

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

Über molekulare Grundzustandskontrolle durch
modulierte Femtosekundenpulse
im mittleren Infrarot

Thomas Witte

MAX - PLANCK - INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

Über molekulare Grundzustandskontrolle durch
modulierte Femtosekundenpulse
im mittleren Infrarot

Thomas Witte

Dieser MPQ-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt
Alle Rechte vorbehalten

This MPQ-Report has been printed as author's manuscript
All rights reserved

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
85740 Garching, Bundesrepublik Deutschland

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
BIBLIOTHEK
Hans-Kopfermann-Straße 1
D-85748 Garching
Tel.-Nr.: (089) 32905-148

Summary

The majority of chemical reactions proceed in the electronic ground state. Attempts to manipulate the outcome of a reaction hence require a study of vibrationally excited molecules and their chemical dynamics. This work presents a series of experiments which concern the interaction of isolated molecules with femtosecond laser pulses in the mid-infrared wavelength range. Unimolecular dissociation reactions were triggered by selective vibrational excitation with femtosecond pulses, and excitation as well as reaction processes were controlled by appropriately shaped laser pulses for the first time. Concurrently, a novel scheme for the generation of adaptively shaped femtosecond pulses in the mid-infrared has been developed and successfully demonstrated.

Intramolecular vibrational energy redistribution was investigated for the energy transfer from the OH- to the NO-stretch in nitric acid (HNO_3). A time-resolved 2-colour-pump-probe experiment yielded a time constant for this energy flow which confirms a formerly reported value of ≈ 15 ps.

The study of diazomethane (CH_2N_2) demonstrated the initiation of the fragmentation into $\text{CH}_2 + \text{N}_2$ by resonant stepwise excitation of the asymmetric CNN-stretch to $\nu \geq 5$. This reaction, monitored in real time by recording the laser induced fluorescence of CH_2 , is characterized by one time constant indicative of a statistical energy redistribution into the C-N reaction coordinate, and an additional fast component of ≈ 500 fs which suggests a direct coupling of the molecular wave packet into the reaction coordinate.

In chromium hexacarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$, selective excitation of the asymmetric CO-stretch with fs pulses at $5 \mu\text{m}$ resulted in vibrational excitation to levels $\nu \geq 7$ and subsequently to dissociation of a CO fragment. Coherent control of the population transfer to high vibrational states enhances the dissociation yield by several orders of magnitude. The optimization of the selective vibrational excitation was achieved by employing negatively chirped laser pulses, and thus effectively adapting the laser field to the anharmonic potential of the vibrational mode. In particular it was shown that, within an experimentally accessible time window of 1 ps, intramolecular vibrational energy redistribution processes may be ignored and do not obstruct the progression up the vibrational manifold. The experimentally resolved dependencies of the yield on several laser parameters (central frequency, sign and amount of chirp, and pulse energy) were well reproduced by a theoretical calculation which simulated the interaction between a one-dimensional anharmonic oscillator and the laser field.

To facilitate the implementation of feedback schemes in molecular ground state control experiments, a novel concept for generating modulated laser pulses in the mid-infrared was developed which relies on difference frequency mixing of a shaped near-infrared pulse with a second laser pulse. Pulses with programmable amplitude and phase modulations, as well as pulse sequences with controllable relative phase were thereby generated for the first time.

The results presented in this work show that efficient and directed molecular vibrational excitation can be achieved by employing ultrashort laser pulses in the mid-infrared. Future experiments may focus on the impact on a given dissociation reaction exerted by a second, concurrently excited vibrational mode. The ultimate ambition of such experiments would aim at the intentional cleavage of either one out of two bonds in a molecule. Feedback loops should prove helpful in synthesizing those optimally modulated fs mid-infrared pulses which would steer the molecular dynamics.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Molekulare Schwingungsanregung, Energieumverteilung und Dissoziation	5
1.1 Schwingungsanregung im anharmonischen Potential	6
1.2 Intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie	7
1.3 Ein Beispiel: IR-UV-Doppelresonanz-Dissoziation der Salpetersäure	9
1.3.1 Prinzip der „Vibrationally Mediated Photodissociation“	9
1.3.2 Zeitaufgelöste Messung der Energieumverteilung	12
2 Schwingungsinduzierte Photodissoziation	19
2.1 Mehrphotonenabsorption im anharmonischen Potential	19
2.2 Photodissoziation von Chromhexacarbonyl	23
2.2.1 Experimentelle Realisation	23
2.2.2 Experimentelle Ergebnisse	26
2.3 Ultraschnelle IR-Photodissoziation von Diazomethan	32
3 Dissoziationskontrolle durch optimierte Schwingungsanregung	37
3.1 Konzept der Kontrolle	37
3.2 Optimierte Laserpulse für die anharmonische Leiter	39
3.3 Theoretische Simulation der Multiphotonenanregung	42
3.4 Experimentelle Ergebnisse	46
3.5 Diskussion der Dissoziationskontrolle	50
4 Programmierbare fs Laserpulse im mittleren Infrarot	53
4.1 Direkte Pulsformung im nahen Infrarot	55
4.2 Indirekte Pulsformung: Transfer vom nahen ins mittlere Infrarot	60
4.3 Experimentelle Realisation	62
4.4 Erzeugung komplexer Pulsformen	69
4.4.1 Amplitudenmodulation	69
4.4.2 Transfer quadratischer Phasenfunktionen	71
4.4.3 Erzeugung von Pulssequenzen mit variabler relativer Phase	74
4.4.4 Pulsenergie modulierter Transienten	79
Zusammenfassung und Ausblick	83
Anhang	85
A Das Lasersystem	85
B UV-IR-Doppelresonanz-Dissoziation der Salpetersäure	87
C Simulation der Multiphotonenanregung	90
Literaturverzeichnis	93

Einleitung

Chemische Reaktionen finden im allgemeinen im elektronischen Grundzustand statt und sind durch die Bewegung der beteiligten Kerne charakterisiert. Gibt es eine Molekülschwingung, die einen Bindungsbruch unterstützt, so sollte deren Anregung zu einer Verstärkung einer zugehörigen chemischen Reaktion führen [1]. Aus diesem Bild ergab sich eine konzeptionelle Vorstellung der Laserchemie zur Kontrolle einer molekularen Dissoziation: Man wähle eine bestimmte Bindung im Molekül und breche sie durch Zuführung eines ausreichenden Betrages an Schwingungsenergie mittels resonanter Anregung durch monochromatische Laserpulse im mittleren Infrarot [2–4]. Dieser Ansatz unterscheidet sich fundamental von einer klassischen „thermischen Chemie“, bei der durch Wärmezufuhr und statistische Verteilung von Schwingungsenergie ein Molekül in allen Freiheitsgraden „aufgeheizt“ wird, bis die Zunahme an interner Energie zum Bruch der schwächsten Bindung führt. Mit Lasern, so die Hoffnung, könnte man Schwingungsenergie lokalisiert im Molekül deponieren und eine selektive Bindungsbrechung initiieren.

Dieser Ansatz erwies sich -im Rückblick- als zu vereinfachend, da er die Komplexität molekularer Systeme nicht ausreichend berücksichtigte. Das wesentliche Hindernis ist die ultraschnelle intramolekulare Energieumverteilung. Durch die Kopplungen der molekularen Freiheitsgrade untereinander findet eine Dissipation der ursprünglich lokalisiert deponierten Schwingungsenergie in andere Freiheitsgrade statt [5, 6]. Insbesondere erfolgt diese Umverteilung in einem im Vergleich zur Zeitskala der Reaktion und der Laserpulsdauer von Nanosekunden kleinen Zeitintervall. Damit aber wird das Molekül in letzter Konsequenz wieder aufgeheizt, und eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs zu den Produkten ist nicht mehr möglich.

Aufgrund von technologischen Entwicklungen, die zur Erzeugung von immer kürzeren Laserpulsen und schließlich zur Einführung des Titan-Saphir-basierten Femtosekunden-Lasersystems führten, wurde die Idee der selektiven Bindungsbrechung im elektronischen Grundzustand erneut aufgegriffen [7–9]. Zwei Gebiete der aktuellen Forschung, die eng an die Fortschritte in der Laserpulserzeugung gekoppelt sind, spielen in diesem Zusammenhang eine Rolle: „Femtochemie“ und „kohärente Kontrolle“. Die Femtochemie wurde durch die Beobachtung der Dissoziationsreaktion eines Moleküls in Echtzeit um 1987 durch A. Zewail (Nobelpreis 1999) begründet: Ein mit Femtosekunden-Laserpulsen durchgeführtes Pump-Abfrage-Experiment ermöglichte Momentaufnahmen des elektronisch angeregten Moleküls ICN während des Übergangs zu den Reaktionsprodukten $I + CN$ mit der notwendigen Zeitauflösung [10–12]. Da in molekularen Systemen die Dynamik der Kerne die für chemische Reaktionen relevante Zeitskala festlegt, und da deren untere Grenze durch die Schwingung des H_2 mit einer Periode von wenigen Femtosekunden gegeben ist, stellen Femtosekundenpulse generell ein Mittel zur Untersuchung von moleküldynamischen Prozessen in Echtzeit dar. In der kohärenten Kontrolle dienen

Femtosekundenpulse darüber hinaus als Werkzeug zur aktiven Einflußnahme auf den Verlauf eines bestimmten molekularen Prozesses. Ausgangspunkt ist dabei die Erkenntnis, daß die durch Ankopplung an ein Laserfeld induzierte molekulare Dynamik beeinflussbar ist durch die Eigenschaften des Laserlichts in Bezug auf zeitliche und spektrale Struktur [13, 14]. Unter Berücksichtigung der molekularen Eigenschaften, wie sie im entsprechenden Hamiltonoperator des Moleküls enthalten sind, besteht die Idee der Kontrolle durch ein geeignetes Laserfeld darin, ein molekulares Wellenpaket aktiv in einen bestimmten Reaktionskanal zu leiten und damit die Produktverteilung der Reaktion zu beeinflussen. Verschiedene Konzepte zur Umsetzung einer kohärenten Kontrolle sind entwickelt (Tannor-Rice [15], Brumer-Shapiro [16]) und experimentell realisiert worden [17–19]. Dabei stellt sich für komplexe Moleküle, die sich einer vollständigen theoretischen Beschreibung entziehen, die Frage, wie denn ein treibendes Laserfeld beschaffen sein muß, um die gewünschte Kontrolle zu erzielen. Durch das Konzept von Rückkopplungsschleifen, die iterativ die optimale Lösung durch Annäherung an eine experimentelle Zielvorgabe finden (Rabitz [20]), konnten erfolgreich grundlegende Kontrolleexperimente durchgeführt werden [21–23].

Obwohl ursprünglich motiviert durch das oben formulierte Ziel der selektiven Bindungsbrechung in Molekülen, wurden Fortschritte in erster Linie bei der kohärenten Kontrolle allgemeiner quantenmechanischer Phänomene erzielt, deren Ansatzpunkt eine elektronische Anregung ist (siehe [24] und darin angegebene Referenzen). Ein Grund für diese Entwicklung ist, daß programmierbar modulierte ultrakurze Laserpulse als eine notwendige Voraussetzung für den Einsatz von Rückkopplungsschleifen bislang nur im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich erzeugt werden können. Im für die direkte Schwingungsanregung relevanten Spektralbereich des mittleren Infrarot (MIR), also für Wellenlängen zwischen 3 und 20 μm ($500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), gab es noch keine solchen Modulationstechniken, wohl aber seit einigen Jahren durch Frequenzkonvertierung erzeugte Femtosekundenpulse mit hohen Feldstärken. Während solche Pulse einerseits bereits in der zeitauflösenden Spektroskopie von Molekülen eingesetzt wurden (siehe z.B. [25–32]), ist doch andererseits bei Beginn dieser Arbeit wenig über eine aktive Einflußnahme auf die Moleküldynamik oder -kinetik durch gezielte oder sogar optimierte Anregung von Schwingungen bekannt gewesen. Stellen nun solche Pulse in Verbindung mit dem Konzept der kohärenten Kontrolle ein Mittel dar, um die selektive Bindungsbrechung erneut in Angriff zu nehmen? Kann durch modulierte infrarote Laserpulse eine Kontrolle der Grundzustandsdynamik von Molekülen im Sinne einer selektiven Kanalisierung des molekularen Wellenpaketes erreicht werden? Diese Fragen definieren den zugrunde liegenden Kontext dieser Arbeit.

Ein Experiment zur optimierten Wechselwirkung eines Moleküls mit Laserpulsen im MIR wurde bisher in der Literatur beschrieben: mit 200 fs-Pulsen bei 5 μm aus einem Freielektronen-Laser wurde dabei die Streckschwingung von NO durch Klettern einer „Anregungsleiter“ in den zweiten Oberton erhöht angeregt [33]. Präzisierte theoretische Überlegungen zur Kontrolle der Grundzustandsdynamik gab es im wesentlichen zwei: Zum einen wurde vorgeschlagen, die Dissoziationsrate eines zweiatomigen Moleküls durch mit einem geeigneten „Frequenzchirp“ versehene ultrakurze Laserpulse im MIR zu erhöhen [34]. Zum anderen existieren Vorschläge, wie man mit komplex modulierten Pulsen im MIR die selektive und vollständige Anregung genau eines Zustandes in einer Mode erreicht [35, 36].

