet. Allgemein werden hier die Maxima zu Zeiten $t = \frac{\hbar(2N+1)\pi}{E_1 - E_2}$ beobachtet.

6.3.2. O1 – Valenz-Rydberg-Oszillation

Wie in Kapitel 6.2 diskutiert, wird O1 bei kinetischen Energien von 0,69 eV beobachtet. Aus der Photonenenergie der Probeimpulse (1,55 eV) und den Ionisationspotential $IP = 9,264$ eV folgt, dass die angeregten Zustände 8,4 eV über dem Grundzustand von NO liegen. Die stärkste Absorptionslinie für diesen Energiebereich gehört zu dem Übergang $X^2\Pi \rightarrow B'^2\Delta(v = 7)$ [96]. Der VUV Pumpimpuls wird folglich den Valenzzustand $B'^2\Delta(v = 7)$ besetzen. Da dieser jedoch einen sehr schlechten Franck-Condon Überlapp mit dem ionischen Zustand $X^1\Sigma^+(v = 0)$ hat, was eine direkte Ionisation sehr unwahrscheinlich macht, findet die Ionisation vermutlich über einen benachbarten Rydberg-Zustand statt, welcher mit dem Valenzzustand koppelt. Der elektronische Charakter des hierdurch entstandenen adiabatischen Zustands oszilliert zwischen dem Rydbergcharakter und Valenzcharakter weshalb die Kopplung als Intensitätsmodulation des Photoelektronensignals beobachtet werden kann. Auf Grund der Auswahlregel $\Delta v = 0$ für die Ionisation eines Rydberg-Zustandes kommt hierfür nur der $4d\delta N^2\Delta(v = 0)$ Zustand infrage [97, 92]. Die Annahme, dass die Ursache der Oszillation in der Kopplung von $4d\delta N^2\Delta(v = 0)$ und $B'^2\Delta(v = 7)$ liegt, wird durch die berechneten Übergangsdipolmomente zwischen dem Grundzustand und den beiden elektronischen Zuständen unterstützt. Ab-initio Rechnungen ergeben für deren Verhältnis $|d_{X \rightarrow B'^2\Delta(v=7)}|^2 / |d_{X \rightarrow N^2\Delta(v=0)}|^2$ ein Wert von 9,6 [90]. Demzufolge wird der Valenzzustand durch den Pumpimpuls sehr viel stärker besetzt. Nach Formel (6.10) wird somit zum Zeitpunkt $t = 0$ ein Minimum des Photoelektronensignals erwartet.

Das erste Maximum sollte eine halbe Oszillationsperiode später gemessen werden, wenn der Charakter des gekoppelten Zustandes dem des Rydberg-Zustandes entspricht. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.3 deutlich zu erkennen.

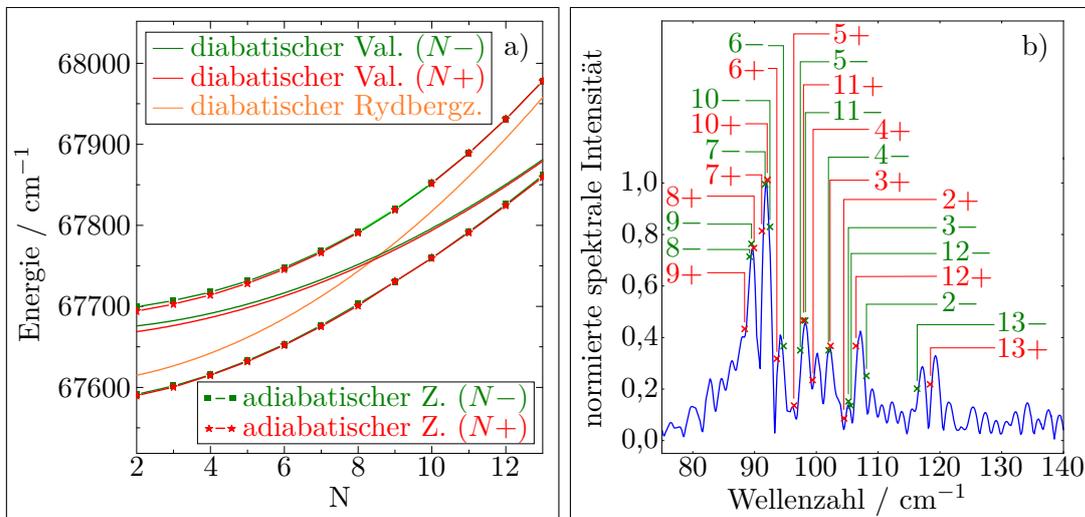


Abbildung 6.7.: a) Aus [98, 99] bekannte Positionen der wechselwirkenden adiabatischen $4d\delta N^2\Delta(v=0)$ und $B'^2\Delta(v=7)$ Zustände, unter Beachtung der Spin-Bahn-Aufspaltung. $N\pm$ bezeichnen die Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J mit positiven bzw. negativen Spin. Es gibt $J = N \pm 1/2$, wobei N die Bahndrehimpulsquantenzahl ist. Die diabatischen Kurven wurden mit Hilfe der Fitparameter aus [97, 98] berechnet. b) Fourier-Transformation des um $O1$ ($0,55 \text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 0,78 \text{ eV}$) integrierten zeitabhängigen Ionisationssignals bei einer Pump-Wellenlänge von 151 nm und Pump-Probe-Verzögerungen zwischen 0,4 ps und 20,1 ps. Die mit $N\pm$ markierten Positionen kennzeichnen die erwarteten Frequenzen der Duplettstruktur [90].

Zur weiteren Analyse wurden die Fourier-Transformierten des zeitabhängigen Ionisationssignals errechnet. Abbildung 6.7b) zeigt solch ein Fourier-Spektrum für kinetische Energien um $O1$ bei der Verwendung von 151 nm-Pumpimpulsen. Um die Auflösung des Fourier-Spektrums zu erhöhen, wurden die PES bis zu Pump-Probeverzögerungen von 20 ps aufgenommen. Das Spektrum weist eine Vielzahl von Oszillationsfrequenzen auf. Entsprechend Formel (6.15) ergeben sich diese aus der Aufspaltung der gekoppelten Rydberg- und Valenzzustände, auf Grund der möglichen Rotations- und Spinquantenzahlen. Diese Aufspaltung ist durch die Messung des Emissionsspektrums von NO hinreichend genau bekannt und in Abbildung 6.7a) dargestellt [98, 99]. Um die einzelnen Maxima des Fourier-Spektrums entsprechend zuzuordnen, muss zunächst geprüft werden, ob eine Spin-Bahn-Kopplung entsprechend des Hund'schen Falles (a) oder (b) vorliegt. Im Hund'schen Fall (a) nimmt man an, dass eine starke Kopplung des Spin an die internukleare Achse vorliegt. Dies ermöglicht es die Elektronen-Drehimpulsquantenzahl Ω einzuführen, welche sich aus dem Betrag der Projektionen des Bahndrehimpulsvektors auf die Molekülachse Λ und des Spins auf die Molekülachse Σ ergibt. Währenddessen nimmt man im Hund'schen Fall (b) an, dass keine Kopplung des Spins an die

internukleare Achse vorliegt. Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J ergibt sich hierbei aus der Bahndrehimpulsquantenzahl N und der Spinquantenzahl S [81]. Ein Kriterium ob der Hund'sche Fall (a) oder (b) vorliegt ist das Verhältnis der Produkte von Rotationskonstante B und Gesamtdrehimpuls J , sowie Spin-Bahn-Kopplungskonstante A und der Projektion des Bahndrehimpulsvektors auf die Molekülachse Λ entsprechend Gleichung (6.16).

$$2 \cdot B \cdot J \begin{cases} \ll A \cdot \Lambda & : \text{Fall a} \\ \gg A \cdot \Lambda & : \text{Fall b} \end{cases} \quad (6.16)$$

Für \ll kann die Kopplung durch den Hund'schen Fall (a), für \gg kann die Kopplung durch den Fall (b) genähert werden. Für den diabatischen $N^2\Delta(v=0)$ Rydberg-Zustand wird eine vernachlässigbare kleine Kopplungskonstante A in der Literatur gefunden. Da für den diabatischen Valenzzustand $B'^2\Delta(v=7)$ ebenfalls ein kleiner Wert von $A \approx -3.9 \text{ cm}^{-1}$ gilt, liegt eine Spin-Bahn-Kopplung entsprechend des Hund'schen Falles (b) vor [97, 98]. Dies bedeutet, dass jede Rotationslinie in zwei benachbarte Spinkomponenten aufspaltet. Wobei sich die Gesamtdrehimpulsquantenzahl aus der Bahndrehimpulsquantenzahl N und der Spinquantenzahl $S = \pm 1/2$ entsprechend $J = N + S$ ergibt und im Folgenden mit $N+$ und $N-$ bezeichnet wird. Die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Aufspaltung von der Bahndrehimpulsquantenzahl wurde mit Hilfe der Hill-Van Vleck Formel berechnet [100]. Diese Rechnungen zeigen, dass mit steigender Rotation die Spin-Bahn-Aufspaltung abnimmt. Wird der Einfluss der Kopplung zwischen dem Rydberg- und Valenzzustand beachtet, so wird deutlich, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzzustandes die Energieniveaus der beiden diabatischen Zustände beeinflusst. Folglich gibt es für jede Bahndrehimpulsquantenzahl N vier mögliche Übergänge, zwischen den beiden Spin-Bahn-Komponenten ($N\pm$) der jeweiligen elektronischen Zustände. Auf Grund der Auswahlregeln möglicher Übergänge wird jedoch nur eine Spin-Duplettstruktur für jede Bahndrehimpulsquantenzahl erwartet, da für eine Rydberg-Valenz-Wechselwirkung die beiden Auswahlregeln $N+ \leftrightarrow N+$ und $N- \leftrightarrow N-$ gelten. Die stärksten Komponenten werden hierbei im Bereich der Resonanz erwartet (Überschneidung der diabatischen Potentiale / geringster Abstand der diabatischen Potentiale). Abbildung 6.7a) zeigt, dass dieser bei $N = 8 - 9$ liegt, wobei die erwartete Oszillationsfrequenz $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Entsprechend der Gleichung (6.7) folgt bei solch einer Resonanz ($E_r = E_v$) $\alpha \sim \pi/4$. Womit entsprechend Gleichung (6.15) eine maximale Modulation folgt. Vergleicht man diese Überlegungen mit dem errechneten Fourier-Spektrum in Abbildung 6.7b), so findet man übereinstimmend die stärkste Oszillationsfrequenz bei etwa 90 cm^{-1} . Auf Grund der begrenzten Auflösung der Messung konnten nicht alle Spindupletts aufgelöst werden. Nichtsdestotrotz konnten die errechneten Frequenzen für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl (2 – 13) den verschiedenen Maxima im Fourier-Spektrum zugeordnet werden.