In dieser Arbeit werden deshalb folgende Fragestellungen bezüglich isolierter molekularer Systeme bearbeitet und beantwortet: Wie effizient läßt sich ein Populationstransfer in hohe Schwingungsmoden mit Pulsen im MIR anregen, also Energie in einer bestimmten Mode deponieren? Kann man für die Anregung auf der Femtosekunden-Skala die intramolekulare Energieumverteilung vernachlässigen? Lassen sich durch Schwingungsanregung unimolekulare Dissoziationen initiieren? Läßt sich dann durch modulierte MIR-Pulse die Anregung und die Dissoziation auch optimieren? Schließlich: Wie kann man Laserpulse im MIR programmierbar modulieren, um den Einsatz von Rückkopplungsschleifen zur Identifikation von optimalen Pulsen zu ermöglichen?

Gliederung der Arbeit

Das erste Kapitel befaßt sich mit den notwendigen Grundbegriffen zur molekularen Schwingungsanregung, Energieumverteilung und Dissoziation. Diese werden anhand eines Experiments zur Messung des Energieflusses zwischen zwei Schwingungsfreiheitsgraden im Salpetersäure-Molekül erläutert. Insbesondere wird dabei durch Anregung und Abfrage des Moleküls durch Femtosekundenpulse eine Zeitkonstante für die intramolekulare Energieumverteilung erhalten [37]. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Lasersystem zur Erzeugung von Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot und die zugehörige Diagnostik sind dabei im Anhang A beschrieben.

Im zweiten Kapitel werden Dissoziationsexperimente im elektronischen Grundzustand an den Molekülen Chromhexacarbonyl und Diazomethan vorgestellt, bei denen die Dissoziation ausschließlich durch Anregung einer selektiven Mode in hohe Schwingungszustände induziert wurde. Beim Diazomethan wird die Dissoziation zeitaufgelöst gemessen: Eine ultraschnelle Zeitkonstante wird gefunden, die aus einer Reaktion des Moleküls resultiert, die schneller als die statistische Umverteilung der Schwingungsenergie im Molekül verläuft [38, 39].

Der dritte Teil der Arbeit behandelt die Kontrolle der Dissoziationsreaktion des Chromhexacarbonyls. Durch modulierte Pulse im mittleren Infrarot wird die Anregung im Molekül -also die Deposition von Energie in einer Schwingungsmode- optimiert und die Dissoziationswahrscheinlichkeit des Moleküls erhöht. Die experimentellen Ergebnisse sind dabei in sehr guter Übereinstimmung mit einer theoretischen Simulation der Schwingungsanregung [40].

Im vierten Kapitel wird auf die Möglichkeit der programmierbaren Formung von Femtosekundenpulsen im MIR eingegangen. Durch Verlagerung der aktiven Modulation in den nahinfraroten Bereich und anschließenden Transfer der generierten Pulsformen in den MIR-Bereich durch Frequenzmischung werden komplex modulierte Pulse erzeugt, z.B. Doppelpulse mit variabler relativer Phase und Mehrfachpuls-Strukturen [41, 42].

Zum Abschluß werden die Ergebnisse vor dem Hintergrund der oben erläuterten Fragestellung zusammengefaßt und die sich aufzeigenden konzeptionellen Möglichkeiten anhand von Vorschlägen zu Folgeexperimenten diskutiert.

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- *Controlling molecular ground-state dissociation by optimizing vibrational ladder climbing*, T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K.L. Kompa, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 2021 (2003)
- *Programmable amplitude and phase modulated laser pulses in the mid-infrared*, T. Witte, D. Zeidler, D. Proch, K.L. Kompa und M. Motzkus, *Optics Letters* **27**, 131 (2002)
- *Femtosecond pulse shaping in the mid-infrared by difference-frequency mixing*, T. Witte, K.L. Kompa und M. Motzkus, *Applied Physics B*, **76**, 467 (2003)
- *IR-UV double-resonance photodissociation of nitric acid viewed as molecular information processing*, T. Witte, C. Bucher, F. Remacle, D. Proch, K.L. Kompa und R.D. Levine, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **40**, 2512 (2001)
- *Molecular dissociation by mid-IR femtosecond pulses*, L. Windhorn, T. Witte, J. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K.L. Kompa und W. Fuß, *Chemical Physics Letters* **357**, 85 (2002)
- *Getting ahead of IVR: A demonstration of mid-infrared induced molecular dissociation on a sub-statistical time scale*, L. Windhorn, J.S. Yeston, T. Witte, W. Fuß, M. Motzkus, D. Proch, C.B. Moore und K.L. Kompa, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 641 (2003)
- *Chirp-controlled ground-state photodissociation of Cr(CO)₆*, T. Witte, L. Windhorn, J.S. Yeston, D. Proch, M. Motzkus und K.L. Kompa *Ultrafast Phenomena XIII*, R.D. Miller, M.M. Murnane, N.F. Scherer, A.M. Weiner (Eds.), Springer Verlag Berlin, Series in Chemical Physics, S. 340 (2002)
- *Breaking bonds with mid IR pulses: Femtosecond photolysis of gas-phase metal carbonyls*, L. Windhorn, T. Witte, J.S. Yeston, M. Motzkus, D. Proch, K.L. Kompa und W. Fuß *Ultrafast Phenomena XIII*, R.D. Miller, M.M. Murnane, N.F. Scherer, A.M. Weiner (Eds.), Springer Verlag Berlin, Series in Chemical Physics, S. 94 (2002)

Durch Mitarbeit in Projekten, die thematisch außerhalb des Kernbereichs dieser Arbeit lagen, sind folgende Publikationen entstanden:

- *Optical parametric amplification of a shaped white-light continuum*, D. Zeidler, T. Witte, D. Proch und M. Motzkus, *Optics Letters* **26**, 1921 (2001)
- *Direct observation of charge transfer reactions in nanoscopic test tubes: Self-ionization in HNO₃ clusters*, C.R. Gebhardt, T. Witte und K.L. Kompa, *ChemPhysChem* **4**, 308 (2003)

Kapitel 1

Molekulare Schwingungsanregung, Energieumverteilung und Dissoziation

In diesem Kapitel werden einige grundlegende Begriffe und Zusammenhänge der Schwingungsanregung und Dissoziation von Molekülen, ausgelöst und kontrolliert durch ultrakurze Laserfelder, beschrieben. Generell gibt es zur Thematik der Molekülphysik und Molekül-Laser-Wechselwirkung eine umfassende Literatur (z.B. [43–45]). Für den Bereich der Femtochemie, also speziell der zeitauflösenden Untersuchung der Moleküldynamik mit Femtosekundenpulsen, sei etwa auf Ref. [12, 46–49] verwiesen.

Die Darstellung erfolgt hier durch Beschreibung eines Experiments zur Photodissoziation der Salpetersäure über schwingungsangeregte Zustände. Als laserinduzierte chemische Reaktion betrachten wir die unimolekulare Photodissoziation und unterscheiden dabei in dieser Arbeit zwischen zwei Schemata:

- „Vibrationally mediated photodissociation“: Dissoziation *über* einen schwingungsangeregten Zustand. Dabei wird selektiv eine Molekülschwingung angeregt und anschließend durch einen zweiten Laserpuls bei einer ultravioletten oder sichtbaren Wellenlänge, die nur von den schwingungsangeregten Molekülen absorbiert wird, eine Photoreaktion ausgelöst.
- „Vibrationally induced photodissociation“: Dissoziation durch *alleinige* Schwingungsanregung. Im Molekül wird über Schwingungsanregung Energie deponiert, die ausreicht, das Molekül zu dissoziieren, indem über Energieumverteilung Schwingungsenergie in die dissoziative Koordinate gelenkt wird. In dieser Dissoziationsreaktion ist kein zweiter Anregungsschritt durch einen weiteren Laserpuls involviert.

In Kap. 2 und 3 werden Experimente zum zweiten Schema vorgestellt. In diesem Kapitel wird auf den ersten Punkt eingegangen. Das Prinzip des folgenden Experiments beruht auf dem Konzept der von Letokhov vorgeschlagenen „vibrationally mediated chemistry“ [2], bei der der Reaktionsverlauf durch Schwingungsenergie in geeigneten Koordinaten kontrolliert werden kann.

Parallel zu den molekülphysikalischen Grundlagen werden auch einige der experimentellen Werkzeuge beschrieben, die in den Experimenten der Kapitel 2 – 4 eingesetzt werden.

1.1 Schwingungsanregung im anharmonischen Potential

Ein Molekül wird quantenmechanisch durch den entsprechenden Hamiltonoperator $H(q, Q) = T(q, Q) + V(q, Q) \equiv H_0$ beschrieben, wobei q die elektronischen und Q die Kernkoordinaten bezeichnen sollen. Die Energieeigenfunktionen Ψ mit den Energieeigenwerten E sind die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

Im Rahmen der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung, deren Gültigkeit im folgenden angenommen ist, wird die dynamische Kopplung zwischen Elektronen und Kernen vernachlässigt und die Funktion Ψ in einen elektronischen und einen nuklearen Anteil separiert [43, 50]. Löst man dann zunächst die Schrödinger-Gleichung für ortsfeste Kerne mit Koordinaten Q , so erhält man schließlich eine Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Kerne in „elektronischen“ Potentialen $V_{BO}(Q)$. Für den elektronischen Grundzustand und für kleine Auslenkungen der $3N$ Koordinaten Q eines N -atomigen Moleküls kann das Potential in eine Taylorreihe um $Q_i = 0$ entwickelt werden [51]:

$$\begin{aligned} V_{BO}(Q) = & V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right) Q_i \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) Q_i Q_j \\ & + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \right) Q_i Q_j Q_k \\ & + \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

Der erste Term ist konstant und kann weggelassen werden. Die Terme der ersten Summe sind Null, da die Entwicklung um die Gleichgewichtslage erfolgt. Die Terme der zweiten Summe sind durch Koordinatentransformation diagonalisierbar, so daß es im zugehörigen Bezugssystem aus $3N - 6$ Normalkoordinaten K_i keine gemischten Ableitungen gibt. Ein nur bis zu diesen Termen berücksichtigtes Potential beschreibt die harmonische Näherung, die aus einem System mit $3N - 6$ harmonischen Oszillatoren der jeweiligen Frequenz ω_i und Schwingungsenergie

$$E = \sum_i \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.3)$$

besteht. Zwischen diesen Oszillatoren bestehen keine Kopplungen, d.h. es findet kein Energietransfer zwischen den einzelnen Moden statt, und die Energiedifferenz ΔE zwischen benachbarten Niveaus $(n_i, n_i + 1)$ einer Mode ist konstant.

In den höheren Termen von Gl. 1.2 sind dann allerdings Kopplungen zwischen Normalmoden enthalten. Außerdem verändert sich die funktionale Form des Potentials in einer Weise, daß es anharmonisch wird. Ein Beispiel für ein anharmonisches Potential ist das des eindimensionalen sogenannten Morse-Potentials [50]:

$$V_M(K) = D [1 - \exp(-a \cdot K)]^2, \quad a = \sqrt{k/(2D)}, \quad (1.4)$$

bei dem D die Summe aus Dissoziations- und Nullpunktsenergie bezeichnet. In einem solchen Potential haben die Energieeigenwerte E_i die Form

$$\begin{aligned} E_i = & \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - B \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \\ \text{mit } B = & \left[\frac{\hbar a^2}{2m\omega_0} \right], \\ \text{und } \omega_0 = & \sqrt{k/m}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Insbesondere nehmen die Energieabstände zwischen benachbarten Niveaus mit zunehmender Quantenzahl ab. Die Konstante B wird i.a. als Anharmonizitätskonstante bezeichnet. Das Modell des Morse-Oszillators wird in Kap. 3 noch detaillierter behandelt, um die Anregung einer ausgewählten Schwingungsmode durch ein Laserfeld zu simulieren.

Die Wechselwirkung zwischen einem elektromagnetischen Feld der Stärke ϵ und einer Molekülschwingung wird mit der Dipol-Kopplung erfaßt [50, 52]:

$$H_{WW} = -\mu \cdot \epsilon, \quad (1.6)$$

wobei μ das molekulare Dipolmoment ist, das sich als Summe eines permanenten und eines induzierten Beitrags $\mu = \mu_0 + \mu_{ind}$ schreiben läßt. In linearer Näherung folgt dann mit $\mu \parallel \epsilon$

$$H_{WW} = - \left[\frac{\partial \mu_0}{\partial K} K + \frac{\partial \mu_{ind}}{\partial K} K \right] \epsilon. \quad (1.7)$$

Der zweite Teil dieser Summe beschreibt die Ramanstreuung, die im weiteren Verlauf keine Rolle mehr spielen wird. Der erste Term dagegen bezeichnet die Wechselwirkung einer Normalmode mit einem (infraroten) Laserfeld, wie sie z.B. im Kap. 2 und 3 auftreten wird. Hängt das Dipolmoment gar nicht von einer bestimmten Normalkoordinate ab, so ist diese Mode nicht „infrarotaktiv“ bzw. nicht „ramanaktiv“. Höhere Terme in der Entwicklung des Dipolmoments ermöglichen Übergänge, bei denen mehrere Schwingungsquanten beteiligt sind, also die Anregung von Obertönen und Kombinationsschwingungen.

Für den Gesamthamiltonoperator aus Gl. 1.1 folgt mit Gl. 1.6:

$$H = H_0 + H_{WW} = V_{BO} + T + H_{WW}. \quad (1.8)$$

1.2 Intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie

Ein im Zusammenhang mit hochangeregten molekularen Schwingungszuständen und den durch sie beeinflussten chemischen Vorgängen im Allgemeinen wichtiger Prozess besteht in der Umverteilung von Schwingungsenergie auf viele Freiheitsgrade des Moleküls. Dieser Energiefluß wird als „Intramolecular Vibrational Energy Redistribution“ bezeichnet. Ausführliche Darstellungen dieses komplexen Prozesses finden sich in den Übersichtsartikeln von Nesbitt und Field [53] bzw. Lehman und Scholes [54]. Im folgenden wird eine kurze Beschreibung der für die nachfolgenden Experimente wesentlichen Aspekte gegeben.