Da die Ionisation aus dem gekoppelten Rydberg-Valenzzustand nur aus der Projektion der diabatischen Zustände auf den diabatischen Rydbergzustand möglich ist, wird eine Winkelverteilung der Photoelektronen erwartet die der der Ionisation des $4d\delta N^2\Delta(v=0)$ Zustandes entspricht. Folglich sollte der gemessene β_2 -Parameter von der Pump-Probeverzögerung unabhängig sein, was auch durch das Experiment veri-

fiziert werden konnte. Der durch numerische Berechnungen vorhergesagte Wert von $\beta_2 = 0,88$ [90] stimmt hierbei mit dem gemessenen Wert von $0,95 \pm 0,1$ (Tabelle 6.1) gut überein.

6.3.3. O3 – Valenz-Rydberg-Oszillation

Die Ursache der Oszillation im Photoelektronensignal bei kinetischen Energien von 0,27 eV (O3) entspricht der von O1. Wiederum koppelt ein Rydberg-Zustand mit einem Valenzzustand, genauer gesagt koppelt der $4p\pi K^2\Pi(v = 1)$ Rydberg-Zustand mit dem $B^2\Pi(v = 25)$ Valenzzustand. Energetisch können diese Zustände nur durch Pumpwellenlängen ≥ 148 nm erreicht werden, weshalb O3 in Abbildung 6.3a) nicht beobachtet werden kann. Analog zu O1 ist die Ionisation aus dem Valenzzustand, hier $B^2\Pi(v = 25)$, in den finalen $X^1\Sigma^+(v = 1)$ Zustand sehr unwahrscheinlich. Dies begründet sich in dem kleinen Franck-Condon Überlapp zwischen dem hohen Vibrationsniveau des elektronischen Zustandes und dem kleinen Vibrationsniveau des ionischen Zustand. Die Ionisation erfolgt somit wiederum nur zu Zeiten in denen der durch den Pumpimpuls angeregte Zustand rydbergartig ist was zu der beobachteten Intensitätsmodulation des Photoelektronensignals führt. Im Gegensatz zu O1, wird bei zeitlichen Überlapp von Pump- und Probeimpuls ein Maximum des Signals beobachtet, siehe Abbildung 6.3. Dies spricht dafür, dass bei Anregung der angeregte Zustand primär rydbergartig ist. Um dies zu überprüfen, wurde wiederum das Verhältnis der Übergangsdipolmomente vom Grundzustand in die beiden elektronischen Zustände berechnet [90]. Hierbei ergibt sich ein Wert von $|d_{X \rightarrow K^2\Pi(v=1)}|^2 / |d_{X \rightarrow B^2\Pi(v=25)}|^2 = 28,7$ welcher die Vermutung bestätigt, dass durch den Pumpimpuls der Rydberg-Zustand sehr viel stärker besetzt wird und somit, wie beobachtet, ein Maximum der Photoelektronen am Zeitnullpunkt erwartet werden muss.

Während für O1 nach Gleichung (6.16) die Spin-Bahn-Kopplung durch den Hund'schen Fall (b) genähert werden konnte, folgt für O3, mit den Kopplungskonstanten -3 cm^{-1} für den ungestörten Rydberg-Zustand $4p\pi K^2\Pi(v = 1)$ sowie $69,0 \text{ cm}^{-1}$ für den ungestörten Valenzzustand $B^2\Pi(v = 25)$, eine Kopplung entsprechend des Hund'schen Falles (a) [101]. In diesem Fall folgt aus dem Spin $\pm 1/2$ für die totale Elektronen-Drehimpulsquantenzahl $\Omega = \Lambda + \Sigma$ die möglichen Elektronen-Drehimpulsquantenzahlen $\Omega = 1/2$ und $\Omega = 3/2$. Da mit steigendem J die Spin-Bahn-Kopplung abnimmt und sich dem Hund'schen Fall (b) nähert, sinkt die Spin-Bahn-Aufspaltung mit steigendem Gesamtdrehimpuls. Um die Energien der beiden Spinkomponenten der beiden elektronischen Niveaus zu berechnen, müssen die Eigenwerte der 4x4 Matrix (6.17) für die halbzahligen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen berechnet werden.

$$\begin{pmatrix} E_r^{(-)} & E_r^{(\text{rot})} & H_{r-v}^{(\text{vib})} & 0 \\ E_r^{(\text{rot})} & E_r^{(+)} & 0 & H_{r-v}^{(\text{vib})} \\ H_{r-v}^{(\text{vib})} & 0 & E_v^{(-)} & E_v^{(\text{rot})} \\ 0 & H_{r-v}^{(\text{vib})} & E_v^{(\text{rot})} & E_v^{(+)} \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Hierbei wurden die Abkürzungen $E_{r,v}^{(-)} = E_{r,v}^{(0)} - \frac{1}{2}A_{r,v} + B_{r,v}(J + \frac{1}{2})^2$, $E_{r,v}^{(+)} = E_{r,v}^{(0)} +$

$\frac{1}{2}A_{r,v} + B_{r,v}[(J + \frac{1}{2})^2 - 2]$ und $E_{r,v}^{(\text{rot})} = B_{r,v}\sqrt{(J + \frac{1}{2})^2 - 1}$ eingeführt, wobei r und v den Rydberg- und Valenzzustand bezeichnen. $A_{r,v}$ und $B_{r,v}$ bezeichnet wiederum die jeweiligen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und Rotationskonstanten. Um eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur verfügbaren Spektroskopiedaten zu erhalten wurde folgende Werte in Matrix (6.17) verwendet: $E_r^{(0)} = 66\,654\text{ cm}^{-1}$, $E_v^{(0)} = 66\,762\text{ cm}^{-1}$, $B_r = 1,950\text{ cm}^{-1}$, $B_v = 0,749\text{ cm}^{-1}$ und $H_{r-v}^{(\text{vibr})} = 92\text{ cm}^{-1}$. Abbildung 6.8a) zeigt die errechneten Energiewerte für die vier adiabatischen Kurven. Aus der Differenz der jeweiligen Zustandsenergien können analog zu O1 die Oszillationsfrequenzen bestimmt werden. Die hierbei zu beachtenden Auswahlregeln sind $\Delta J = 0$, der Gesamtdrehimpuls in isotropen Medien bleibt erhalten, und $\Delta\Omega = 0$. Abbildung 6.8b) zeigt, dass die so ermittelten Frequenzen gut mit den Maxima des gemessenen Fourier-Spektrum übereinstimmen. Dieses Spektrum wurde wiederum durch eine Fourier-Transformation des um O3 integrierten zeitabhängigen Photoelektronensignals errechnet. Auf Grund der sehr großen Spin-Bahn-Aufspaltung, siehe Abbildung 6.8a) sind die Beiträge mit unterschiedlichem Spin diesmal deutlich voneinander getrennt, wobei die Beiträge mit $\Omega = 1/2$ bei kleinen Frequenzen und die Beiträge mit $\Omega = 3/2$ bei hohen Frequenzen auftreten.

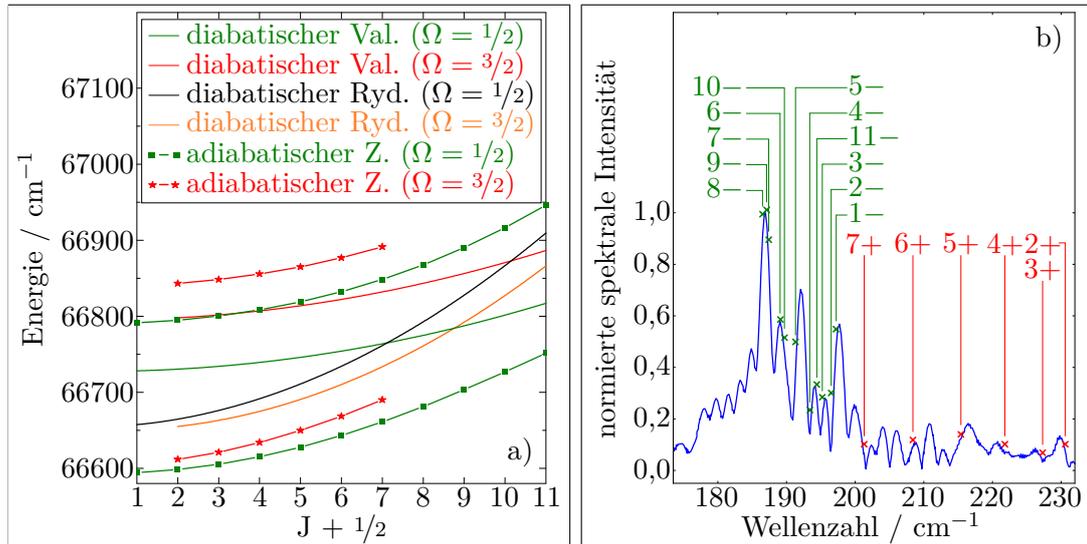


Abbildung 6.8.: a) Mit Hilfe von Matrix (6.17) errechnete Position der wechselwirkenden $4p\pi K^2\Pi(v = 1)$ und $B^2\Pi(v = 25)$ Zustände unter Beachtung der Spin-Bahn-Aufspaltung. Entsprechend des Hund'schen Falls (a) können die Quantenzahlen $\Omega = 1/2$ (grün) und $\Omega = 3/2$ auftreten (rot). Die diabatischen Kurven wurden ebenfalls durch Matrix (6.17) berechnet, wobei der Kopplungsterm $H_{r-v}^{(\text{vib})} = 0$ gesetzt wurde. b) 1-dimensionale Fourier-Transformation der um O3 ($0,21\text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 0,34\text{ eV}$) integrierten zeitabhängigen PES ($0,4\text{ ps} \leq \tau \leq 20,1\text{ ps}$) bei Verwendung von 151 nm-Pumpimpulsen. Die markierten Positionen folgen aus Abbildung a), wobei die Nomenklatur $(J + 1/2)^+$ für $\Omega = 3/2$ und $(J + 1/2)^-$ für $\Omega = 1/2$ genutzt wird [90].

Da die Ionisation nahezu vollständig über den Rydberg-Zustand $4p\pi K^2\Pi(v = 1)$ er-

folgt, ist wie auch bei *O1* eine von der Zeit unabhängige Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen erwartet worden. Rechnungen sagen hierbei einen Anisotropieparameter β_2 von 1,24 voraus [90]. Die Messungen, Abbildung 6.4c-d), zeigen jedoch eine deutliche Oszillation des β_2 -Wertes zwischen 0,8 und 1,1 für Photoelektronen mit kinetischen Energien $< 0,3$ eV bei der Anregung durch 149 nm und 151 nm VUV-Impulse. Eine mögliche Erklärung für diese Oszillation kann eine schwache Interferenz zwischen den beiden Ionisationskanälen aus den elektronischen Zuständen in $X^1\Sigma^+(v = 1)$ sein. Wie bereits diskutiert ist die Ionisation aus dem $B^2\Pi(v = 25)$ Valenzzustand auf Grund des geringen Franck-Condon-Überlapps unwahrscheinlich und kann deshalb im PES nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zum PES können jedoch bei der Analyse der Winkelverteilung der Photoelektronen sehr schwache Beiträge identifiziert werden. Würde die Ionisation aus $B^2\Pi(v = 25)$ etwa 1% zum Gesamtsignal beitragen, könnte sie die beobachtete Oszillation des β_2 -Parameter erklären. Um dies zu überprüfen, wurde das Verhältnis der Ionisationswahrscheinlichkeiten von $B^2\Pi(v = 25)$ und $4p\pi K^2\Pi(v = 1)$ in den ionischen Zustand $X^1\Sigma^+(v = 1)$ berechnet. Mit Hilfe der Franck-Condon Konstanten 0,02 (Valenzzustand) und $< 0,05$ (Rydberg-Zustand) errechnet man ein Verhältnis der beiden Ionisationswahrscheinlichkeiten von $> 10^3$. Demzufolge kann die beobachtete Oszillation nicht durch die Interferenz dieser beiden Ionisationskanäle erklärt werden. Als Ursache für die Oszillation des β_2 -Parameters wurde schließlich eine Überlagerung der zeitabhängigen Ionisation des Rydberg-Zustandes mit einem zweiten, schwachen, zeitunabhängigen Ionisationskanal identifiziert, welcher als Hintergrund interpretiert werden kann und zu Zeiten minimaler Ionisation aus dem Rydberg-Zustand im β_2 -Parameter beobachtet wird. Dieser zweite Ionisationskanal wird durch die breiten Spektren der VUV-Pumpimpulse ermöglicht. In Frage kommt die Anregung des vibronischen Zustands $3d\delta F(v = 2)$ (8,27 eV \approx 150 nm) [96]. Da die Photonenenergie des Probeimpuls (1,55 eV) nicht ausreicht, um aus diesem Zustand in den ionischen $X^1\Sigma^+(v = 2)$ Zustand zu ionisieren, werden im Probeschritt Rydberg-Zustände oberhalb des Ionisationspotentials angeregt. Zerfallen diese durch Schwingungs-Autoionisation ($v = 2 \rightarrow v = 1$), werden Photoelektronen mit kinetischen Energien von 0,27 eV emittiert, welche somit Beiträge zum beobachteten β_2 -Parameter von *O3* liefern. Für die Ionisation des $3d\delta F(v = 2)$ Zustandes wird ein β_2 -Parameter von 0,8 erwartet [90], welche gut mit den Minima in Abbildung 6.4c-d) übereinstimmen.

6.3.4. *O2* – Rydberg-Rydberg-Schwebung

Die letzte zu diskutierende Oszillation, *O2*, wurde im PES bei kinetischen Energien von 0,63 eV und Pumpwellenlängen von 149 nm und 151 nm gemessen. Wie auch bei den beiden vorherigen Oszillationen wurde eine Fourier-Transformation der um *O2* integrierten zeitaufgelösten PES errechnet. Abbildung 6.9 (rote Kurve, $\lambda_p = 149$ nm) zeigt, dass das Photoelektronensignal mit einer Frequenz von 160 cm^{-1} oszilliert. Im Gegensatz zu den beiden anderen beobachteten Oszillationen besteht das Fourier-Spektrum von *O2* aus einer einzelnen Frequenzkomponente. Das Fehlen einer Rotationsaufspaltung deutet darauf hin, dass die Ursache von *O2* eine Schwebung zwischen den Photo-

elektronen zweier Rydberg-Zustände ähnlichen Atomkernabstandes ist. Diese beiden Zustände müssen sowohl einen Energieabstand entsprechend der Oszillationsfrequenz haben als auch 8,34 eV oberhalb des Grundzustandes von NO liegen. Anhand dieser Bedingungen konnte genau ein Paar Rydberg-Zustände gefunden werden, welche eine Schwebung entsprechend O2 erzeugen können. Dieses besteht aus den Zuständen $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$ (67135 cm^{-1}) und $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1)$ (66972 cm^{-1}), wobei der Energieunterschied 163 cm^{-1} und die Differenz der Rotationskonstanten $\Delta B = 0,025\text{ cm}^{-1}$ beträgt [102]. Auf Grund des kleinen ΔB erzeugen die verschiedenen Rotationsniveaus annähernd gleiche Schwebungsfrequenzen welche experimentell nicht aufgelöst werden konnten. Aus der Integration über alle möglichen Rotationsquantenzahlen folgt somit eine einzelne verbreiterte, relativ zu 163 cm^{-1} um $1-3\text{ cm}^{-1}$ rot-verschobene Frequenzkomponente.

Eine weitere, bis jetzt nicht beachtete Bedingung ist, dass beide Rydberg-Zustände identische Schwingungsquantenzahlen aufweisen müssen, um im PES interferieren zu können. Die Zustände $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$ und $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1)$ erfüllen diese Bedingung nicht. Auf Grund der Auswahlregel der 1-Photonenionisation ($\Delta v = 0$) wird der $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$ Zustand vorzugsweise in den ionischen Zustand $X^1\Sigma^+(v=0)$ ionisiert, wobei Photoelektronen mit kinetischen Energien von 0,63 eV emittiert werden. Diese können nicht mit den Photoelektronen der Ionisation des $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1)$ in den Zustand $X^1\Sigma^+(v=1)$ interferieren, welche kinetischen Energien von 0,33 eV aufweisen. Dass der Übergang $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v=1)$ im Experiment stattfindet, ist in Abbildung 6.4c-d) an Hand des zeitunabhängigen Beitrag des β_2 -Parameters bei 0,33 eV zu erkennen. Der gemessene β_2 -Parameter von $\sim 1,2$ stimmt hierbei gut mit dem für diesen Übergang berechneten Parameter $\beta_2 = 1,34$ überein [90]. Im PES, Abbildung 6.3, kann der Übergang nicht beobachtet werden, da er von O3 überlagert wird. Unabhängig von den obigen Überlegungen wird die Schwebung zwischen den beiden Rydberg-Zuständen experimentell bei kinetischen Energien von 0,63 eV beobachtet. Hieraus folgt, dass ein Teil des $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1)$ Zustandes in den $X^1\Sigma^+(v=0)$ ionisiert wird. Um zu überprüfen ob eine Interferenz zwischen den beiden Ionisationskanälen $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0)$ und $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0)$ durch eine 1-Photonenionisation die Ursache von O2 sein kann, wurde die Franck-Condon-Faktor für den Übergang des M-Zustandes in den ionischen Grundzustand berechnet. Unter der Annahme der Born-Oppenheimer Näherung ergibt sich ein Wert von 10^{-4} , womit dieser Prozess als Ursache für O2 auszuschließen ist. Im Folgenden werden zwei mögliche Erklärungen erörtert, welche die beobachtete Schwebung erklären können. Experimentell konnte keine der beiden Erklärungen abschließend ausgeschlossen werden. Es ist des Weiteren möglich, das sich beide Prozesse überlagern.

Ähnlich zu den Kopplungen der Rydberg- und Valenzzustände von O1 und O3 können beide Rydberg-Zustände schwach nicht-adiabatisch gekoppelt sein. Für die Kopplung der beiden elektronischen Zustände errechnet man eine nicht-adiabatische Kopplungskonstante von $\hat{\Lambda}_{M\leftrightarrow S} \approx 8 \cdot 10^{-6} \frac{\partial}{\partial R}$ (in atomaren Einheiten) [90]. Aus erster Ordnung Störungsrechnung folgt hieraus, dass der vibronische S($v=0$) Zustand einen 0,9%-igen Charakter des M($v=1$) Zustandes aufweist. Analog ist dem M($v=1$) Zustand ein kleiner Anteil des S($v=0$) Zustandes beigemischt. O2 kann folglich als

Interferenz zwischen den Projektionen der beiden adiabatischen Zustände auf den diabatischen $S(v=0)$ Zustand verstanden werden. Als maximale Modulationstiefe wird ein Wert von 0,19 berechnet. Aus Symmetriegründen wird ebenfalls eine Oszillation des bereits erwähnten Photoelektronensignals bei kinetischen Energien von 0,33 eV erwartet. Um dies zu prüfen, wurde zusätzlich zum Fourier-Spektrum von O_2 das Fourier-Spektrum der Photoelektronen mit kinetischen Energien von $(0,33 \pm 0,03)$ eV in Abbildung 6.9 gezeichnet (blaue Kurve). Dieses weist ebenfalls eine Frequenzkomponente um 160 cm^{-1} und unterstützt somit die vorgeschlagene nicht-adiabatische Mischung der beiden Rydberg-Zustände. Im Fall solch einer Kopplung müssen die beiden Oszillationen um π phasenverschoben sein. Auch diese Folgerung konnte experimentell nachgewiesen werden. Hierzu wurden zusätzlich die Phasen der beiden Fourier-Transformationen in Abbildung 6.9 dargestellt, welche einen Unterschied von etwa π

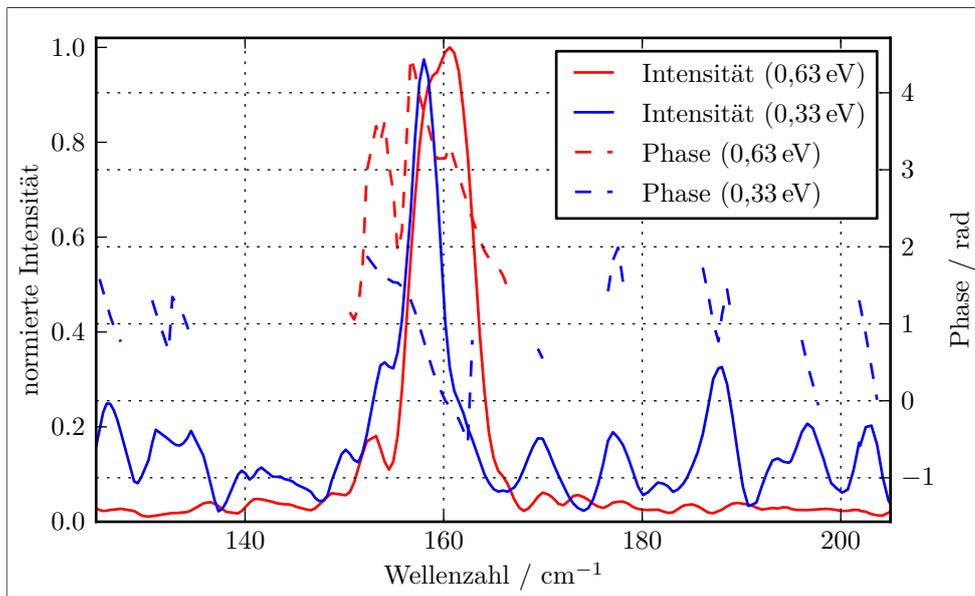


Abbildung 6.9.: Intensität und Phase der Fourier-Transformation der zeitaufgelösten PES für Pump-Probeimpuls-Verzögerungen bis zu 10 ps und einer Pumpwellenlänge von 149 nm. Die roten Kurven wurden durch Integration um kinetische Energien von 0,63 eV, die blauen Kurven durch Integration um 0,33 eV errechnet. Die jeweiligen Phasen sind nur für Wellenzahlen mit hinreichend großer Intensität der Fourier-Transformation dargestellt [90].

um 160 cm^{-1} aufweisen. Da die errechnete maximale Modulationstiefe von 0,19 geringer als die gemessene Modulationstiefe ist (Vergleich Abbildung 6.3), muss ein weiterer Prozess das Signal von O_2 beeinflusst haben.