Durch einen ultrakurzen Laserpuls wird im Molekül ein sogenannter „heller Zustand nullter Ordnung“ Ψ angeregt. Obwohl „Zustand“ genannt, ist dies kein stationärer Zustand des molekularen Hamiltonoperators, sondern eine Überlagerung eben solcher Eigenzustände, die eine zum Zeitpunkt der Anregung $t = 0$ lokalisierte Schwingungsanregung beschreibt. Die wahren molekularen Eigenzustände (ME) sind nun aber in der Regel gar nicht bekannt. Ein oft angewandtes Konzept zur molekularen Schwingungsanregung besteht in der Charakterisierung der durch den Laserpuls angeregten Schwingung durch eine Basis aus oben genannten Normalmoden in der harmonischen Näherung. Diese Basiszustände werden dann als gekoppelt betrachtet. Wären tatsächlich alle Kopplungen bekannt, ließen sich durch eine geeignete Transformation, die den Hamiltonoperator vollständig diagonalisierte, die wahren ME bestimmen. Ein „heller Zustand nullter Ordnung“ wird zum Zeitpunkt der Präparation näherungsweise mit der Anregung einer Normalmode identifiziert und mit den gleichen $3N - 6$ Schwingungsquantenzahlen benannt. Zu beachten ist, daß in der Literatur auch die Bezeichnung der ME durch die gleichen Quantenzahlen erfolgt.

Wichtig ist nun, daß sich der bei $t = 0$ präparierte Zustand Ψ , also die Überlagerung der beteiligten ME, zeitlich entwickeln wird. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Umverteilung der zunächst lokalisierten Schwingungsenergie in die an der Überlagerung bei $t = 0$ beteiligten ME, also der Verteilung der Schwingungsenergie auf viele Freiheitsgrade im Molekül. Dies ist die oben genannte „Intramolecular Vibrational Energy Redistribution“ (IVR). Für molekulare Dissoziationen spielt IVR eine große Rolle, denn für diesen Schritt muß die Energie in die Dissoziationskoordinate kanalisiert werden. Man kann IVR in drei prinzipielle (Grenz-)Bereiche unterteilen:

1. IVR-freier Bereich: Ein angeregter Zustand koppelt an keine andere Mode, oder es ist kein energiegleicher Zustand vorhanden, und die Energie bleibt lokalisiert. Dieser Zustand zerfällt dann durch strahlenden Zerfall in den Grundzustand, oder durch externe Einflüsse, wie z.B. Stöße.
2. Bereich eingeschränkter IVR-Prozesse: Der angeregte Zustand koppelt an eine geringe Zahl anderer Moden. Energie fließt aus dem angeregten Zustand in diese wenigen anderen Moden, und ggf. sogar wieder zurück. Zeitaufgelöste Messungen dieses Energieflusses zeigen dann Oszillationen als Manifestation der Verlagerung des Schwerpunktes der deponierten Energie von einer Mode in eine andere und zurück [55].
3. Statistischer IVR-Bereich: Der angeregte Zustand koppelt an eine große Anzahl von Moden, die wiederum an weitere Moden gekoppelt sind („tier model“). Die anfangs in einem angeregten Zustand lokalisierte Energie verteilt sich vollständig und statistisch auf alle Moden des Moleküls. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist durch diese Modenkopplung bestimmt.

Eine durch IVR dominierte Lebensdauer hängt dabei nicht allein von der Dichte der Zustände ab, an die die angeregte Mode koppeln kann, sondern insbesondere von der jeweiligen Kopplungsstärke. Da die Kopplungen im Molekül die Lebensdauer von angeregten Zuständen bestimmen, kann umgekehrt aus der Bestimmung von Zerfallszeiten eines Zustandes auf IVR-Raten und Kopplungsstärken zurückgeschlossen werden. Für die Bestimmung einer Lebensdauer sind prinzipiell Messungen im Frequenzbereich möglich, in denen über Linienbreiten auf

die Lebensdauer des Zustandes geschlossen wird, oder Messungen im Zeitbereich, in denen durch Abfrage der Besetzung eines Zustandes deren Zu- bzw. Abnahme direkt zeitaufgelöst bestimmt wird.

Im folgenden Abschnitt wird ein solches zeitauflösendes Experiment vorgestellt: Darin wird im elektronischen Grundzustand eine bestimmte Schwingung angeregt und die Energieumverteilung (IVR) auf eine andere durch Messung der selektiven Photodissoziation beobachtet.

1.3 Ein Beispiel: IR-UV-Doppelresonanz-Dissoziation der Salpetersäure

1.3.1 Prinzip der „Vibrationally Mediated Photodissociation“

Hängt ein Molekülpotential V von m Normalmoden ab, läßt sich das Potential als eine m -dimensionale Potentialfläche im $m + 1$ -dimensionalen Raum darstellen [56]. Im folgenden wird das Molekül HONO_2 betrachtet (s. Abb. 1.1). Von den 9 Normalmoden dieses Moleküls sind hier zwei relevant: die infrarotaktive OH-Streckschwingung ν_1 bei 3550 cm^{-1} und die O-NO_2 -Streckschwingung ν_6 bei 762 cm^{-1} . Beide Schwingungen werden durch die Kernabstände R_{OH} und R_{NO} parametrisiert, wobei R_{NO} dann Reaktionskoordinate für die Photodissoziation der Form



ist, d.h. die Dissoziation des Moleküls erfolgt entlang der R_{NO} -Achse. Für die drei niedrigsten Singulettzustände sind die Potentialkurven des Moleküls entlang dieser Dissoziationskoordinate in Abb. 1.2 aufgetragen [57]. Die Photodissoziation könnte also zum Beispiel über die Anregung einer der drei elektronischen Zustände S_1 bis S_3 erfolgen [58].

Anstelle der direkten Photodissoziation durch Einstrahlung eines geeigneten Photons im UV-Bereich kann an HONO_2 das oben genannte Prinzip der Dissoziation über einen schwingungsangeregten Zustand demonstriert werden. Schematisch ist dies in Abb. 1.3 gezeigt. Ein Laserpuls der Wellenlänge λ_2 kann das Molekül ABC nicht aus dem Grundzustand auf die dissoziative elektronische Potentialfläche anregen, wenn λ_2 langwelliger als das Absorptionsspektrum

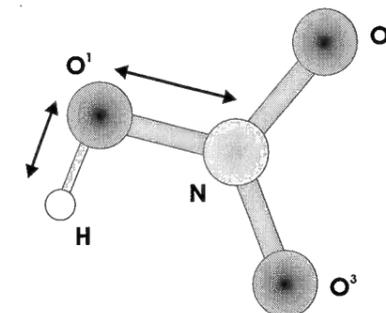


Abbildung 1.1: Das Salpetersäuremolekül HONO_2 . Gekennzeichnet sind die IR-aktive OH-Streckschwingung ν_1 und die dissoziative O-NO_2 -Streckschwingung ν_6 .

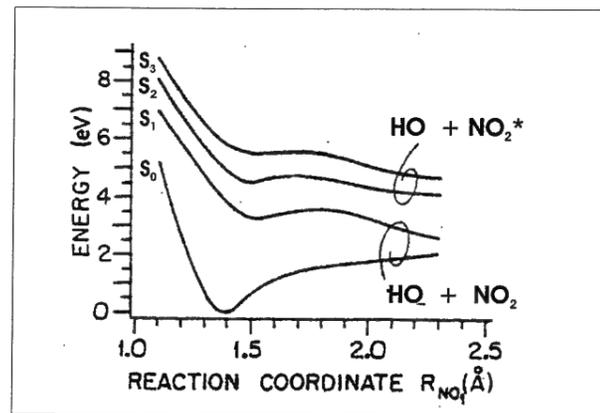


Abbildung 1.2: Potential des elektronischen Grundzustandes S_0 und der niedrigsten drei dissoziativen Singulettzustände S_1 - S_3 (aus Ref. [57]). Der Stern am Reaktionsprodukt NO_2^* kennzeichnet dessen elektronische Anregung nach Dissoziation über S_2 und S_3 .

ist. Wird das Molekül aber vorher mit einem Laserpuls der Wellenlänge λ_1 schwingungsangeregt, so reicht die Addition beider Photonenenergien aus, um die dissoziative Potentialfläche zu erreichen. Mit anderen Worten: das Molekül dissoziiert bei Einstrahlung des Feldes mit λ_2 nur, wenn es im elektronischen Grundzustand vorher in einem bestimmten Schwingungsniveau ν_i mit $i > 0$ war. Ein weiterer Unterschied zur direkten Photodissoziation liegt dann in den unterschiedlichen Franck-Condon-Faktoren, die für die elektronische Anregung relevant sind. Durch die Präparation hoch angeregter Schwingungszustände lassen sich Regionen auf der Potentialfläche erreichen, deren Franck-Condon-Faktoren wesentlich größer sind als die des Schwingungsgrundzustandes [59–61].

Beim HONO_2 -Molekül wurden solche Experimente in der Gruppe von F.F. Crim durchgeführt [62, 63]. In einem Doppelresonanzexperiment mit Nanosekundenlasern wurde im ersten Schritt zunächst der dritte Oberton der OH-Streckschwingung angeregt ($4\nu_1$, $\lambda_1 = 755 \text{ nm}$), und dann im zweiten Schritt das Molekül über S_2 dissoziiert ($\lambda_2 = 355 \text{ nm}$) [62]. Aus dem Vergleich mit der Dissoziationsrate nach einer isoenergetischen Ein-Photonen-Anregung mit $\lambda_3 = 241 \text{ nm}$ folgte, daß die Schwingungsanregung den Absorptionsquerschnitt für die anschließende elektronische Anregung von $\approx 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ um drei Größenordnungen auf $\approx 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ erhöht. Die Umverteilung der Schwingungsenergie findet in einem Zeitfenster statt, das kleiner als die Dauer der Nanosekunden-Anregungspulse ist. Es ist deshalb auch nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, ob von unterschiedlichen Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustands unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten in den dissoziativen elektronischen Zustand bestehen; die Zwei-Photonen-Anregung ist nicht selektiv auf genau eine Schwingungskordinate des Moleküls.

Eine Verbesserung dieses Experiments, die die notwendige Zeitauflösung ermöglicht, ergibt sich aus der Anwendung von Femtosekundenpulsen. Da typische Zeitskalen für IVR im Bereich von $10^{-8} - 10^{-13} \text{ s}$ liegen, sind Prozesse der Energieumverteilung im Molekül prinzipiell mit fs-Pulsen zeitlich auflösbar, indem ein durch einen ersten Laserpuls präpariertes Wellenpaket durch einen verzögerten zweiten Laserpuls in seiner zeitlichen Entwicklung abgefragt

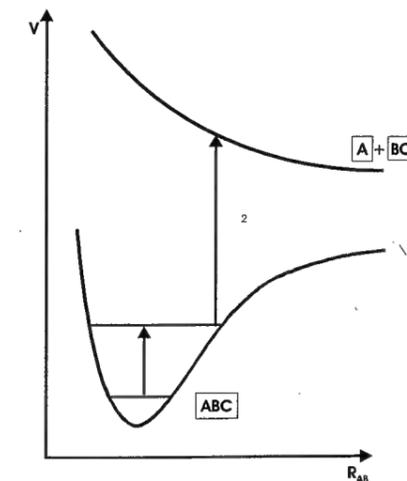


Abbildung 1.3: Schema eines Experiments zur Photodissoziation über einen schwingungsangeregten Zustand ("Vibrationally mediated photodissociation"): Die Dissoziation durch den zweiten Laserpuls der Wellenlänge λ_2 über ein dissoziatives elektronisches Potential erfolgt nur, wenn das Molekül bereits durch einen ersten Laserpuls der IR-Wellenlänge λ_1 schwingungsangeregt wurde.

wird (Prinzip der Pump-Abfrage-Messung). Ein solches Experiment wurde in Ref. [63] und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt [37]. Die Potentialkurve wird nun durch Einbeziehung der zweiten Koordinate R_{OH} erweitert zu einer zweidimensionalen Potentialfläche des Salpetersäuremoleküls im elektronischen Grundzustand. Diese Fläche entspricht einem zweidimensionalen Unterraum des 9-dimensionalen Potentials V . Die anderen 7 Koordinaten seien dabei als im Gleichgewichtswert eingefroren angenommen.

In Abb. 1.4 ist das prinzipielle und idealisierte Schema einer zeitaufgelösten Messung der Photodissoziation von HONO_2 über Schwingungszustände der dissoziativen NO-Streckschwingung im elektronischen Grundzustand verdeutlicht. Es entspricht dem oben beschriebenen Ansatz, daß ein zweiter Laser-Puls das Molekül nur dann in den dissoziativen elektronischen Zustand anregt, wenn sich das Molekül bereits im Grundzustand in einem angeregten Schwingungszustand befindet. Es kommt aber eine schwingungsselektive Komponente hinzu: die Dissoziation gelingt nur, wenn das Molekül in Richtung der Koordinate R_{NO} schwingungsangeregt ist, denn im Gegensatz zur OH-Schwingung ist diese Franck-Condon-aktiv. Die Anregung durch den ersten Laser erfolgt nun aber durch einen infraroten Puls in der zu ν_6 orthogonalen OH-Streckschwingung ν_1 . Ohne Energiefluß von der OH- in die NO-Schwingung erfolgt deshalb keine Dissoziation durch den zweiten (Probe-) Laserpuls. Im nächsten Schritt wird dann über die Kopplung der Moden eine intramolekulare Energieumverteilung mit der Auswirkung erfolgen, daß Anteile der im Molekül deponierten Energie in der dissoziativen NO-Koordinate erscheinen. Je mehr Energie in diese Mode fließt, desto effizienter erfolgt die Dissoziation des Moleküls durch den zweiten Laserpuls. Durch Variation des Zeitabstandes zwischen beiden Pulsen ist deshalb der Energiefluß zwischen der ν_1 - und der ν_6 -Mode zeitlich auflösbar.

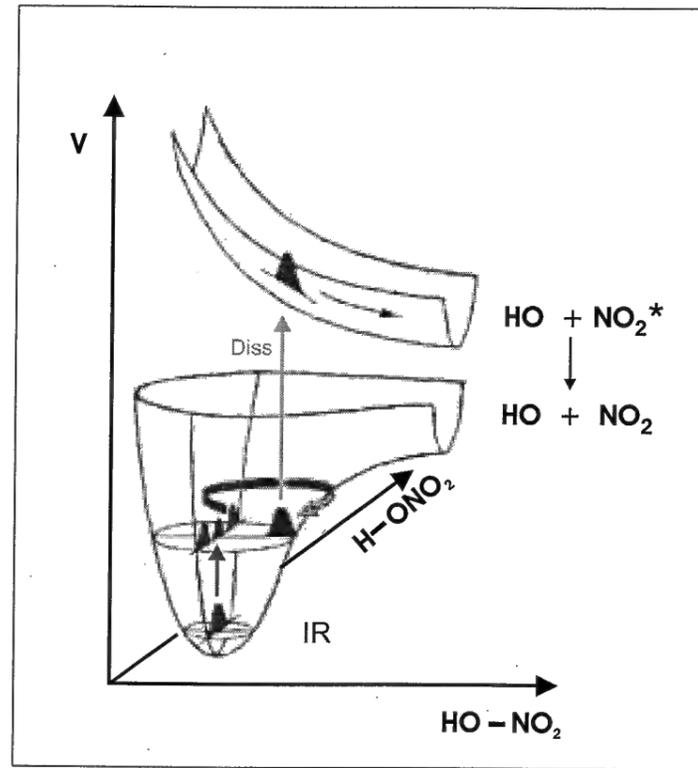
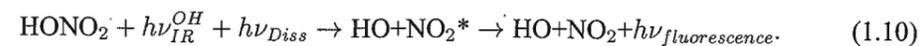


Abbildung 1.4: Schema eines Experiments zur zeitaufgelösten Photodissoziation der Salpetersäure über einen schwingungsangeregten Zustand nach Ref. [63]: Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird der erste Oberton $2\nu_1$ durch einen Femtosekunden-IR-Laserpuls mit λ_{IR} bei $1.44 \mu\text{m}$ angeregt. Auf einer für die Kopplung des Systems spezifischen Zeitskala findet ein Energiefluß in die O-NO₂-Mode ν_6 statt. Von der schwingungsangeregten ν_6 -Mode kann dann mittels eines zweiten Femtosekunden-UV-Pulses mit λ_{Diss} bei 266 nm die Anregung in den elektronischen Zustand erfolgen, aus dem heraus das Molekül dissoziiert. Durch Variation der Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen ist der Energiefluß zeitlich zu verfolgen.

1.3.2 Zeitaufgelöste Messung der Energieumverteilung

Experimentelle Realisation

Die Durchführung eines solchen Experiments erfordert zwei zeitlich gegeneinander verzögerbare Femtosekundenpulse (s. Beschreibung des Lasersystems in Anhang A) mit geeigneter Wellenlänge, sowie eine Methode, die Dissoziation von HONO₂ nachzuweisen. Dazu wird ausgenutzt, daß nach Dissoziation über den zweiten elektronischen Zustand S_2 das Fragment NO₂ im elektronisch angeregten Zustand entsteht. Durch eine Messung der entsprechenden Fluoreszenz läßt sich also eine Dissoziation nachweisen. Das Reaktionsschema lautet wie folgt:



Die Schwingungsanregung erfolgt durch Anregung des ersten Obertons der OH-Streckschwingung mit Laserpulsen der Wellenlänge bei $1.44 \mu\text{m}$. Der zweite, dissoziative Laserpuls liegt im Ultravioletten (UV) bei 266 nm . Beide Photonenenergien zusammen ergeben etwa die Energiedifferenz zum zweiten elektronischen Potential, wie aus den Potentialflächen in Abb. 1.2 und aus Ref. [64] abzuleiten ist.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 1.5 skizziert. Die IR- und UV-Pulse werden kollinear in eine Fluoreszenz-Zelle fokussiert. Der zeitliche Abstand ist mittels einer elektronisch ansteuerbaren mechanischen Verzögerungsstrecke einstellbar. Der räumliche Überlapp zwischen beiden Pulsen wird mit Hilfe einer CCD-Kamera am Ort des Fokus optimiert. Dabei ist der Fokus des IR-Pulses mit einem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$ etwa doppelt so groß wie der des UV-Pulses. Senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Laserstrahlung wird mit einem Spiegelobjektiv (Coherent X15/0.5NA) in Kombination mit einem gegenüber positionierten Fokussierspiegel die Fluoreszenz über einen Raumwinkel von etwa $1/10 \cdot 4\pi$ mit einer Linse auf einen Photomultiplier (Electron Tubes 9893Q) fokussiert, dessen Kathode im relevanten Spektralbereich der Fluoreszenz des Reaktionsproduktes NO₂ von etwa $500 - 600 \text{ nm}$ empfindlich ist. Die Fluoreszenz ist wegen des geringen Drucks der gasförmigen HONO₂-Probe in der Zelle (s.u.) sehr

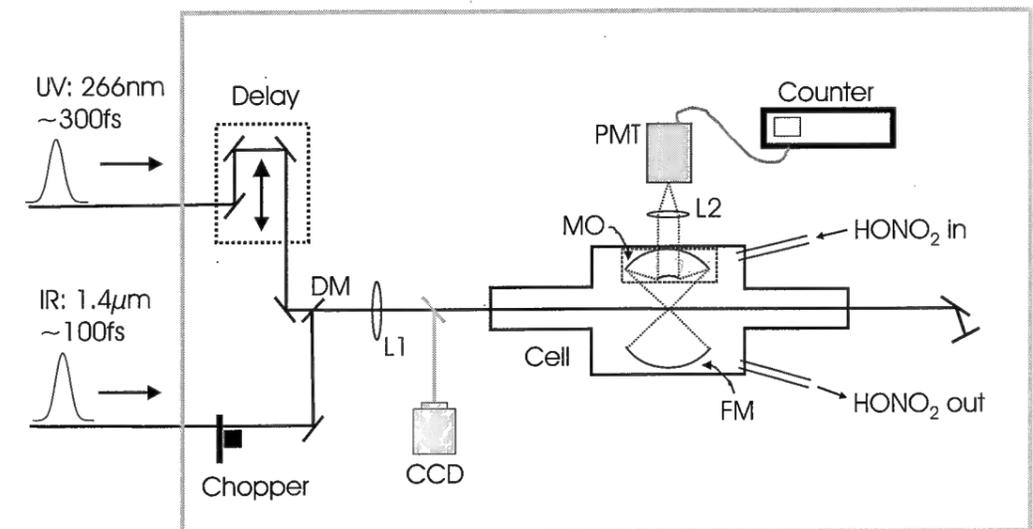


Abbildung 1.5: Aufbau des Experiments zur zeitaufgelösten Photodissoziation von HONO₂, das im Prinzip einem Zwei-Farb-Pump-Abfrage-Schema entspricht. Der IR-Pump-Puls wird mit dem UV-Abfrage-Puls zeitlich und örtlich kollinear in einer Fluoreszenz-Zelle überlagert. Der örtliche Überlapp wird mit Hilfe einer CCD-Kamera optimiert und während des Experiments überwacht. Durch die Zelle wird kontinuierlich gasförmiges HONO₂ gepumpt ($p \approx 20 \text{ Pa}$). Die Fluoreszenzdetektion erfolgt durch Einzelphotonenzählung (Photomultiplier und elektronischer Zähler). Chopper: Jeder zweite IR-Puls wird zur unmittelbaren Hintergrundmessung geblockt. DM: Dichroitischer Spiegel. L1: Linse mit $f=300 \text{ mm}$. MO und FM: Spiegelobjektiv und gegenüber positionierter Fokussierspiegel für optimalen Lichteinfall. L2: Linse mit $f=5 \text{ cm}$ zur Fokussierung des Fluoreszenzlichts auf die Kathode des mit dem Zähler verbundenen Photomultipliers (PMT).

schwach und wird deshalb über Einzel-Photonenzählung detektiert. Dazu ist der Photomultiplier mit einem Photonenzähler (Stanford Research SR400) verbunden. Das zeitliche Schema des Nachweises ist in Abb. 1.6 gezeigt: Ein Detektionsfenster des Zählers von $1 \mu\text{s}$ wird 50 ns nach Eintreffen der Laserpulse geöffnet, so daß Beiträge durch Streulicht von an den Fenstern der Zelle entstehendem Weißlicht oder Restanteilen im sichtbarem Spektralbereich aus dem OPA minimiert werden. Innerhalb des Zeitfensters von $1 \mu\text{s}$ wird der Hauptteil der Fluoreszenz detektiert. Eine Vergrößerung des Fensters bewirkte keine signifikante Signalerhöhung mehr, aber stattdessen eine Erhöhung des Rauschens durch den Dunkelstrom des Photomultipliers. Das oben beschriebene Schema, in dem der zweite Laserpuls alleine das Molekül nicht dissoziiert, ist eine idealisierte Situation. In der Praxis ist es jedoch so, daß auch für den UV-Puls von 266 nm eine Wahrscheinlichkeit besteht, das Molekül zu dissoziieren, da das Spektrum des Pulses mit dem langwelligen Ausläufer des UV-Absorptionsspektrums des Moleküls überlappt. Insofern wird man mit der einleitenden Schwingungsanregung eine von Null verschiedene Dissoziationsrate erhöhen. Die tatsächliche Messung besteht daher aus einer Differenzmessung der Photonenzählraten mit nur dem UV-Puls und mit der IR+UV-Pulssequenz. Der Hintergrund-Beitrag durch Dissoziation des Moleküls mit nur dem UV-Puls könnte minimiert werden, indem man dessen Photonenenergie verringert. Dazu müßte die UV-Wellenlänge variiert werden können. Da in diesem Experiment der UV-Puls durch Frequenzverdrehung des fundamentalen Laserpulses des Gesamtsystems erzeugt wird, war eine solche Variation noch nicht möglich. Ein solcher Hintergrund stellt aber andererseits auch kein Problem dar, solange es eine signifikante Erhöhung der Dissoziationsrate durch die Schwingungsanregung gibt und man die beschriebene Differenzmessung durchführen kann. Zu diesem Zweck ist im Strahlengang des IR-Pulses ein Chopper eingefügt, der an die Repetitionsrate des Lasers phasengekoppelt ist, mit halber Repetitionsrate getriggert wird, und der so genau jeden zweiten IR-Puls blockt. Die Differenzmessung erfolgt dann durch Abziehen der Photonenzählraten aus jeweils zwei aufeinander folgenden Zählfenstern. Die weiter unten präsentierten Messungen sind auf diese Weise aufgenommen und deshalb hintergrundfrei.

Durch die Zelle wird bei Raumtemperatur kontinuierlich gasförmige Salpetersäure gepumpt: die Zelle ist mit einem Reservoir flüssiger Salpetersäure verbunden, deren Dampfdruck ausreicht, um das Gas in die Zelle zu expandieren. Durch reguliertes Abpumpen wird der Druck in der Zelle konstant auf etwa 20 Pa eingestellt und zugleich eine Ansammlung von Reaktionsprodukten in der Zelle verhindert.

Für jedes Experiment wird eine Probe aus HONO_2 neu präpariert. Aufgrund der starken Auto-

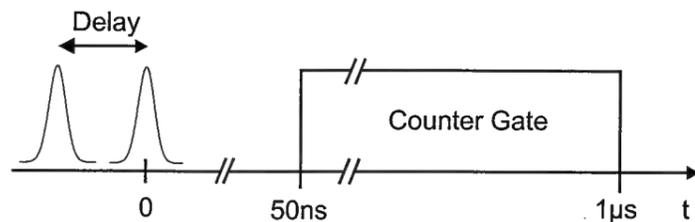


Abbildung 1.6: Zeitliches Schema der Fluoreszenzdetektion. Der Abstand zwischen Pump- und Abfrage-Puls liegt auf der Femto- bis Pikosekunden-Zeitkala. Etwa 50 ns nach Eintreffen der Pulse am Molekül wird das etwa $1 \mu\text{s}$ breite Fenster des Photonenzählers geöffnet.

protolyse-Reaktion in flüssiger Salpetersäure [65] kommt es zur Bildung von NO_2 in der Flüssigkeit, die dadurch gelblich gefärbt ist. Eine bestimmte Menge an rauchender Salpetersäure (Merck, 100%) wird deshalb durch kontinuierlichen Durchfluß von Stickstoff oder Argon von NO_2 getrennt, bis die Säure farblos ist.