Dieser zweite vorgeschlagene Prozess beruht auf einer Mehrphotonenionisation. Die Intensität der im Experiment genutzten Probeimpulse betrug etwa $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ und war somit hoch genug, um solch einen Prozess im Probeschritt zu ermöglichen. Hierbei wird der $S(v=0)$ Zustand in einem 1-Photonenprozess und der $M(v=1)$ Zustand in einem 3-Photonenprozess in den ionischen Grundzustand ionisiert. Der 3-

Photonenprozess setzt sich dabei aus einem V- oder Λ -Übergang $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1) \rightarrow 5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$ und der anschließenden Ionisation $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0)$ zusammen. Dabei sind für den Übergang nach $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$ zwei Pfade möglich. Entweder löst das „erste“ Photon einen reinen Schwingungsübergang aus ($\Delta v = \pm 1$; $\Delta l = 0$) und das „zweite“ Photon einen reinen elektronischen Übergang ($\Delta v = 0$; $\Delta l = \pm 1$) oder der Schwingungsübergang folgt dem elektronischen Übergang. Mit Hilfe der Störungstheorie wurde die Modulationstiefe der Interferenz zwischen dem direkten Ionisationspfad, über $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$, und dem 3-Photonenionisationspfad, über $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1)$ und $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$, berechnet. Hierbei ergibt eine Pumpimpulsintensität von $5 \cdot 10^{11} \text{W/cm}^2$ eine Modulationstiefe von 0,26, welche somit die gemessene Oszillation erklären könnte.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neue Ultrakurzpulsquellen im VUV-Spektralbereich entwickelt und damit die Lücke zwischen dem XUV- und UV-Bereich geschlossen. Hierdurch werden nun erstmals auch zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen von hochangeregten Zuständen möglich.

In einem ersten Schritt wurde hierfür die Möglichkeit der SHG in einem nichtlinearen Kristall untersucht. Im Vergleich zu Gasen verspricht die Frequenzkonversion in Festkörpern hohe Umwandlungsraten. Jedoch ist die effiziente Erzeugung von VUV-Impulsen in praktisch allen kommerziell verfügbaren Kristallen auf Grund ihrer Transmissionsbereiche oder ihrer geringen Doppelbrechung, und der damit fehlenden Möglichkeit der Phasenanpassung, unmöglich. Die kürzlich beobachtete Ausbildung von Domänen mit zufälliger Dicke und alternierenden Vorzeichen der effektiven Nichtlinearität in Strontiumtetraborat ermöglicht es, die SHG über einen weiten Spektralbereich phasenzupassen. In dieser Dissertation wurde erstmals die zufällige Quasi-Phasenanpassung genutzt, um durch SHG effizient Impulse im VUV-Spektralbereich zu erzeugen. Die hierbei erzielte kürzeste Mittenwellenlänge von 121 nm wurde bisher in keinem anderen nichtlinearen Kristall durch einen SHG-Prozess erzeugt. Für die Berechnung optimaler Kristall- und Domänendicken sowie die Abschätzung der Gruppengeschwindigkeitsverzögerung und Gruppengeschwindigkeitsdispersion im VUV-Spektralbereich ist die Kenntnis des Brechungsindex nötig. Da dieser für Strontiumtetraborat bisher unbekannt war, wurde eine Methode entwickelt, die es trotz hoher Phasen- und Gruppengeschwindigkeitsfehlanspassung ermöglicht, den Brechungsindex im VUV zu bestimmen und neue Sellmeier Koeffizienten zu berechnen. Sollte es in Zukunft gelingen, die Ausbildung der einzelnen Domänen gezielt zu beeinflussen, können durch die Kenntnis des Brechungsindex Kristalle gefertigt werden, welche eine Quasi-Phasenanpassung im VUV und damit höhere Umwandlungsraten des SHG Prozesses ermöglichen.

Auf Grund der hohen Dispersion von Festkörpern im VUV-Spektralbereich ist die Erzeugung von Impulsen mit Impulsdauern von wenigen zehn fs in nichtlinearen Kristallen nahezu unmöglich. Daher wurden verschiedene Edelgase als nichtlineare Medien genutzt, um zwei weitere VUV-Impulsquellen zu realisieren. Die erste Quelle basiert auf einer Vierwellenmischung und stellt eine Abwandlung einer existierenden 160 nm-Impulsquelle dar. Durch Implementierung eines OPAs in den FWM-Aufbau konnten zum einen neue VUV-Wellenlängen zwischen 147 nm und 151 nm erschlossen und zum anderen die stufenlose Wellenlängenabstimmbarkeit der VUV-Impulse ermöglicht werden. Mit Impulsdauern von weniger als 45 fs und Impulsenergien von bis zu 90 nJ ist diese Quelle äußerst attraktiv für zeitaufgelöste Spektroskopie in Flüssig- und Gasphase.

Mit Hilfe der THG von 400 nm Impulsen wurden Impulse erzeugt, deren Wellenlänge mit 133 nm sehr tief im VUV-Spektralbereich liegt. Mit Impulsenergien von knapp $1 \mu\text{J}$ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz und Impulsdauern von lediglich 55 fs stellt sie die derzeit intensivste VUV-Quelle für solch kurzweilige Impulse dar. Interessanterweise ist das Strahlprofil dieser VUV-Impulse ringförmig. Daraus wurde abgeleitet, dass der Erzeugung der TH ein Sechswellenmischprozess zu Grunde liegt. Durch ein einfaches Modell der Sechswellenmischung konnte sowohl das VUV-Strahlprofil qualitativ beschrieben als auch der Zusammenhang zwischen dem Gasdruck, den Fokussierungsbedingungen und der VUV-Ausbeute erklärt werden. Die gemessene Breite der VUV-Spektren deutet darauf hin, dass durch verhältnismäßig einfache experimentelle Maßnahmen eine drastische Reduzierung der VUV-Impulsdauer möglich ist.

Abschließend wurden ultrakurze, abstimmbare VUV-Impulse verwendet, um mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie nicht-adiabatische Kopplungen zwischen hoch angeregten Zuständen im Stickstoffmonoxid zu untersuchen. Hierbei wurden drei verschiedene Photoelektronensignale beobachtet, die zeitliche Oszillationen zeigen. Zwei dieser Oszillationen konnten durch nicht-adiabatische Kopplungen eines Rydberg- und eines Valenzzustand erklärt werden. Hierbei koppelt der $4d\delta N^2\Delta(v=0)$ Rydberg- mit dem $B'^2\Delta(v=7)$ Valenzzustand sowie der $4p\pi K^2\Pi(v=1)$ Rydberg- mit dem $B^2\Pi(v=25)$ Valenzzustand. Die dritte Oszillation konnte durch die Kopplung der beiden Rydberg-Zustände $5s\sigma S^2\Sigma^+(v=0)$ und $4p\sigma M^2\Sigma^+(v=1)$ erklärt werden. Dies ist das erste Mal, dass diese Kopplungen im Zeitraum beobachtet werden konnten.

A. Herleitung der Suszeptibilität fünfter Ordnung für einen Frequenzverdreifungsprozess

Die Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität an Hand der Lage der Energieniveaus des entsprechenden optischen Mediums kann mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erfolgen. Die folgenden Ausführungen sind eng an das Buch „Nonlinear Optics“ von Robert. W. Boyd angelehnt[23]. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung (A.1) für ein, durch das elektromagnetische Feld des Lichts, gestörtes freies Atom, kann ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsamplituden N-ter Ordnung gefunden werden (A.2), mit denen anschließend die nichtlineare Suszeptibilität N-ter Ordnung $P^{(n)}$ bestimmt werden kann.

Die Störung des freien Atoms $\hat{V}(t) = -\hat{\mu}\vec{E}(t)$ wird hierbei durch das elektrische Feld und den elektrische Dipoloperator beschrieben. Des weiteren wird angenommen, dass sich das elektrische Feld als Fourierreihe und die Lösung des Systems $\psi(\vec{r},t)$ als Potenzreihe der Form $\psi = \psi^0 + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots$ darstellen lässt. Hieraus lassen sich die Wahrscheinlichkeitsamplituden $a_m^{(N)}$ ableiten, welche die Wahrscheinlichkeit beschreiben, dass sich das System, bei einer Störung N-ter Ordnung zum Zeitpunkt t im Eigenzustand m befindet.

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r},t) = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))\psi(\vec{r},t) = \hat{H}_0\psi(\vec{r},t) - \hat{\mu}\vec{E}(t)\psi(\vec{r},t) \quad (\text{A.1})$$

$$a_m^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t V_{ml}(t') a_l^{(N-1)}(t') e^{i\omega_{ml}t'} dt' \quad (\text{A.2})$$

Aus Gleichung (A.2) wird ersichtlich, dass die N-ten Ordnungen durch die bereits bestimmten (N-1)-ten Ordnungen der Wahrscheinlichkeitsamplituden berechnet werden. Ausgehend von der Annahme, dass sich das ungestörte System im Grundzustand g befindet, kann für die Amplitude nullter Ordnung $a_m^{(0)} = \delta_{lg}$ angenommen werden. Des weiteren wird die Abkürzung $\omega_{ml} \equiv \omega_m - \omega_l$ eingeführt.