Experimentelle Messungen

In Abb. 1.7 ist die Messung der Fluoreszenz von NO_2^* als Funktion der Verzögerungszeit zwischen IR- und UV-Puls aufgetragen. Zu jeder Verzögerungszeit wurden die Photonen-Zählraten von insgesamt 10^4 Fenstern aufgenommen, von denen die Hälfte Hintergrundmessungen ohne IR-Puls waren. Die Zahl der Hintergrundphotonen pro Fenster, die in der Abb. 1.7 bereits abgezogen sind, beträgt ca. 10. Es wird Signal für positive Verzögerungszeiten (Sequenz IR + UV, $\Delta t > 0$) und - zunächst nicht erwartet - auch für negative Verzögerungszeiten (Sequenz UV + IR, $\Delta t < 0$) gefunden, das im Maximalwert 4 – 5 Mal stärker ist und sehr viel schneller ansteigt. Im folgenden werden beide Signalanteile getrennt diskutiert.

Sequenz IR + UV: Dies entspricht dem Prozeß der Dissoziation des HONO_2 -Moleküls über die schwingungsangeregte NO-Streckschwingung. Auf einer Pikosekundenskala erkennt man einen Anstieg der Fluoreszenz, also der pro Laserpulsfolge IR+UV dissoziierten Moleküle. In Abb. 1.8 ist dieser Verlauf für ein Intervall der Verzögerungszeit bis 55 ps in kleineren Zeitschritten noch einmal in einer eigenen Messung dargestellt. Eingezeichnet ist ebenfalls ein einfach-exponentieller Fit an diesen Anstieg mit einer Zeitkonstanten von 15 ps . Für Zeiten ab 55 ps bis mindestens 500 ps bleibt das Signal im wesentlichen konstant.

Wenn man mit dem IR-Laserpuls die Resonanz der direkten Anregung des ersten Obertones der OH-Streckschwingung verläßt, so verschwindet das zugehörige NO_2 -Fluoreszenzsignal. In Abb. 1.9 ist das Ergebnis eines solchen Scans der Zentralwellenlänge des IR-Pulses bei fester Verzögerungszeit von $\Delta t = 240 \text{ ps}$ gezeigt. Die Fluoreszenzstärke wurde in dieser Abbildung auf den Maximalwert bei einer Wellenlänge von 1440 nm normiert. Zu beachten ist, daß die Wellenlänge des IR-Lasers nicht verstellt werden kann, ohne den Überlapp zwischen IR- und UV-Puls in der Zelle zu verändern. Für jede Messung wurde dieser Überlapp daher erneut optimiert. Aufgrund des sehr schwachen Fluoreszenzsignals und der starken Abhängigkeit von einem räumlichen Überlapp der Pulse erhält man Kurven, deren Einzelwerte zwar eine Ungenauigkeit von etwa 25 % aufweisen, die die Abhängigkeit der Dissoziation von der resonanten Anregung des Obertones $2\nu_1$ aber dennoch eindeutig zeigen.

Die Zeitkonstante von $\tau = 15 \text{ ps}$ ist äquivalent zu einer Zeitkonstanten für die Energierelaxation aus der ursprünglich angeregten OH-Streckschwingung durch IVR-Prozesse. Sie ist, wie oben erläutert, Ergebnis der Modenkopplung im Molekül, so daß sich aus einer gemessenen IVR-Rate Γ Rückschlüsse auf die Stärke der Kopplung ziehen lassen. Mittels Fermi's „Goldener Regel“ [43] läßt sich eine erste Abschätzung durchführen. Mit der quadratischen Kopplungsstärke $|V|^2$ und der Zustandsdichte ρ gilt in dieser Näherung analog zur Diskussion in Ref. [63]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho. \quad (1.11)$$

Wird eine Zustandsdichte von $\rho \approx 10/\text{cm}^{-1}$ angenommen [66], so folgt $\sqrt{|V|^2} \approx 0.07 \text{ cm}^{-1}$, d.h. der angeregte Zustand ist nur an wenige andere Zustände des Moleküls gekoppelt. Für eine

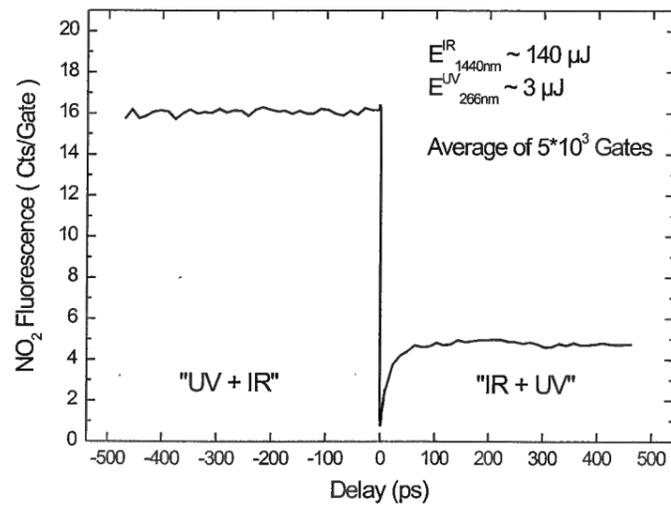


Abbildung 1.7: Fluoreszenz-Signal nach Photodissoziation von HONO₂. Das Signal ist hintergrundbereinigt und über 5000 Zeitfenster gemittelt. Positive Verzögerungszeiten entsprechen einer Sequenz IR+UV. Für diese Zeiten ist ein Anstieg der Fluoreszenz auf einer Pikosekundenskala zu erkennen. Für negative Verzögerungszeiten, also für eine Sequenz UV+IR, ist ebenfalls ein sogar stärkeres Signal vorhanden, das zunächst unerwartet ist (s. Text).

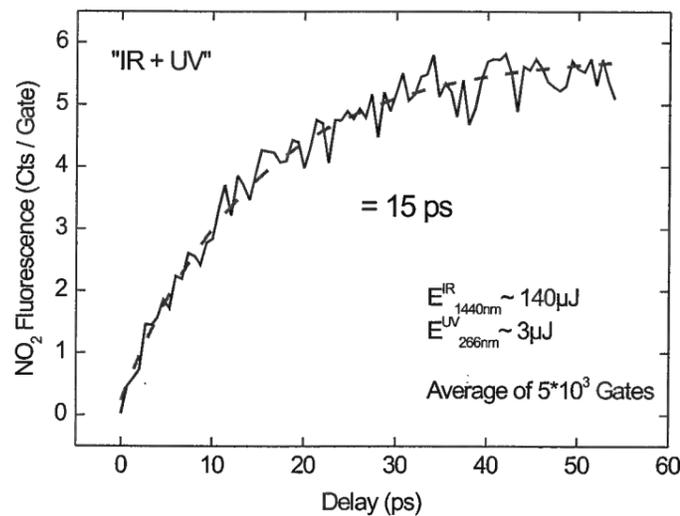


Abbildung 1.8: Fluoreszenz-Signal für positive Verzögerungszeiten bei IR+UV Sequenz in höherer Zeitauflösung als in Abb. 1.7. Eingetragen ist auch ein Fit einer einfach exponentiellen Wachstumsfunktion mit Zeitkonstante $\tau = 15$ ps (gestrichelte Linie), die für den Energiefluß aus der OH-Streckschwingung charakteristisch ist.

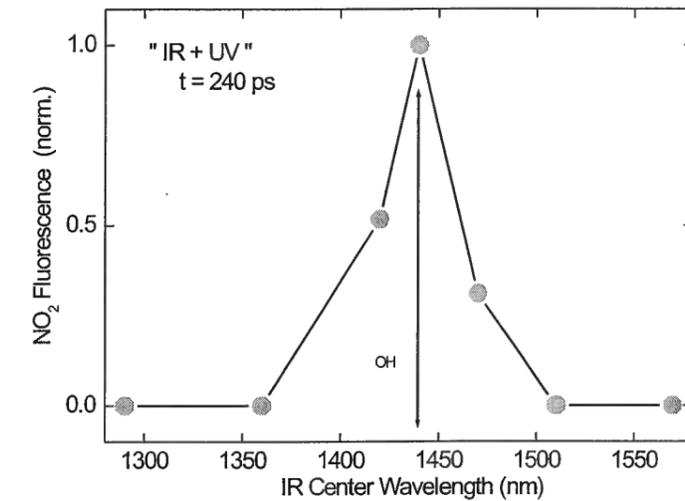


Abbildung 1.9: Fluoreszenz-Signal bei Variation der IR-Wellenlänge. Wenn der Laserpuls aus der Resonanz des ersten Obertones der OH-Streckschwingung läuft, findet keine Dissoziation mehr statt. Der Zeitabstand zwischen IR- und UV-Puls beträgt $\Delta t = 240$ ps.

Diskussion wird an dieser Stelle auf das entsprechende Experiment von Crim *et al.* verwiesen [63], dessen experimentell bestimmte Zeitkonstante des zeitaufgelösten Energietransfers von der ν_1 - in die ν_6 -Mode von 12 ps in dieser Untersuchung recht gut bestätigt wurde, und der in seiner Arbeit weitere Implikationen für den konkreten IVR-Prozess im HONO₂-Molekül diskutiert. Crim *et al.* zeigen und diskutieren in ihrer Arbeit allerdings ausschließlich das Signal für positive Verzögerungszeiten, also für die Sequenz IR+UV. Die Durchführung des Experiments im Rahmen dieser Arbeit war darüber hinaus darin begründet, daß in mehreren Arbeitsgruppen das von Crim publizierte Signal nicht reproduziert werden konnte. Es eignete sich zum anderen, um die Leistungsfähigkeit der Pump-Abfrage-Technik mit fs-Pulsen im IR und UV zur Messung der Grundzustandsdynamik in mehratomigen Molekülen auszuloten. Zum Abschluß sollte noch angemerkt werden, daß die in der Literatur von Crim gewählte Bezeichnung der „Vibrationally Mediated Photodissociation“ für dieses Experiment nicht ganz korrekt ist. Unter Einbeziehung der S_1 -Potentialfläche folgt, daß das HONO₂-Molekül bei Absorption eines UV-Photons bei 266 nm auch dissoziieren kann. Über die vorangehende Anregung des OH-Obertones kontrolliert man dann, ob das Reaktionsprodukt NO₂ leuchtet oder nicht. Der Schwerpunkt der Messung liegt deshalb auf der Bestimmung von Zeitkonstanten der Energieumverteilung, und weitere Experimente könnten darin bestehen, anstelle des ersten Obertons die Fundamentalschwingung (bei $\approx 2.9 \mu\text{m}$) oder den dritten Oberton der OH-Streckschwingung (bei 755 nm) anzuregen, um dann die Zeitkonstanten des Energieflusses in die NO-Streckschwingung in Abhängigkeit vom zunächst angeregten Schwingungsniveau der OH-Schwingung zu bestimmen.

Sequenz UV + IR: Weitere Experimente bei umgekehrter Pump-Abfrage-Sequenz UV + IR legen den Schluß nahe, daß es sich ebenfalls um eine Doppelresonanz handelt, bei der das Molekül mit dem ersten UV-Puls in den elektronischen Zustand S_1 , und von dort mit einem

IR-Puls in den Zustand S_2 angeregt wird, aus dem es ebenfalls dissoziiert. Da es sich hier um eine Dissoziation handelt, die im ersten Schritt eine elektronische Anregung erfordert, liegt die Untersuchung dieses Signals im Prinzip außerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit. Die bezüglich dieses Punktes durchgeführten Messungen und deren Diskussion werden deshalb nicht an dieser Stelle, sondern im Anhang B wiedergegeben.

Kapitel 2

Schwingungsinduzierte Photodissoziation

In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt zum einen auf der Präparation von hochangeregten molekularen Schwingungszuständen durch resonante Femtosekundenpulse im mittleren Infrarot, und zum anderen auf der Demonstration und Untersuchung der durch diese Anregung auslösbaren unimolekularen Dissoziation. Zunächst wird das Prinzip des Kletterns einer Schwingungsleiter im anharmonischen Potential erläutert und in einem Absorptionsexperiment die Besetzung mehrerer Schwingungsniveaus dieser Leiter nachgewiesen. Dann wird die im elektronischen Grundzustand ablaufende Dissoziationsreaktion von Chromhexacarbonyl nachgewiesen und untersucht. Es stellt sich heraus, daß eine Anregung in Schwingungsniveaus mit $\nu \geq 7$ erreicht wird, und daß nur ein Schwingungsfreiheitsgrad am Prozeß der Anregung beteiligt ist. Diese Reaktion stellt auch das Testsystem für die in Kap. 3 demonstrierte Kontrolle der Anregung und Dissoziation dar. Eine zweite, durch reine Schwingungsanregung induzierte unimolekulare Dissoziation wird am Beispiel des Moleküls Diazomethan vorgestellt, bei der es gelang, den Vorgang der Dissoziation zeitaufgelöst zu beobachten. Ein Teil der Moleküle dissoziiert hier in einem Zeitfenster, in dem die Energieumverteilung im Molekül noch nicht abgeschlossen ist und es einen Reaktionskanal gibt, der die Schwingungsenergie direkt von der Anregungs- in die Reaktionskoordinate einkoppelt.

2.1 Mehrphotonenabsorption im anharmonischen Potential

„Vibrational Ladder Climbing“: Das Prinzip

Während im letzten Kapitel die Dissoziation über einen Schwingungszustand diskutiert wurde, bei der nach Schwingungsanregung erst ein zweiter Laserpuls im UV-Bereich die eigentliche Dissoziation ermöglichte, folgt nun die Auslösung einer molekularen Dissoziation durch *alleinige* Anregung eines Schwingungs-Freiheitsgrades („Vibrationally induced photodissociation“, vgl. Einleitung zu Kap. 1). Ausgangspunkt ist das Bild der Schwingungsanregung in einem anharmonischen Potential. Wenn man in einem solchen Potential hohe Schwingungszustände anregen möchte, gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten:

1. Direkte Anregung von Obertönen oder Kombinationsschwingungen, sofern diese Übergänge symmetrieeerlaubt sind.
2. Mehrphotonenanregung im elektronischen Grundzustand: Schrittweises „Hochklettern“ der Schwingungsleiter im anharmonischen Potential.