Im folgenden werden die Wahrscheinlichkeitsamplituden $a^{(1)}$ bis $a^{(5)}$ iterativ aus

Formel (A.2) für die beiden THG Prozesse entsprechend Abbildung A.1 bestimmt.

$$\begin{aligned} a_m^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t (-\mu_{ml}) \sum_p E(\omega_p) e^{-i\omega_p t'} \delta_{lg} e^{i\omega_m t'} dt' \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\mu_{mg} E(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} a_n^{(2)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^t (-\mu_{nm}) \sum_{pq} E(\omega_q) e^{-i\omega_q t'} \frac{1}{\hbar} \frac{\mu_{mg} E(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t'} e^{i\omega_{nm} t'} dt' \\ &= \sum_m \frac{-\mu_{nm} \mu_{mg}}{i\hbar^2} \int_{-\infty}^t \sum_{pq} \frac{E(\omega_q) E(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_m - \omega_g + \omega_n - \omega_m - \omega_p - \omega_q)t'} dt' \\ &= \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg}}{\hbar^2} \sum_{pq} \frac{E(\omega_p) E(\omega_q) e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t}}{(\omega_{mg} - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} a_v^{(3)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_{-\infty}^t (-\mu_{vn}) \sum_{rm} E(\omega_r) e^{-i\omega_r t'} \frac{\mu_{nm} \mu_{mg}}{\hbar^2} \times \\ &\quad \times \sum_{pq} \frac{E(\omega_p) E(\omega_q) e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t}}{(\omega_{mg} - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)} e^{i\omega_{vn} t'} dt' \\ &= \sum_{mn} \frac{\mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{\hbar^3} \sum_{pqr} \frac{E(\omega_p) E(\omega_q) E(\omega_r) e^{i(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)t}}{(\omega_{mg} - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} a_{n'}^{(4)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_v \int_{-\infty}^t (-\mu_{n'v}) \sum_s E(\omega_s)^* e^{-i(-\omega_s)t'} a_v^{(3)}(t') e^{i\omega_{n'v} t'} dt' \\ &= \sum_{mnv} \frac{\mu_{n'v} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{\hbar^4} \sum_{pqrs} \times \frac{E(\omega_p) E(\omega_q) E(\omega_r) E^*(\omega_s)}{(\omega_{mg} - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)} \times \\ &\quad \times \frac{e^{i(\omega_{n'g} - \omega_p - \omega_q - \omega_r + \omega_s)t}}{(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\omega_{n'g} - \omega_p - \omega_q - \omega_r + \omega_s)} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} a_{v'}^{(5)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{n'} \int_{-\infty}^t (-\mu_{v'n'}) \sum_t E^*(\omega_t) e^{-i\omega_t t'} a_{n'}^{(4)}(t') e^{i\omega_{v'n'} t'} dt' \\ &= \sum_{mnvn'} \frac{\mu_{v'n'} \mu_{n'v} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg}}{\hbar^5} \sum_{pqrst} \frac{E(\omega_p) E(\omega_q) E(\omega_r) E^*(\omega_s) E(\omega_t)}{(\omega_{mg} - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)} \times \\ &\quad \times \frac{e^{i(\omega_{v'g} - \omega_p - \omega_q - \omega_r + \omega_s - \omega_t)t}}{(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\omega_{n'g} - \omega_p - \omega_q - \omega_r + \omega_s)} \times \\ &\quad \times \frac{1}{(\omega_{v'g} - \omega_p - \omega_q - \omega_r + \omega_s - \omega_t)} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Da in einem THG Prozess lediglich die Eingangsfrequenzen $\pm\omega_0$ auftreten, können die Summen über $\omega_{p,q,r,s,t}$ aufgelöst werden. Des Weiteren werden nur Beiträge beachtet, die zu einer Emission von Licht mit der Frequenz $3\omega_0$ beitragen. Hiermit lassen sich

(A.5) und (A.7) zu

$$a_v^{(3)}(t) = \frac{\mu_{vn}\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^3} \sum_{mn} \left(\frac{E(\omega_0)^3 e^{i(\omega_{vg}-3\omega_0)t}}{(\omega_{mg}-\omega_0)(\omega_{ng}-2\omega_0)(\omega_{vg}-3\omega_0)} + \frac{E^*(\omega_0)^3 e^{i(\omega_{vg}+3\omega_0)t}}{(\omega_{mg}^*+\omega_0)(\omega_{ng}^*+2\omega_0)(\omega_{vg}^*+3\omega_0)} \right) \quad (\text{A.8})$$

$$a_{v'}^{(5)}(t) = \frac{\mu_{v'n'}\mu_{n'v}\mu_{vn}\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^5} \sum_{mnv'n'} \left(E(\omega_0)^4 E^*(\omega_0) e^{i(\omega_{v'g}-3\omega_0)t} \times \right. \\ \times \left[\frac{1}{(\omega_{mg}+\omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg}-\omega_0)(\omega_{n'g}-2\omega_0)(\omega_{v'g}-3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}-\omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg}-\omega_0)(\omega_{n'g}-2\omega_0)(\omega_{v'g}-3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}-\omega_0)(\omega_{ng}-2\omega_0)(\omega_{vg}-\omega_0)(\omega_{n'g}-2\omega_0)(\omega_{v'g}-3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}-\omega_0)(\omega_{ng}-2\omega_0)(\omega_{vg}-3\omega_0)(\omega_{n'g}-2\omega_0)(\omega_{v'g}-3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}-\omega_0)(\omega_{ng}-2\omega_0)(\omega_{vg}-\omega_0)(\omega_{n'g}-4\omega_0)(\omega_{v'g}-3\omega_0)} \right] + \\ + E(\omega_0)E^*(\omega_0)^4 e^{i(\omega_{v'g}+3\omega_0)t} \times \\ \times \left[\frac{1}{(\omega_{mg}-\omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg}+\omega_0)(\omega_{n'g}+2\omega_0)(\omega_{v'g}+3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}+\omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg}+\omega_0)(\omega_{n'g}+2\omega_0)(\omega_{v'g}+3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}+\omega_0)(\omega_{ng}+2\omega_0)(\omega_{vg}+\omega_0)(\omega_{n'g}+2\omega_0)(\omega_{v'g}+3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}+\omega_0)(\omega_{ng}+2\omega_0)(\omega_{vg}+3\omega_0)(\omega_{n'g}+2\omega_0)(\omega_{v'g}+3\omega_0)} + \frac{1}{(\omega_{mg}+\omega_0)(\omega_{ng}+2\omega_0)(\omega_{vg}+3\omega_0)(\omega_{n'g}+4\omega_0)(\omega_{v'g}+3\omega_0)} \right] \Big) \quad (\text{A.9})$$

umschreiben, womit die nichtlineare Suszeptibilität 3. und 5. Ordnung für die Frequenzverdreifung angegeben werden kann.

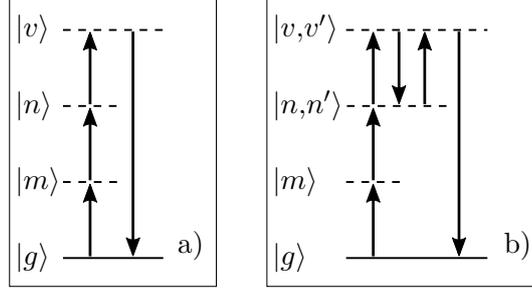


Abbildung A.1.: Schema der Frequenzverdreifung durch 4-Wellenmischung a) und 6-Wellenmischung b)

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) &= \frac{1}{\hbar^3} \sum_{m n v} \mu_{gv} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg} \times \\ &\times \left(\frac{1}{(\omega_{mg} - \omega_0)(\omega_{ng} - 2\omega_0)(\omega_{vg} - 3\omega_0)} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{(\omega_{mg} + \omega_0)(\omega_{ng} + 2\omega_0)(\omega_{vg} + 3\omega_0)} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \chi^{(5)}(3\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) &= \frac{1}{\hbar^5} \sum_{m n v n'} \mu_{gv'} \mu_{v'n'} \mu_{n'v} \mu_{vn} \mu_{nm} \mu_{mg} \times \\ &\times \left(\frac{1}{(\omega_{mg} + \omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg} - \omega_0)(\omega_{n'g} - 2\omega_0)(\omega_{v'g} - 3\omega_0)} + \right. \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} - \omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg} - \omega_0)(\omega_{n'g} - 2\omega_0)(\omega_{v'g} - 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} - \omega_0)(\omega_{ng} - 2\omega_0)(\omega_{vg} - \omega_0)(\omega_{n'g} - 2\omega_0)(\omega_{v'g} - 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} - \omega_0)(\omega_{ng} - 2\omega_0)(\omega_{vg} - 3\omega_0)(\omega_{n'g} - 2\omega_0)(\omega_{v'g} - 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} - \omega_0)(\omega_{ng} - 2\omega_0)(\omega_{vg} - \omega_0)(\omega_{n'g} - 4\omega_0)(\omega_{v'g} - 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} - \omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg} + \omega_0)(\omega_{n'g} + 2\omega_0)(\omega_{v'g} + 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} + \omega_0)\omega_{ng}(\omega_{vg} + \omega_0)(\omega_{n'g} + 2\omega_0)(\omega_{v'g} + 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} + \omega_0)(\omega_{ng} + 2\omega_0)(\omega_{vg} + \omega_0)(\omega_{n'g} + 2\omega_0)(\omega_{v'g} + 3\omega_0)} + \\ &+ \frac{1}{(\omega_{mg} + \omega_0)(\omega_{ng} + 2\omega_0)(\omega_{vg} + 3\omega_0)(\omega_{n'g} + 2\omega_0)(\omega_{v'g} + 3\omega_0)} + \\ &\left. + \frac{1}{(\omega_{mg} + \omega_0)(\omega_{ng} + 2\omega_0)(\omega_{vg} + 3\omega_0)(\omega_{n'g} + 4\omega_0)(\omega_{v'g} + 3\omega_0)} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Literaturverzeichnis

- [1] FRAUNHOFER, J. VON: *Bestimmung des Brechungs- und des Farben-Zerstreuung - Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre*. Denkschriften der Königlich Akademie der Wissenschaften zu München, 5:193–226, 1814.
- [2] KIRCHHOFF, G.R.: *Über die Fraunhofer'schen Linien*. Monatsbericht der Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1:662–665, 1859.
- [3] MAIMAN, T.: *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature, 187(4736):493–494, 1960.
- [4] SCHÄFER, F.P., W. SCHMIDT und J. VOLZE: *Organic dye solution laser*. Applied Physics Letters, 9(8):306–309, 1966.
- [5] SOROKIN, P.P. und J.R. LANKARD: *Stimulated emission observed from an organic dye chloro-aluminium phthalocyanine*. IBM Journal of Research and Development, 10(2):162 – 163, 1966.
- [6] SCHEWE, P. F.: *Physics news in 1982*. New York: American Institute of Physics (AIP), 1982. Von der Realisierung eines Ti:Al₂O₃ Laser wurde erstmal von P. F. Moulton auf der zwölften IQEC 1982 berichtet.
- [7] SPENCE, D.E., J.M. EVANS, W.E. SLEAT und W. SIBBETT: *Regeneratively initiated self-mode-locked Ti:sapphire laser*. Opt. Lett., 16(22):1762–1764, 1991.
- [8] STINGL, A., R. SZIPÖCS, M. LENZNER, CH. SPIELMANN und F. KRAUSZ: *Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser*. Opt. Lett., 20(6):602–604, 1995.
- [9] PETROV, V., F. ROTERMUND, F. NOACK, J. RINGLING, O. KITTELMANN und R. KOMATSU: *Frequency conversion of Ti:sapphire-based femtosecond laser systems to the 200-nm spectral region using nonlinear optical crystals*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, 5(6):1532–1542, 1999.
- [10] MCPHERSON, A., G. GIBSON, H. JARA, U. JOHANN, T.S. LUK, I. A. MCINTYRE, K. BOYER und C.K. RHODES: *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. Journal of the Optical Society of America B, 4(4):595–601, 1987.
- [11] FERRAY, M., A.L'HUILLIER, X.F. LI, L.A. LOMPRÉ, G. MAINFRAY und C. MANUS: *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 21(3):L31, 1988.