Zur Obertonanregung läßt sich feststellen, daß die Übergangsmomente klein sind im Vergleich zum Übergangsmoment einer Fundamentalen $\nu_i = 0 \rightarrow 1$. Als Richtlinie gilt dabei, daß sich die Oszillatorstärke für jeden nächsthöheren Oberton um 1 – 1.5 Größenordnungen verringert. Dies läßt eine Anregung hoher Schwingungszustände durch direkte Obertonanregung nachteilig erscheinen, insbesondere wenn man noch berücksichtigt, daß bei hohen Feldstärken alternative Reaktionskanäle, wie z.B. Feldionisation, auftreten können.

Die Möglichkeit, abstimmbare Femtosekundenpulse auch im mittleren Infrarot bei 3 – 10 μm , also in einem für die Schwingungsanregung relevanten Bereich, bereitstellen zu können, eröffnet neue Möglichkeiten für das Konzept der Mehrphotonenanregung. Diese Anregung in sukzessiven Einzelschritten („ladder climbing“) erscheint vorteilhaft aus folgenden drei Gründen:

1. Schwingungspotentiale sind anharmonisch, der energetische Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus nimmt mit steigender Quantenzahl ab (s. Abb. 2.1). Femtosekundenpulse besitzen ein breitbandiges Spektrum, so daß das Molekül auch in höheren Schritten in Resonanz bleiben kann.
2. Die ultrakurze Zeitdauer von Femtosekundenpulsen ermöglicht eine Anregung auf Zeitskalen unterhalb von charakteristischen Energieumverteilungszeiten (z.B. 15 ps bei der Salpetersäure). Die Anregung kann also erfolgen, ohne daß sich IVR-Prozesse bemerkbar machen.
3. Durch in geeigneter Weise modulierte Femtosekundenpulse läßt sich möglicherweise die Wechselwirkung zwischen Laserfeld und Molekül steuern, und ultimativ könnte eine Kontrolle der molekularen Dynamik und Kinetik erreicht werden.

Es gab bislang im wesentlichen zwei Experimente in der Literatur, die die Möglichkeit des „molecular vibrational ladder climbing“ mit Piko- bzw. Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot untersucht haben. In der Gruppe von L.D. Noordam wurde mit Laserpulsen der Pulsdauer

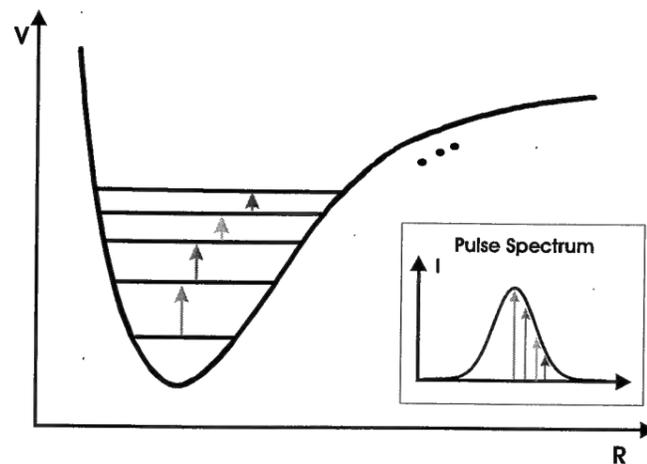


Abbildung 2.1: Anregung von hohen Schwingungszuständen durch aufeinanderfolgende Einzelschritte in einem anharmonischen Potential: Ein Femtosekunden-Laserpuls im MIR-Bereich bietet die jeweils passenden Übergangsfrequenzen der Leiter an.

von 200 fs eines Freie-Elektronen-Lasers bei 1850 cm^{-1} die Schwingungsleiter von NO in der Gasphase angeregt und ein Populationstransfer bis $\nu = 5$ nachgewiesen, nach oben begrenzt durch die Bandbreite des verwendeten Laserpulses [67]. In der Gruppe um E.J. Heilweil wurde die CO-Streckschwingung des Metallcarbonyls $\text{W}(\text{CO})_6$ in der Flüssigphase (Lösung in Hexan) mit um 1980 cm^{-1} zentrierten Pikosekunden-Laserpulsen nach $\nu = 1, 2, 3$ angeregt und anschließend die Relaxation der Besetzungsverteilung untersucht [68]. In beiden Experimenten konnte gezeigt werden, daß breitbandige Femto- bzw. Pikosekundenpulse geeignet sind, um einen Populationstransfer in hohe molekulare Schwingungsniveaus zu bewirken.

„Vibrational Ladder Climbing“: Ein direkter Nachweis

Führt man das von Heilweil beschriebene Experiment mit Femto- anstelle von Pikosekundenpulsen durch, so erhält man ebenfalls einen direkten Nachweis einer Populationsverteilung über verschiedene Schwingungsniveaus. Als Molekül wird, wie in Ref. [68], das Wolframhexacarbonyl gewählt. Der Nachweis über die Populationsverteilung wird in einem Ein-Farb-Pump-Abfrage-Experiment über eine Messung der transienten Absorption geführt. Schematisch ist der Aufbau in Abb. 2.2 dargestellt. Mit einem Femtosekunden-Pumpimpuls bei 1980 cm^{-1} wird die asymmetrische CO-Streckschwingung resonant angeregt. Ein in der Pulsenergie um zwei Größenordnungen schwächerer Abfrage-Puls mit gleichem Spektrum fragt die Population zu einer Zeit Δt nach der Anregung ab. Gemessen wird die durch den Pumpimpuls bewirkte Änderung der Transmission. Wieder wird dafür jeder zweite Pumpimpuls blockiert, so daß die Transmission zweier aufeinander folgender Abfrage-Pulse einmal mit und einmal ohne vorherige Anregung durch den Pumpimpuls aufgenommen wird. Die Differenz zweier solcher Werte ergibt das Signal ΔT , das frequenz aufgelöst gemessen wird, um die Absorption der verschiedenen Einzelniveaus nachweisen zu können. Diese Experimente werden in der Flüssigphase durchgeführt, um die für eine Messung der transienten Absorption notwendigen Teilchenzahldichten bzw. Signalstärken zu erreichen. Die experimentellen Details sind in der Abb. 2.2 angedeutet. Der Aufbau ent-

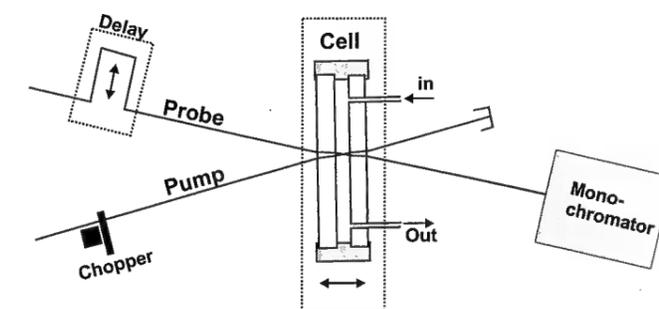


Abbildung 2.2: Ein-Farb-Pump-Abfrage-Experiment an $\text{W}(\text{CO})_6$ in Hexan: Ein mit der asymmetrischen T_{1u} CO-Streckschwingung resonanter MIR-Femtosekundenpuls bei 1980 cm^{-1} (Pump) erzeugt eine Populationsverteilung, die vom Abfragepuls (Faktor 250 schwächeres Duplikat des Pumpimpulses) nach einer Zeitverzögerung Δt abgefragt wird. Durchflußzelle: CaF_2 -Fenster mit $d = 1\text{ mm}$, Abstand 1 mm; die Zelle kann in Propagationsrichtung der Pulse verschoben werden. Chopper: Jeder zweite MIR-Pump-Puls wird blockiert. Monochromator: Für eine bestimmte Zeitverzögerung Δt wird das Spektrum des Abfrage-Pulses mit und ohne Pumpimpuls gemessen.

spricht dem eines Autokorrelators (s. Abb. 4.8 in Kap. 4), in dem der SHG-Kristall durch die Zelle ersetzt, einer der zwei Teilstrahlen abgeschwächt, und statt des SHG-Signals dieser Abfrage-Puls frequenz aufgelöst gemessen wird. Den maximalen Überlapp und den Zeitnullpunkt findet man in einem solchen Aufbau durch die Messung der Autokorrelation von Pump- und Abfragepuls.

In Abb. 2.3 ist das Resultat einer Messung der transienten Absorption, dargestellt als Änderung der optischen Dichte ΔOD , gezeigt. Man erkennt eine Abnahme von ΔOD am fundamentalen Übergang $0 \rightarrow 1$, und eine Zunahme in Form von drei jeweils um ca. 15 cm^{-1} rotverschobenen Maxima. Dies ist das für einen „ladder climbing“-Prozeß erwartete Signal: Nachdem durch den Pumpuls ein Populationstransfer in höhere Schwingungszustände erreicht wurde, wird vom Abfragepuls bei der Frequenz des $0 \rightarrow 1$ -Übergangs weniger absorbiert („bleaching“), während für Frequenzen, die energetisch den Übergängen $n \rightarrow n+1$ zwischen höheren Schwingungsniveaus entsprechen, eine Absorption ermöglicht wird. Der in diesem Beispiel nachgewiesene Peak mit der größten Rotverschiebung entspricht so dem Übergang $3 \rightarrow 4$. Die Anregung einer solchen Verteilung erfolgt dabei auf der Zeitskala des Anregungspulses von $\approx 100 \text{ fs}$.

Diese Messung wurde als einzige in der Flüssigphase durchgeführt, um den Nachweis durch Messung von ΔT zu ermöglichen. Bei solchen Messungen ist zu berücksichtigen, daß keine isolierten Metallcarbonyl-Moleküle vorliegen, sondern daß die Moleküle des Lösungsmittels einen Einfluß auf die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften des Carbonyls haben. So ist z.B. die Resonanz der CO-Streckschwingung gegenüber der Gasphase bereits um 20 cm^{-1} rotverschoben. Ferner wird die zeitliche Entwicklung der durch den Laserpuls erzeugten Populationsverteilung während und nach der Anregung durch Stöße des Moleküls mit denen des Lösungsmittels beeinflusst. Während diese Messungen für den prinzipiellen Nachweis einer schrittweisen Absorption im anharmonischen Potential ausreichen, werden die folgenden Experimente wiederum an isolierten Molekülen in der Gasphase durchgeführt.

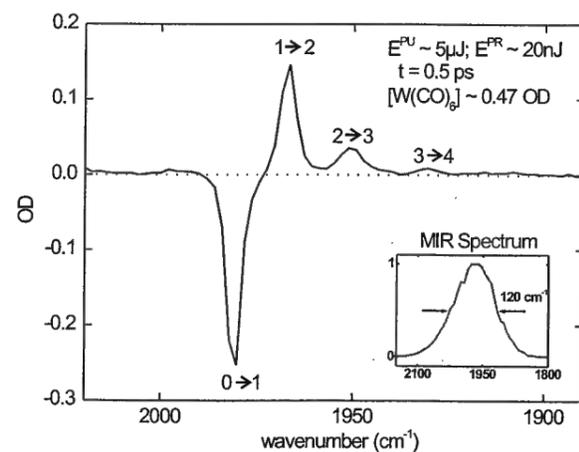


Abbildung 2.3: Frequenz aufgelöste Änderung der optischen Dichte ΔOD des Abfrage-Pulses durch den Pump-Puls bei einer Zeitverzögerung von 500 fs: Das Ausbleichen des fundamentalen Übergangs $0 \rightarrow 1$ und die Absorption zwischen höheren Niveaus bis zu $\nu = 4$ sind zu erkennen. Inset: Spektrum des Pump-Pulses.

2.2 Photodissoziation von Chromhexacarbonyl

Im folgenden wird ein Experiment zur effizienten, selektiven Schwingungsanregung über eine Leiter vorgestellt, in dem schließlich genug Energie im Molekül „deponiert“ wird, daß eine unimolekulare Dissoziationsreaktion ausgelöst wird [38]. Als Testsystem wird Chromhexacarbonyl in der Gasphase mit seiner asymmetrischen T_{1u} CO-Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} gewählt. Das Molekül, die anzuregende Schwingung, und die nachfolgende Reaktion sind schematisch in Abb. 2.4 abgebildet. Chromhexacarbonyl ist für ein solches Experiment geeignet, da die betrachtete T_{1u} -Mode einerseits ein hohes Übergangsmoment von etwa 0.9 Debye besitzt, wie man aus dem dem FTIR-Spektrum in Abb. 2.8 bestimmen kann [69]. Andererseits weist es eine geringe Anharmonizitätskonstante auf: Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Niveaus nimmt von $n \rightarrow n+1$ jeweils um etwa 15 cm^{-1} ab. Beides ist wichtig, um mit einem gegebenen Spektrum eines Laserpulses eine effiziente Anregung hoher Schwingungsniveaus zu erreichen (vgl. Abb. 2.1)). Zusätzlich besitzen Metallcarbonyle wie $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eine geringe Dissoziationsenergie, die in diesem Fall bei etwa 13000 cm^{-1} für den Bruch der ersten Metall-CO-Bindung liegt [70].