- [12] DRESCHER, M., M. HENTSCHEL, R. KIENBERGER, G. TEMPEA, C. SPIELMANN, G. A. REIDER, P.L B. CORKUM und F. KRAUSZ: *X-ray Pulses Approaching the Attosecond Frontier*. Science, 291(5510):1923–1927, 2001.
- [13] PAUL, P.M., E.S. TOMA, P. BREGER, G. MULLOT, F. AUGÉ, PH. BALCOU, H.G. MULLER und P. AGOSTINI: *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*. Science, 292(5522):1689–1692, 2001.
- [14] KRAUSZ, F. und M. IVANOV: *Attosecond physics*. Reviews of Modern Physics, 81:163–234, 2009.
- [15] LÉPINE, F., G. SANSONE und M.J.J. VRAKING: *Molecular applications of attosecond laser pulses*. Chemical Physics Letters, 578(0):1 – 14, 2013.
- [16] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1*. Springer-Verlag, 4. Auflage, 2005.
- [17] TREBINO, R. und D.J. KANE: *Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating*. J. Opt. Soc. Am. A, 10(5):1101–1111, 1993.
- [18] IACONIS, C. und I.A. WALMSLEY: *Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses*. Opt. Lett., 23(10):792–794, 1998.
- [19] MIRANDA, M., T. FORDELL, C. ARNOLD, A. L’HUILIER und H. CRESPO: *Simultaneous compression and characterization of ultrashort laser pulses using chirped mirrors and glass wedges*. Opt. Express, 20(1):688–697, 2012.
- [20] TREBINO, R.: *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Kluwer Academic Publishers, 1. Auflage, 2002.
- [21] KANE, D.J. und R. TREBINO: *Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 29:571–579, 1993.
- [22] OPTO DIODE CORP.: *Datenblatt AXUV100G*. Technischer Bericht, IRD UV Photodiode, 2013.
- [23] BOYD, R.W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press, Inc., 1991.
- [24] DMITRIEV, V.G., G.G. GURZADYAN und D.N. NIKOGOSYAN: *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Band 64. Springer, 3 Auflage, 1999.
- [25] SHIMIZU, F.: *Frequency Broadening in Liquids by a Short Light Pulse*. Phys. Rev. Lett., 19:1097–1100, 1967.
- [26] DIELS, J.-C. und W. RUDOLPH: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Optics and Photonics. Academic Press, 2. Auflage, 10 2006.

- [27] HERTEL, I.V. und W. RADLOFF: *Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters*. Reports on Progress in Physics, 69(6):1897, 2006.
- [28] STOLOW, A., A.E. BRAGG und D.M. NEUMARK: *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy*. Chemical Reviews, 104(4):1719–1758, 2004.
- [29] EPPINK, A.T.J.B. und D.H. PARKER: *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*. Review of Scientific Instruments, 68(9):3477–3484, 1997.
- [30] GHAFUR, O., W. SIU, P. JOHNSON, M.F. KLING, M. DRESCHER und M.J.J. VRAKING: *A velocity map imaging detector with an integrated gas injection system*. Review of Scientific Instruments, 80(3):033110, 2009.
- [31] DASCH, C.J.: *One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods*. Appl. Opt., 31(8):1146–1152, 1992.
- [32] GHOTBI, M., M. BEUTLER und F. NOACK: *Generation of 2.5 μ J vacuum ultraviolet pulses with sub-50 fs duration by noncollinear four-wave mixing in argon*. Opt. Lett., 35(20):3492–3494, 2010.
- [33] MERO, M. und J. ZHENG: *Femtosecond optical parametric converter in the 168–182nm range*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 106:37–43, 2012.
- [34] ADACHI, S., T. HORIO und T. SUZUKI: *Generation of intense single-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser*. Opt. Lett., 37(11):2118–2120, 2012.
- [35] HORIO, T., R. SPESYVTSEV und T. SUZUKI: *Generation of sub-17 fs vacuum ultraviolet pulses at 133 nm using cascaded four-wave mixing through filamentation in Ne*. Opt. Lett., 39(20):6021–6024, 2014.
- [36] INOUE, K. und H. TOBA: *Wavelength conversion experiment using fiber four-wave mixing*. Photonics Technology Letters, IEEE, 4(1):69–72, 1992.
- [37] NOMURA, Y., Y. ITO, A. OZAWA, X. WANG, C. CHEN, S. SHIN, S. WATANABE und Y. KOBAYASHI: *Coherent quasi-cw 153nm light source at 33MHz repetition rate*. Opt. Lett., 36(10):1758–1760, 2011.
- [38] CHEN, C., G. WANG, X. WANG und Z. XU: *Deep-UV nonlinear optical crystal $KBe_2BO_3F_2$ – discovery, growth, optical properties and applications*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 97:9–25, 2009.
- [39] FEJER, M.M., G.A. MAGEL, D.H. JUNDT und R.L. BYER: *Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 28(11):2631–2654, 1992.

- [40] KURIMURA, S., M. HARADA, K. I. MURAMATSU, M. UEDA, M. ADACHI, T. YAMADA und T. UENO: *Quartz revisits nonlinear optics: twinned crystal for quasi-phase matching*. Opt. Mater. Express, 1(7):1367–1375, 2011.
- [41] VÍLLORA, E.G., K. SHIMAMURA, K. SUMIYA und H. ISHIBASHI: *Birefringent and quasi phase-matching with BaMgF₄ for vacuum-UV/UV and mid-IR all solid-state lasers*. Opt. Express, 17(15):12362–12378, 2009.
- [42] BAUDRIER-RAYBAUT, M., R. HAIDAR, PH. KUPECEK, PH. LEMASSON und E. ROSENCHER: *Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials*. Nature, 432(7015):374–376, 2004.
- [43] ZAITSEV, A.I., A.S. ALEKSANDROVSKY, A.D. VASILIEV und A.V. ZAMKOV: *Domain structure in strontium tetraborate single crystal*. Journal of Crystal Growth, 310(1):1 – 4, 2008.
- [44] PAN, F., G. SHEN, R. WANG, X. WANG und D. SHEN: *Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB₄O₇ crystals*. Journal of Crystal Growth, 241(1-2):108 – 114, 2002.
- [45] PETROV, V., F. NOACK, D. SHEN, F. PAN, G. SHEN, X. WANG, R. KOMATSU und V. ALEX: *Application of the nonlinear crystal SrB₄O₇ for ultrafast diagnostics converting to wavelengths as short as 125 nm*. Opt. Lett., 29(4):373–375, 2004.
- [46] OSELEDCHIK, Y.S., A.L. PROSVIRNIN, A.I. PISAREVSKIY, V.V. STARSHENKO, V.V. OSADCHUK, S.P. BELOKRYK, N.V. SVITANKO, A.S. KOROL, S.A. KRIKUNOV und A.F. SELEVICH: *New nonlinear optical crystals: Strontium and lead tetraborates*. Optical Materials, 4(6):669 – 674, 1995.
- [47] PETROV, V.: *Parametric down-conversion devices: The coverage of the mid-infrared spectral range by solid-state laser sources*. Optical Materials, 34(3):536 – 554, 2012.
- [48] ALEKSANDROVSKY, A.S., A.M. VYUNISHEV, A.I. ZAITSEV und V.V. SLABKO: *Random quasi-phase-matched conversion of broadband radiation in a nonlinear photonic crystal*. Phys. Rev. A, 82:055806, 2010.
- [49] ZAITSEV, A.I., N.V. RADIONOV, A.V. CHEREPAKHIN, A.D. VASILIEV und A.V. ZAMKOV: *Morphology of the polar twin structure in Czochralski grown α -SrB₄O₇ crystals*. Journal of Crystal Growth, 416:17 – 20, 2015.
- [50] MLEJNEK, M., E.M. WRIGHT, J.V. MOLONEY und N. BLOEMBERGEN: *Second Harmonic Generation of Femtosecond Pulses at the Boundary of a Nonlinear Dielectric*. Phys. Rev. Lett., 83:2934–2937, 1999.
- [51] TRABS, P., F. NOACK, A. S. ALEKSANDROVSKY, A. I. ZAITSEV, N. V. RADIONOV und V. PETROV: *Spectral fringes in non-phase-matched SHG and refinement of dispersion relations in the VUV*. in review process Optics Express.

- [52] KATO, K.: *Second-harmonic generation to 2048\AA in $\beta\text{-Ba}_2\text{O}_4$* . Quantum Electronics, IEEE Journal of, 22(7):1013–1014, 1986.
- [53] EIMERL, D., L. DAVIS, S. VELSKO, E.K. GRAHAM und A. ZALKIN: *Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate*. Journal of Applied Physics, 62(5):1968–1983, 1987.
- [54] BEUTLER, M., M. GHOTBI, F. NOACK und I.V. HERTEL: *Generation of sub-50-fs vacuum ultraviolet pulses by four-wave mixing in argon*. Opt. Lett., 35(9):1491–1493, 2010.
- [55] BEUTLER, M., M. GHOTBI und F. NOACK: *Generation of intense sub-20-fs vacuum ultraviolet pulses compressed by material dispersion*. Opt. Lett., 36(19):3726–3728, 2011.
- [56] GHOTBI, M., P. TRABS, M. BEUTLER und F. NOACK: *Generation of tunable sub-45 femtosecond pulses by noncollinear four-wave mixing*. Opt. Lett., 38(4):486–488, 2013.
- [57] GHOTBI, M., P. TRABS und M. BEUTLER: *Generation of high-energy, sub-20-fs pulses in the deep ultraviolet by using spectral broadening during filamentation in argon*. Opt. Lett., 36(4):463–465, 2011.
- [58] PETROV, V., M. GHOTBI, O. KOKABEE, A. ESTEBAN-MARTIN, F. NOACK, A. GAYDARDZHIEV, I. NIKOLOV, P. TZANKOV, I. BUCHVAROV, K. MIYATA, A. MAJCHROWSKI, I.V. KITYK, F. ROTERMUND, E. MICHALSKI und M. EBRAHIM-ZADEH: *Femtosecond nonlinear frequency conversion based on BiB3O6*. Laser & Photonics Reviews, 4(1):53–98, 2010.
- [59] GHOTBI, M., V. PETROV und F. NOACK: *Broadly tunable, sub-30 fs near-infrared pulses from an optical parametric amplifier based on BiB3O6*. Opt. Lett., 35(13):2139–2141, 2010.
- [60] SEKIKAWA, T., T. KATSURA, S. MIURA und S. WATANABE: *Measurement of the Intensity-Dependent Atomic Dipole Phase of a High Harmonic by Frequency-Resolved Optical Gating*. Phys. Rev. Lett., 88(19):193902, 2002.
- [61] REINTJES, J. F.: *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*. Academic Press, 1984.
- [62] GALLMANN, L., T. PFEIFER, P.M. NAGEL, M.J. ABEL, D.M. NEUMARK und S.R. LEONE: *Comparison of the filamentation and the hollow-core fiber characteristics for pulse compression into the few-cycle regime*. Applied Physics B, 86(4):561–566, 2007.
- [63] NAGY, T. und P. SIMON: *Generation of 200- μJ , sub-25-fs deep-UV pulses using a noble-gas-filled hollow fiber*. Opt. Lett., 34(15):2300–2302, 2009.

- [64] NIBBERING, E.T.J., G. GRILLON, M.A. FRANCO, B.S. PRADE und A. MYSYROWICZ: *Determination of the inertial contribution to the nonlinear refractive index of air, N₂, and O₂ by use of unfocused high-intensity femtosecond laser pulses*. J. Opt. Soc. Am. B, 14(3):650–660, 1997.
- [65] BÖRZSÖNYI, Á., Z. HEINER, A.P. KOVÁCS, M.P. KALASHNIKOV und K. OSVAY: *Measurement of pressure dependent nonlinear refractive index of inert gases*. Opt. Express, 18(25):25847–25854, 2010.
- [66] BACKUS, S., J. PEATROSS, Z. ZEEK, A. RUNDQUIST, G. TAFT, M.M. MURNANE und H.C. KAPTEYN: *16-fs, 1-μJ ultraviolet pulses generated by third-harmonic conversion in air*. Opt. Lett., 21(9):665–667, 1996.
- [67] BANFI, G., G. FERRINI, D. FINARELLI, M. PELOI und F. PARMIGIANI: *Ultrashort pulses at 130 nm by third-harmonic generation in a magnesium fluoride crystal*. Phys. Rev. A, 64:063812, 2001.
- [68] SAPAEV, U., A. HUSAKOU und J. HERRMANN: *Combined action of the bound-electron nonlinearity and the tunnel-ionization current in low-order harmonic generation in noble gases*. Opt. Express, 21(21):25582–25591, 2013.
- [69] VAIČAITIS, V., V. JARUTIS und D. PENTARIS: *Conical Third-Harmonic Generation in Normally Dispersive Media*. Phys. Rev. Lett., 103:103901, 2009.
- [70] TRÄGER, F. (Herausgeber): *Handbook of Lasers and Optics*. Springer, 2007.
- [71] DELONG, K.W., D.N. FITTINGHOFF und R. TREBINO: *Practical issues in ultrashort-laser-pulse measurement using frequency-resolved optical gating*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 32(7):1253–1264, 1996.
- [72] KATSONIS, K., CH. BERENQUER, A. KAMINSKA und M. DUDECK: *Argon 4s and 4p Excited States Atomic Data Applied in ARC-JET Modeling*. International Journal of Aerospace Engineering, 2011:15, 2011.
- [73] BRODEUR, A. und S.L. CHIN: *Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media*. J. Opt. Soc. Am. B, 16(4):637–650, 1999.
- [74] CIDDOR, P.E.: *Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared*. Appl. Opt., 35(9):1566–1573, 1996.
- [75] DAVES, E.L. und J.H. MARBURGER: *Computer Studies in Self-Focusing*. Phys. Rev., 179:862–868, 1969.
- [76] LIDE, D.R. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*, Kapitel Ionization potentials of atoms and atomic ions, Seite 211. CRC Press Inc., 73 Auflage, 1992.

- [77] BRÉE, C., A. DEMIRCAN und G. STEINMEYER: *Saturation of the All-Optical Kerr Effect*. Physical Review Letters, 106:183902, 2011.
- [78] TONKYN, R.G., J.W. WINNICZEK und M.G. WHITE: *Rotationally resolved photoionization of O_2^+ near threshold*. Chemical Physics Letters, 164(2 - 3):137 - 142, 1989.
- [79] TRICKL, T., E.F. CROMWELL, Y.T. LEE und A.H. KUNG: *State-selective ionization of nitrogen in the $X^2\Sigma_g^+$ $v_+ = 0$ and $v_+ = 1$ states by two-color (1+1) photon excitation near threshold*. The Journal of chemical Physics, 91(10):6006-6012, 1989.
- [80] KAUFMAN, V.: *Wavelengths and energy levels of neutral Kr-84 and level shifts in all Kr even isotopes*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 98(6):717, 1993.
- [81] HERTEL, I.V. und C.P. SCHULZ: *Atome, Moleküle und optische Physik 2*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [82] VAIČAITIS, V., V. JARUTIS, K. STEPONKEVIČUS und A. STABINIS: *Noncollinear six-wave mixing of femtosecond laser pulses in air*. Phys. Rev. A, 87:063825, 2013.
- [83] BOCK, M. und R. GRUNWALD: *Adaptive Generation and Diagnostics of Linear Few-Cycle Light Bullets*. Applied Sciences, 3(1):139-152, 2013.
- [84] LIU, J., K. OKAMURA, Y. KIDA, T. TERAMOTO und T. KOBAYASHI: *Clean sub-8-fs pulses at 400 nm generated by a hollow fiber compressor for ultraviolet ultrafast pump-probe spectroscopy*. Opt. Express, 18(20):20645-20650, 2010.
- [85] SUZUKI, T.: *Femtosecond time-resolved photoelectron imaging*. Annual Review of Physical Chemistry, 57(1):555-592, 2006.
- [86] STOLOW, A. und J.G. UNDERWOOD: *Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Nonadiabatic Dynamics in Polyatomic Molecules*, Seiten 497-584. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [87] WANG, B., B. LIU, Y. WANG und L. WANG: *Field modulation of Rydberg-state populations of NO studied by femtosecond time-resolved photoelectron imaging*. Physical Review A: Atomic, Molecular and Optical Physics, 81:043421, 2010.
- [88] LUDOWISE, P., M. BLACKWELL und Y. CHEN: *Perturbation of electronic potentials by femtosecond pulses - time resolved photoelectron spectroscopic study of NO multiphoton ionization*. Chemical Physics Letters, 258(5-6):530 - 539, 1996.
- [89] TANG, Y., Y.-I. SUZUKI, T. HORIO und T. SUZUKI: *Molecular Frame Image Restoration and Partial Wave Analysis of Photoionization Dynamics of NO by Time-Energy Mapping of Photoelectron Angular Distribution*. Phys. Rev. Lett., 104:073002, 2010.

- [90] TRABS, P., F. BUCHNER, M. GHOTBI, A. LÜBCKE, H.-H. RITZE, M.J.J. VRAKING und A. ROUZÉE: *Time-, angle- and kinetic-energy-resolved photoelectron spectroscopy of highly excited states of NO*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 47(12):124016, 2014.
- [91] JARVIS, G.K., M. EVANS, C.Y. NG und K. MITSUKE: *Rotational-resolved pulsed field ionization photoelectron study of NO⁺ ($X^1\Sigma^+, v^+ = 0 - 32$) in the energy range of 9.24 - 16.80 eV*. The Journal of Chemical Physics, 111(7):3058–3069, 1999.
- [92] HART, D.J. und J.W. HEPBURN: *Vacuum ultraviolet laser spectroscopy: Radiative lifetimes of interacting $^2\Delta$ states of NO*. The Journal of Chemical Physics, 86(4):1733–1742, 1987.
- [93] MIESCHER, E.: *The $P^2\Sigma^+$ state of the NO molecule*. Journal of Molecular Spectroscopy, 69(2):281 – 293, 1978.
- [94] GILMORE, F.R.: *Potential energy curves for N₂, NO, O₂ and corresponding ions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 5(2):369 – 389, 1965.
- [95] DEVAQUET, A.: *Avoided crossings in photochemistry*. Pure Appl. Chem, 41:455–473, 1975.
- [96] GUEST, J.A. und L.C. LEE: *Quantitative absorption and fluorescence studies of NO between 1060 and 2000 Å*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 14(18):3401–3413, 1981.
- [97] JUNGEN, C.: *Vacuum-ultraviolet emission and absorption spectrum of the NO molecule: The $^2\Delta$ states and their interactions*. Canadian Journal of Physics, 44(12):3197–3216, 1966.
- [98] ACKERMANN, F.: *Infrared and Visible Emission Spectrum of the NO Molecule. The $^2\Delta - ^2\Pi$ Bands of the 3d-3p and 4d-3p Transitions between Rydberg Complexes*. Canadian Journal of Physics, 49(1):76–89, 1971.
- [99] KAJIMOTO, K., Y. OGI und K. TSUKIYAMA: *The Infrared $N^2\Delta \rightarrow K^2\Pi$ Emission of NO*. Journal of Molecular Spectroscopy, 213(1):86–88, 2002.
- [100] KOVACS, I.: *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*. Akademiai Kiado, Budapest, 1969.
- [101] GALLUSSER, R. und K. DRESSLER: *Multistate vibronic coupling between the excited $^2\Pi$ states of the NO molecule*. The Journal of Chemical Physics, 76(9):4311–4327, 1982.
- [102] LAGERQVIST, A. und E. MIESCHER: *Absorption Spectrum of the NO Molecule: VI. band structures below 1600Å, Rydberg states $C^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$, $K^2\Pi$, $M^2\Sigma^+$,*

$S^2\Sigma^+$, *non-Rydberg states* $B^2\Pi$, $L^2\Pi$ and their interactions. Canadian Journal of Physics, 44(7):1525–1539, 1966.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die Entwicklung von neuen Ultrakurzpulsquellen im Vakuum-UV-Spektralbereich (VUV). Mit Hilfe dieser Quellen wurde die Lücke zwischen dem UV- und XUV-Spektralbereich, in denen etablierte Quellen ultrakurzer Impulse zur Verfügung stehen, geschlossen und zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen im VUV ermöglicht.