Bereits an dieser Stelle sei angemerkt, daß die Reaktionskoordinate nicht gleich der Anregungskordinate ist, sondern daß, analog zur Energieumverteilung in HONO_2 aus Kap. 1, zwischen Anregung und Reaktion ein IVR-Prozess stattfindet, der schließlich zur Dissoziation führt. Damit dies überhaupt geschehen kann, muß dem Molekül bei der Anregung mindestens die Dissoziationsenergie dieser Bindung zugeführt werden. Bei einer resonanten Anregung der T_{1u} -Mode entspricht diese Energie etwa 7 Photonen bei 2000 cm^{-1} . Damit die Dissoziation wie in Abb. 2.4 stattfinden kann, muß also eine Anregung der CO-Streckschwingung bis mindestens $\nu = 7$ erfolgen.

2.2.1 Experimentelle Realisation

Der Aufbau

Die Laserpulse im mittleren Infrarot bei 2000 cm^{-1} werden mit dem in Anhang A beschriebenen Lasersystem erzeugt. Typischerweise werden Laserpuls-Parameter von 100 fs Pulsdauer, 150 cm^{-1} spektraler Halbwertsbreite, und einer Pulsenergie von bis zu $15 \mu\text{J}$ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz erreicht.

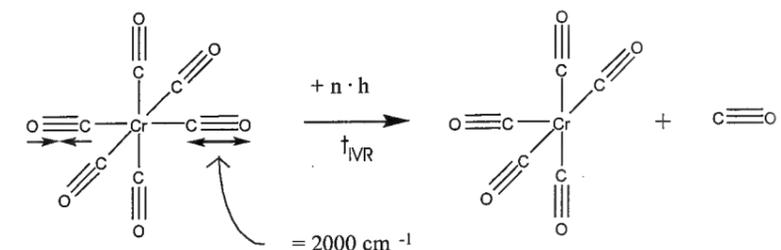


Abbildung 2.4: Dissoziation von Chromhexacarbonyl: Nach resonanter Anregung der asymmetrischen CO-Streckschwingung erfolgt eine Energieumverteilung, die schließlich zum Bindungsbruch Cr-CO führt.

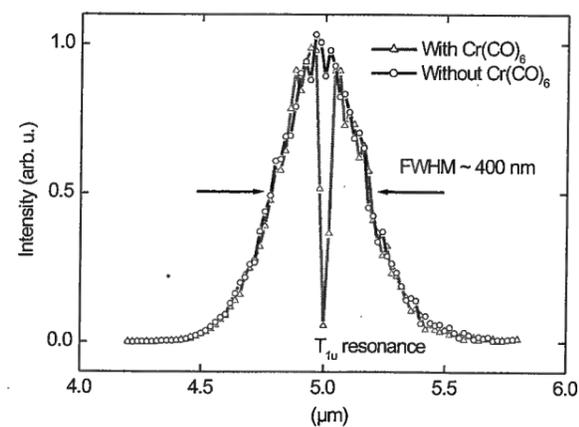


Abbildung 2.5: Spektrum des Laserpulses bei $5 \mu\text{m}$ (2000 cm^{-1}) vor und nach Propagation durch eine Zelle, die gasförmiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ enthält und die Absorption durch die Resonanz des $0 \rightarrow 1$ -Übergangs bewirkt.

Chromhexacarbonyl wird bis zu einem Druck von etwa $p=15 \text{ Pa}$ in eine Glaszelle abgefüllt, wofür der Dampfdruck der bei Raumtemperatur kristallinen Substanz ausreicht. Die Glaszelle mit 5 cm Länge und 4.5 cm^3 Volumen ist mit 2 mm dünnen Fenstern aus CaF_2 versehen, die für die MIR-Pulse transparent sind. In Abb. 2.5, die je ein MIR-Puls-Spektrum vor und nach Durchgang der unfokussierten Pulse durch eine solche Zelle zeigt, ist die Resonanz der T_{1u} -Mode klar zu erkennen.

Zur Dissoziation des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Moleküls über die resonante Anregung der T_{1u} -Mode wird der Laserpuls mit einer CaF_2 -Linse oder einem Fokussierspiegel mit jeweils einer Brennweite von $f=50 \text{ mm}$ oder 100 mm in die Zelle fokussiert. Zum Nachweis wird ein FTIR-Spektrometer¹ eingesetzt, mit dem die Absorption der Zelle im Bereich der CO-Streckschwingung gemessen wird. Zur Variation der Anregungsenergie wurde ein Gradientenfilter hergestellt, indem auf eine CaF_2 -Scheibe eine Goldschicht aufgedampft wurde, deren Dicke über die Länge der Scheibe linear zunimmt. Als zusätzliche Diagnostik wird ein Autokorrelator für $5 \mu\text{m}$ eingesetzt, der dem Aufbau aus Abb. 4.8 in Kap. 4.3 entspricht, sowie eine Vorrichtung zur Bestimmung des Fokussdurchmessers, die nachfolgend beschrieben ist. Der Gesamtaufbau inklusive der Diagnostik ist dann schematisch in Abb. 2.6 gezeigt.

Zur Bestimmung des Fokussdurchmessers wird eine scharfe Kante senkrecht zur Pulspropagationsrichtung \hat{z} durch den Laserfokus geschoben, wobei für jede Position x_0 , $\hat{x} \perp \hat{z}$, der Kante im Fokus die Intensität hinter der Kante gemessen wird. Das Strahlprofil wird so für verschiedene Positionen z vermessen, um die tatsächliche Strahltaile zu finden. An jeder Stelle (x, z) entspricht die gemessene Intensität einer Integration über einen Teil eines als räumlich gaußförmig angenommenen Intensitätsprofils $I_{Gauß}$ (s. Kap. 3 in Ref. [71]) entsprechend:

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{x_0} I_{Gauß}(x, y) dx. \quad (2.1)$$

¹Fourier Transform Infrared Spectrometer, Perkin Elmer S2000

Aus einer solchen Messung sind dann Fokussdurchmesser und Rayleighlänge ableitbar, indem zu jedem Scan in \hat{x} -Richtung ein gaußförmiges Strahlprofil gefunden wird, das die gemessenen Werte $P_{Exp}(x)$ an der Stelle z am besten nähert. In Abb. 2.7 A ist das Prinzip der Messung gezeigt, und in B das Resultat einer solchen Messung für verschiedene Positionen z . Das Minimum des Fokus ist zu erkennen; der minimale Radius der Strahltaile beträgt in diesem Falle $70 \mu\text{m}$.

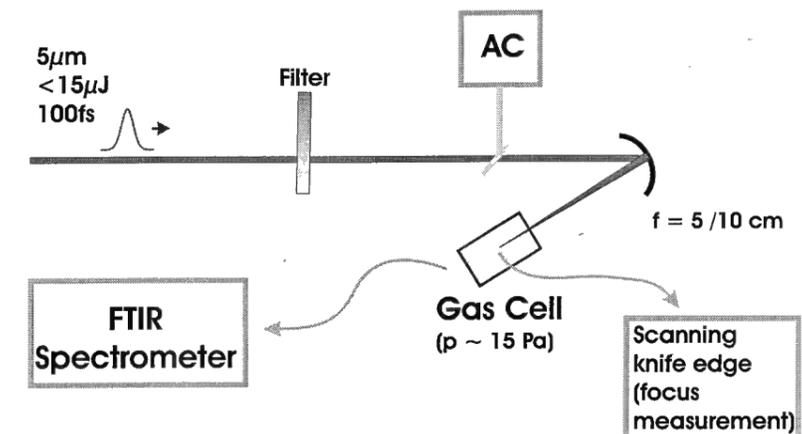


Abbildung 2.6: Aufbau des Experimentes zur Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Ein Femtosekundenpuls bei $5 \mu\text{m}$ wird mit einem Fokussierspiegel oder einer Linse mit $f = 5$ bzw. 10 cm in die Zelle fokussiert, die gasförmiges Chromhexacarbonyl bei $p = 15 \text{ Pa}$ enthält. Zur Diagnostik werden benötigt: FTIR-Spektrometer zur Bestimmung der makroskopischen Konzentration in der Zelle, ein Autokorrelator (AC) zur Charakterisierung der Anregungspulse, und eine verschiebbare scharfe Kante, mit der der Fokussdurchmesser bestimmt wird.

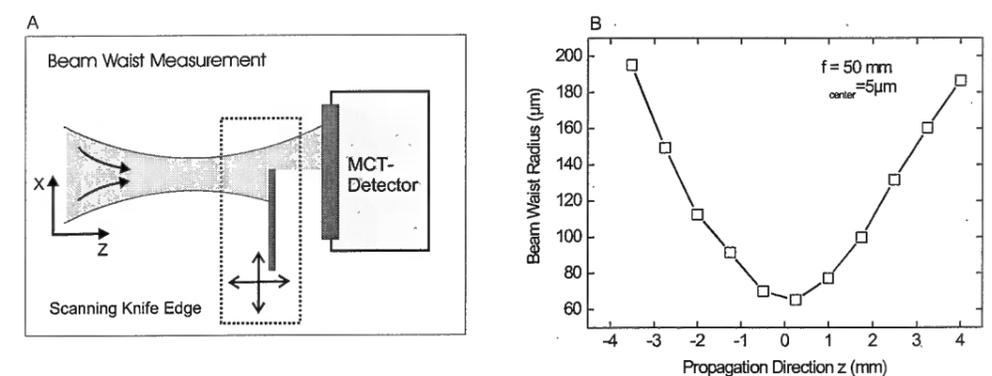


Abbildung 2.7: Bestimmung des Fokussdurchmessers. A: Eine scharfe Kante wird senkrecht zur Propagation des Laserstrahls durch den Fokus geschoben. Bei jeder Position (x, z) wird die Intensität hinter der Kante gemessen. B: Aus einer Meßreihe in x -Richtung wird jeweils der Strahldurchmesser an der Stelle z bestimmt.

2.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Nachweis der Dissoziation

Die Dissoziation wird durch eine Messung der Konzentration des Chromhexacarbonyls, die über die IR-Absorption im Bereich der CO-Streckschwingung bestimmt werden kann, nachgewiesen. In Abb. 2.8 ist eine solche Messung exemplarisch gezeigt, bei der die Extinktion² A mit der charakteristischen Rotations-Struktur [72] vor bzw. nach der Dissoziation durch Einstrahlung von etwa $8 \cdot 10^5$ MIR-Laserpulsen zu erkennen ist. Aufgetragen wurde

$$A(\nu) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right), \quad (2.2)$$

wobei I_0 die einfallende und I die transmittierte Intensität bei einer bestimmten Energie ($[\text{cm}^{-1}]$) ist. Aus dem Beer'schen Gesetz folgt mit dem Querschnitt σ , der Absorptionslänge l , und der Teilchenzahldichte $n = N/v_{\text{cell}}$

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma n l). \quad (2.3)$$

Die gemessene Größe A ist direkt proportional zur Anzahldichte n ($[\text{cm}^{-3}]$) des Chromhexacarbonyls in der Zelle. Unter den gegebenen Bedingungen ist in Abb. 2.8 deshalb eine Abnahme der Chromhexacarbonyl-Konzentration um $\approx 57\%$ zu erkennen. Bei einer Dissoziation wird in der Zelle freies CO entstehen, das ebenfalls im FTIR Spektrum zu erkennen ist. Abb. 2.9 zeigt die nach der Dissoziation erscheinenden Absorptionslinien des freien CO um 2150 cm^{-1} . In Abb. 2.10 ist schließlich die Meßmethode skizziert, mit der im folgenden die Dissoziation des Carbonyls quantitativ bestimmt wird. Aufgenommen werden immer mehrere FTIR-Spektren vor und nach der Bestrahlungsperiode, und aus jedem Spektrum wird der Peak in A bestimmt. Nach Auftragung dieser Spitzenwerte kann dann die Dissoziationsrate direkt abgelesen werden.

²Diese Größe wird in der Literatur als „Absorbance“ bezeichnet. Da es keine gebräuchliche direkte Übersetzung für diesen Term gibt, wird im deutschen Text der Begriff Extinktion benutzt.

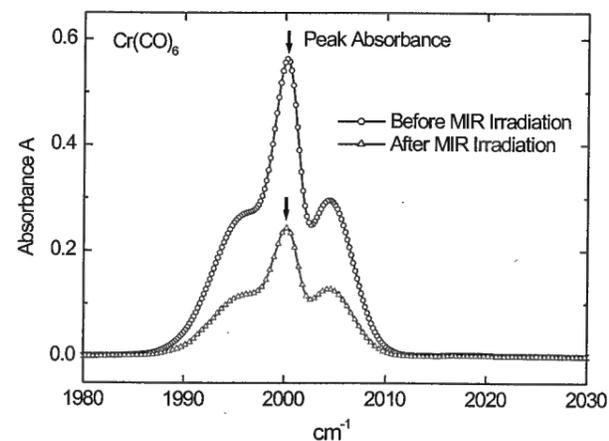


Abbildung 2.8: FTIR-Spektrum der Probenzelle vor und nach einer Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Aufgetragen wurde die Extinktion A („Absorbance“) gegen die Wellenzahl.