Die entwickelten Quellen basieren auf Drei-, Vier- und Sechswellenmischungen in nichtlinearen optischen Kristallen oder Edelgasen. Hierbei konnte erstmals in einem nichtlinearen Kristall effizient Licht bei 121 nm durch Frequenzverdopplung erzeugt werden. Dazu wurde ein Strontiumtetraboratkristall (SBO) mit zufällig dicken Domänen alternierendem Vorzeichen der effektiven Nichtlinearität genutzt. Die dadurch bedingte zufällige Quasi-Phasenanpassung ermöglicht die Realisierung einer abstimmbaren VUV-Quelle zwischen 121 nm und 172 nm. Bei der Frequenzverdopplung der dritten Harmonischen des Ti:Saphir konnten Impulse mit bis zu 600 pJ erzeugt werden. Des Weiteren wurde eine Methode abgeleitet, die es ermöglicht, aus gemessenen SH Spektren den bisher unbekanntem Brechungsindex von SBO im VUV-Spektralbereich trotz großer Gruppengeschwindigkeits- und Phasenfehlانpassung zu berechnen.

Eine ebenfalls abstimmbare VUV-Quelle mit Impulsenergien von bis zu 90 nJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz und Impulsdauern < 45 fs wurde durch eine Vierwellenmischung der dritten Harmonischen des Ti:Saphir (266 nm) und der Signalwelle eines OPAs (1150 nm – 1550 nm) in einem nicht kollinearen Schema umgesetzt. Als nichtlineare Medien wurden hierbei die Edelgase Krypton und Argon genutzt. Der erzielte Abstimmbereich dieser Quelle liegt zwischen 147 nm und 151 nm.

Argon wurde auch in der dritten VUV-Quelle verwendet. Diese erzeugt die dritte Harmonische von 400 nm Impulsen und generiert somit Licht tief im VUV-Spektralbereich mit Wellenlängen um 133 nm. Anhand numerischer Simulationen sowie der beobachteten ringförmigen Strahlprofile der VUV-Impulse wurde eine Sechswellenmischung als Ursache für die effiziente Frequenzverdreifung identifiziert. Die Dauer der erzeugten Impulse mit Energien von knapp 1 μ J bei einer Repetitionsrate von 1 kHz beträgt 55 fs.

Abschließend wurden abstimmbare VUV-Impulse angewandt, um mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie nicht-adiabatische Kopplungen zwischen hoch angeregten Zuständen im Stickstoffmonooxid zu untersuchen. Hierbei wurden drei verschiedene Photoelektronensignale beobachtet, die zeitliche Oszillationen zeigen. Zwei dieser Oszillationen konnten durch nicht-adiabatische Kopplungen eines Rydberg- und eines Valenzzustand erklärt werden. Die dritte Oszillation wurde der Kopplung zweier Rydberg-Zustände zugeordnet.

Short summary

This thesis deals with the development of new sources of ultrashort pulses in the vacuum-UV (VUV) spectral regime. These sources fill the gap between the UV- and XUV-spectral regime where sources of ultrashort pulses are already available. The newly developed sources will enable time-resolved spectroscopy in the VUV spectral range.

The sources are based on three-, four- and six-wave mixing processes in nonlinear optical crystals or noble gases. For the first time, an efficient second harmonic generation in a nonlinear crystal generating 121 nm pulses could be demonstrated. For this purpose, a polydomain strontium tetraborate crystal (SBO) was used. The different domains with random thicknesses and alternating sign of the effective nonlinearity allowed random quasi-phase matching (RQPM) of the frequency conversion. Due to the RQPM continuous tuning of the SH wavelength was possible between 121 nm and 172 nm. Pulse energies of 600 pJ were achieved by SHG of the third harmonic of the Ti-sapphire. The so far unknown refractive index of SBO in the VUV was calculated from the measured SH spectra by a new algorithm applicable despite large group-velocity and phase mismatch.

A second VUV source generating tunable fs-pulses with energies up to 90 nJ at a repetition rate of 1 kHz and pulse durations below 45 fs employs a noncollinear four-wave mixing scheme. Mixing the third harmonic of a Ti-sapphire laser (266 nm) with the signal of an OPA (1150 nm–1550 nm) generates pulses between 147 nm and 151 nm. The nonlinear medium was either krypton or argon.

Argon was also used for another VUV source which generates the third harmonic of 400 nm pulses. The pulses deep in the VUV spectral regime with a wavelength of about 133 nm had a duration of 55 fs and energies of almost 1 μ J at a repetition rate of 1 kHz. Numerical simulations and the observed annular VUV beam profile indicate a six-wave mixing process as origin of the efficient frequency conversion.

Finally, the ultrashort, tunable VUV source was used to investigate non-adiabatic coupling of highly excited states of nitric oxide by time-resolved photoelectron spectroscopy. Three temporally oscillating photoelectron signals were observed. Two of them are explained by non-adiabatic coupling between a valence and a Rydberg state. The third oscillation is assigned to coupling between two Rydberg states.

Danksagung

Diese Dissertation wurde am Max-Born-Institut in Berlin erstellt. Erst die hier verfügbare technische Ausstattung und wissenschaftliche Kompetenz ermöglichte es mir diese Dissertationsschrift anzufertigen. Hierbei half mir eine Vielzahl an Kollegen technische Herausforderungen zu meistern und experimentelle sowie theoretische Ergebnisse zu erarbeiten. Zu Beginn möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Marc Vrakking dafür danken, mir die Möglichkeit gegeben zu haben meine Ideen und Konzepte im VUV-Projekt des MBI weitestgehend selbstverantwortlich umzusetzen und diese Dissertationsschrift anzufertigen.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Karsten Heyne dafür, dass er sich so kurzfristig dazu bereiterklärt hat meine Dissertationsschrift zu begutachten.

Von Herzen danke ich Dr. Andrea Lübcke und Dr. Marcus Beutler für die vielen anregenden und hilfreichen Diskussionen und Hinweise die sie mir im Laufe der Jahre gegeben haben. Insbesondere für die Stunden, die sie für mich aufbrachten um meiner Dissertationsschrift den letzten fachlichen und strukturellen Schliff zu verleihen, bin ich dankbar. Ohne Frau Lübcke wäre das Projekt „Dissertationsschrift“ vermutlich in einer grammatikalischen Katastrophe geendet.

Von den vielen Wissenschaftlern des MBI die mir bei verschiedensten Fragestellungen hilfreich zur Seite standen, möchte ich Dr. Valentin Petrov, Dr. Hans-Herrmann Ritze und Dr. Masood Ghotbi besonders danken. Während mir Dr. Ghotbi im ersten Jahr meiner Promotion im VUV-Labor zur Seite stand, half mir Dr. Petrov die erzielten Ergebnisse der Frequenzverdopplung im SBO Kristall zu verstehen. Rückblickend ist es bewundernswert mit welcher Ruhe und Geduld Dr. Ritze mir immer wieder verschiedenste Sachverhalte der Atom- und Molekülphysik erklärt hat.

Abschließend möchte ich allen Technikern der Abteilung A3 danken. Ohne die vielen schnellen und pragmatischen Lösungen mit denen von Armin Loudovici mechanische und von Wolfgang Krüger elektronische Probleme aus der Welt geschafft wurden, wären viele der experimentell erzielten Ergebnisse nicht möglich gewesen. Neben dem vielen Papierkram den mir Gabriele Mügge abgenommen hat, fand sie immer die richtigen Worte und ein wenig Zeit, um mich für einen kleinen Moment aus dem Wissenschaftsallday herauszuholen und so neue Motivation zu schöpfen.

Dem wichtigsten Mann kann ich leider nicht mehr danken. Ich werde Dr. Frank Noack jedoch immer dankbar sein und an diesen tollen Menschen denken wenn ich dieses Buch in meinem Regal stehen sehe. Vor knapp fünfeinhalb Jahren gab er mir einen großen Wagen voll optischer Komponenten und Geräte sowie ein eigenes Labor mit einem leeren optischen Tisch. In den folgenden Wochen half er mir, all dies zu einem neuen kleinen Lasersystem zusammenzusetzen und die Faszination der nicht-linearen Optik und der Arbeit mit Kurzpulslasern kennen zu lernen. Seitdem wurden

die Labore nach und nach größer, die optischen Aufbauten komplexer und die wissenschaftlichen Fragestellungen fordernder. Dank seiner Hilfe konnte ich die meisten dieser Fragestellungen beantworten und wurde zu dem Wissenschaftler, der ich heute bin. Er war es, der sich dafür einsetzte, dass ich meine Dissertation im VUV-Projekt des MBI durchführen konnte und betreute mich während meiner Promotion so lange es ihm möglich war.

Liste der eigenen Publikationen

1. Ghotbi, M., P. Trabs und M. Beutler: *Generation of high-energy, sub-20-fs pulses in the deep ultraviolet by using spectral broadening during filamentation in argon*. Opt. Lett., 36(4):463-465, 2011.
2. Ghotbi, M., P. Trabs, M. Beutler und F. Noack: *Generation of tunable sub-45 femtosecond pulses by noncollinear four-wave mixing*. Opt. Lett., 38(4):486-488, 2013.
3. P. Trabs, F. Noack, A. S. Aleksandrovsky, A. M. Vyunishev, A. I. Zaitsev, N. V. Radionov, und V. Petrov: *Generation of fs-pulses down to 121 nm by frequency doubling using random quasi-phase-matching in strontium tetraborate*. Ultrafast Optics IX, Davos, Switzerland, March 4-8, Conference Program, paper Fr2.4.
4. Trabs, P., F. Buchner, M. Ghotbi, A. Lübcke, H.-H. Ritze, M.J.J. Vrakking und A. Rouzée: *Time-, angle- and kinetic-energy-resolved photoelectron spectroscopy of highly excited states of NO*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 47(12):124016, 2014.
5. Trabs, P., F. Noack, A. S. Aleksandrovsky, A. I. Zaitsev, N. V. Radionov und V. Petrov: *Spectral fringes in non-phase-matched SHG and refinement of dispersion relations in the VUV*. Opt. Expr., 23(8): 10091-10096, 2015
6. P. Trabs, F. Noack, A. S. Aleksandrovsky, A. I. Zaitsev und V. Petrov: *Generation of Coherent Vacuum UV Radiation in Randomly Quasi-Phase-Matched Strontium Tetraborat*. CLEO: Science and Innovations 2015, San Jose, May 10-15, Conference paper STh3H.2
7. P. Trabs, F. Noack, A. S. Aleksandrovsky, A. I. Zaitsev und V. Petrov: *Generation of coherent radiation in the vacuum UV using randomly quasi-phase-matched strontium tetraborate*. Opt. Lett., in review process

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel verfasst habe. Die Arbeit ist weder in einem früheren Promotionsverfahren angenommen noch als ungenügend beurteilt worden.

Berlin, den 30. Januar 2015