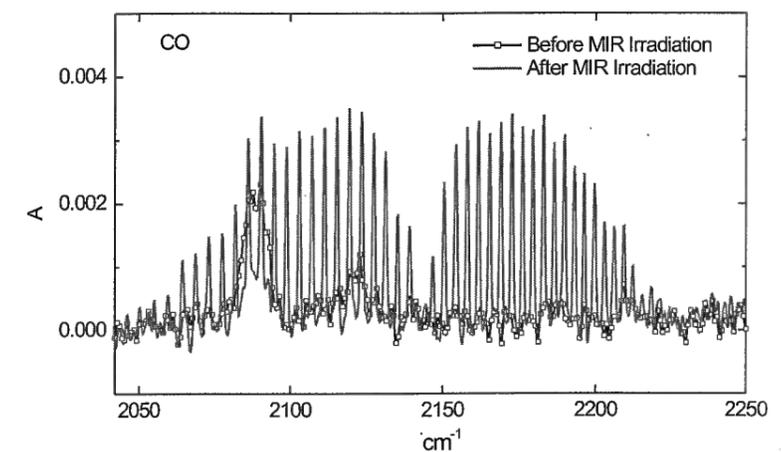


Abbildung 2.9: FTIR-Spektren im Bereich der Absorption des freien CO vor und nach einer Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

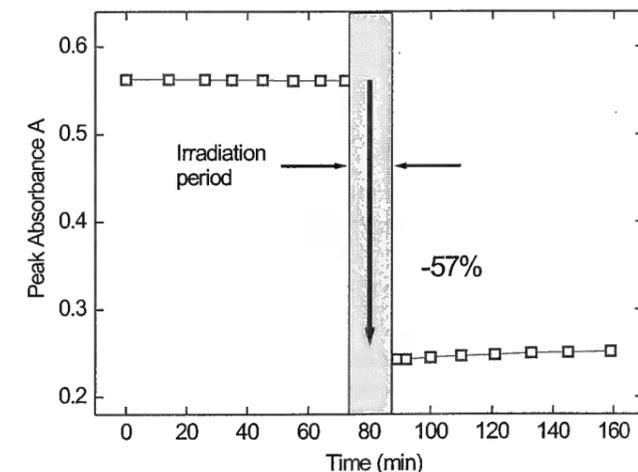


Abbildung 2.10: Die Konzentration der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Moleküle in der Zelle wird immer mehrere Male vor und nach einer Dissoziation bestimmt. Der Zeitraum der Einstrahlung der resonanten MIR-Pulse ist durch die grau schattierte Fläche gekennzeichnet. Aufgetragen werden dann die Werte der Maxima der Extinktion aus Abb. 2.8. In diesem Beispiel nimmt die Konzentration in der Zelle um 57 % ab.

Charakterisierung des Signals

Das Signal der Abnahme der Extinktion im FTIR Spektrum soll weiter untersucht werden. Zunächst ist festzustellen, daß die IR-Extinktion der Zelle durch Adsorption des Metallcarbonyls an den Zellwänden auch ohne Einwirkung von Laserpulsen kontinuierlich abnimmt. In Abb. 2.11 A sind über eine Zeitskala von Stunden aufgenommene FTIR-Spektren gezeigt. Nach 20 Stunden beträgt die Abnahme der Extinktion dann noch etwa 0.28 % pro Stunde. Da die weiter unten besprochenen Messungen eine Abnahme der Extinktion von z.B. 1 % pro Mi-

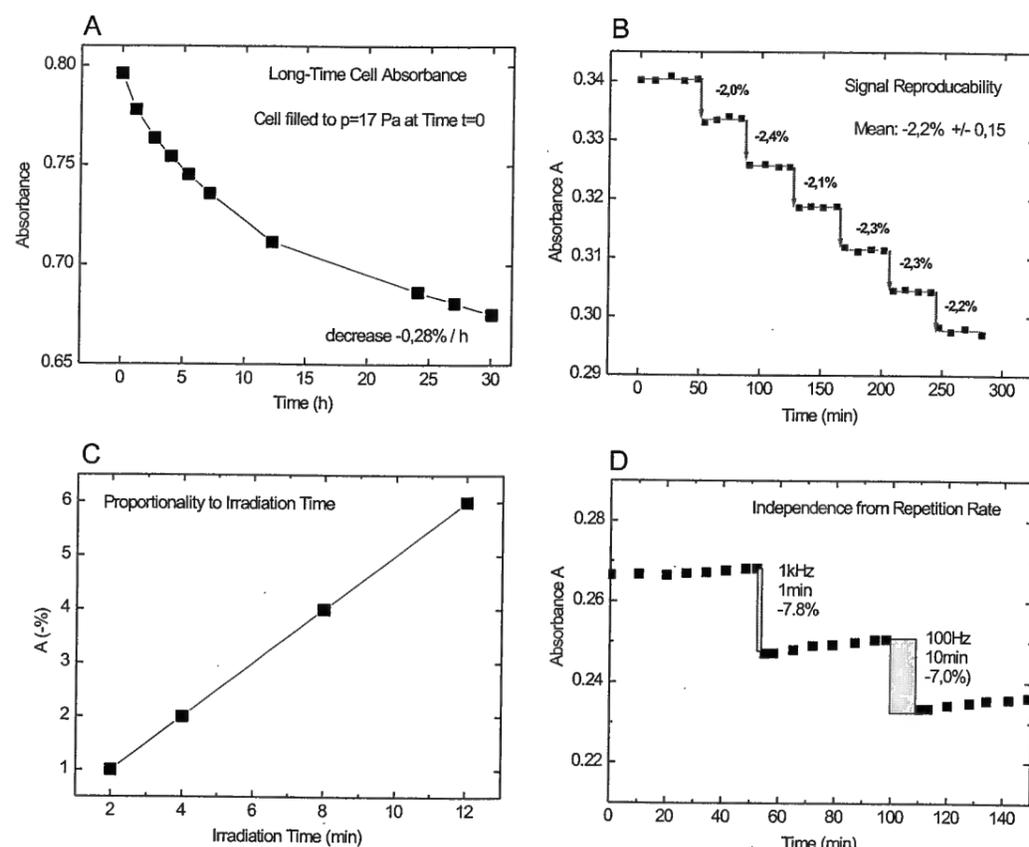


Abbildung 2.11: Charakterisierung des Signals. A: Die Extinktion in der Zelle nimmt durch Adsorption an Zellwänden kontinuierlich ab. B: Unter identischen Bedingungen ist die Dissoziation reproduzierbar. C: Die Abnahme der Extinktion ist proportional zur Anzahl der eingestrahlten Laserpulse. D: Die Dissoziation ist unabhängig von der Repetitionsrate des Lasers. Der leichte Anstieg in A nach einer Dissoziation resultiert aus der Desorption des Metallcarbonyls von den Zellwänden.

nute zeigen, kann dieser Beitrag vernachlässigt werden.

Außerdem sind in Abb. 2.11 B-D Messungen gezeigt, die belegen, daß

- die Abnahme ΔA der Extinktion reproduzierbar ist: In Abb. 2.11 B sind sechs Messungen nacheinander unter identischen Bedingungen ausgeführt, die zeigen, daß auch für kleine Änderungen in A das Signal ΔA sehr gut reproduziert wird;
- die Signalgröße ΔA proportional zur Anzahl der Laserpulse ist: somit kann die Extinktions-Abnahme ΔA auf einen einzelnen Laserpuls skaliert werden (Abb. 2.11 C);
- die Änderung ΔA unabhängig von der Repetitionsrate des Lasers ist: für eine um den Faktor 10 geringere Repetitionsrate erhält man die gleiche Änderung in A , wenn zugleich die Dauer der Einwirkungszeit auf das zehnfache erhöht wird, also die Anzahl der Laserpulse konstant bleibt (Abb. 2.11 D).

Aus den letzten beiden Punkten folgt insbesondere, daß die Dissoziation durch einzelne Laserpulse verursacht wird. Die Methode, die Dissoziation über FTIR-Spektren nach einer Zeit Δt zu bestimmen, in der M Laserpulse in die Zelle eingestrahlt wurden, bedeutet deshalb, daß das makroskopische Signal aus einer Summe von M mikroskopischen Beiträgen besteht. Mit der Teilchenzahldichte n ist $n \cdot v_{cell}$ die Gesamtanzahl der Chromhexacarbonyl-Moleküle in der Zelle. Wenn durch jeden Laserpuls x Moleküle dissoziieren, so ist die Gesamtzahl der nach M Laserpulsen dissoziierten Moleküle $x \cdot M$, und die Extinktion sinkt um einen Faktor $(x \cdot M)/(n \cdot v_{cell})$.

Quantifizierung der Dissoziation

In den folgenden Messungen wird die Dissoziation nicht mehr als Abnahme der makroskopischen Extinktion A dargestellt, sondern mit dem Umsatz U , d.h. der Anzahl von dissoziierten Molekülen pro Laserpuls dividiert durch die Anzahldichte n . Unter der Annahme, daß bei jedem Puls derselbe Prozentsatz U/v_{cell} dissoziiert, berechnet sich die Anzahl der nicht dissoziierten Moleküle N dann zu

$$N = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-MU}{v_{cell}}\right). \quad (2.4)$$

Die Extinktion A ist immer proportional zur Teilchenzahl N . Ist A_M der gefundene Messwert aus einer Dissoziationsmessung mit M Laserpulsen, so gilt

$$U = \frac{v_{cell}}{M} \cdot \ln\left(\frac{A}{A_M}\right). \quad (2.5)$$

Der Umsatz U wird noch normiert auf das Volumen des Fokus v_{focus} eines Pulses mit gaußförmigem räumlichen Profil mit dem Radius der Strahltaile w_0 bei der Wellenlänge λ (s. [73] und Kap.3 in Ref. [71]).

$$v_{focus} = 2 \cdot \frac{(\pi w_0^2)^2}{3\lambda}. \quad (2.6)$$

Diese Normierung ist dann sinnvoll, wenn man Umsätze vergleichen möchte, die mit verschiedenen Fokusparametern bestimmt wurden. Das ist in den folgenden Messungen der Fall, da Fokussierlinsen mit zwei verschiedenen Brennweiten f eingesetzt wurden. Um mit Gl. 2.6 arbeiten zu können, wurden die jeweiligen Radien der Foki mit der in Abb. 2.7 bereits erläuterten Methode („scanning knife edge“) bestimmt.

Bestimmung der Ordnung des Prozesses und der Anzahl der beteiligten Freiheitsgrade

Wird die Dissoziation eines Moleküls durch eine schrittweise Absorption von N Photonen verursacht, so stellt sie einen Prozeß N -ter Ordnung in der Anregungsintensität dar. Für Bereiche geringerer Intensität, in denen keine Sättigungseffekte auftreten, muß sich dies in der Abhängigkeit des Umsatzes von der Anregungsintensität widerspiegeln. In Abb. 2.12 ist der Umsatz doppelt-logarithmisch für verschiedene Energiedichten aufgetragen. Da als einziger Parameter die Pulsenergie variiert wurde, ändert sich auch die Intensität proportional zur Energiedichte. Zusätzlich wurde ein linearer Fit eingetragen, der eine Steigung von 7,4 aufweist. Daraus folgt, daß die Anregung, die zur Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ führt, ein Prozeß siebenter Ordnung ist. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der oben genannten Dissoziationsbarriere von $\geq 13000 \text{ cm}^{-1}$, die einer Energie von ≈ 7 Photonen um die Zentralfrequenz von

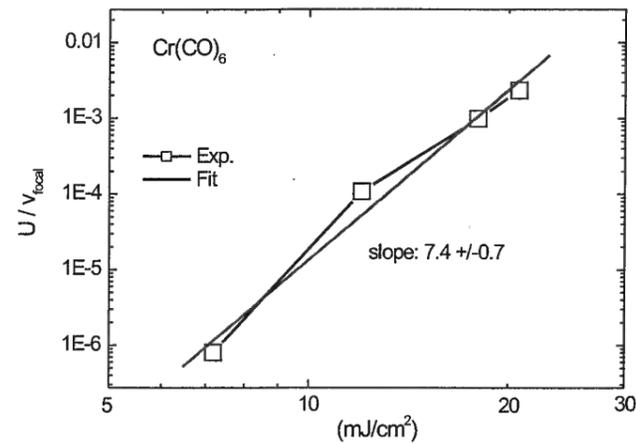


Abbildung 2.12: Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$: es gilt $U \propto I^7$, d.h. die Dissoziation ist ein Prozeß in ca. 7. Ordnung.

2000 cm^{-1} entspricht. Gleichartige Messungen wurden auch bei der Dissoziation von Eisenpentacarbonyl vorgenommen [38], bei dem die Dissoziation ein Prozeß 6. – 7. Ordnung ist, wie man ebenfalls wegen der etwa gleichen Dissoziationsenergie erwarten würde.

In einem zweiten Schritt wurde untersucht, wieviele Freiheitsgrade an der Dissoziation des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beteiligt sind. Bisher wurde stillschweigend angenommen, daß die schrittweise Absorption in einem Potential eines einzelnen ausgewählten Schwingungsfreiheitsgrades erfolgt. Dies ist sicher dann nicht der Fall, wenn die Anregung auf einer Zeitskala stattfindet, die länger als die der Energieumverteilung ist. Dann sind für einen folgenden Absorptionsschritt die Freiheitsgrade, zu denen die IVR-Prozesse Energie umgeleitet haben, mit zu berücksichtigen. Da die Anregung hier auf einer 100 fs-Zeitskala erfolgt, kann man annehmen, daß die Beteiligung anderer Freiheitsgrade aufgrund von IVR keine Rolle spielt.

Prinzipiell sind aber die Potentialflächen unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade nicht bekannt. Neben der direkten Anregung eines fundamentalen Freiheitsgrades ist, wie in Kap. 1 erläutert, die Anregung von Obertönen und von Kombinationsschwingungen anderer Freiheitsgrade möglich. Während des Prozesses des „ladder climbing“ kann deshalb nicht zwangsläufig angenommen werden, daß neben der erwünschten resonanten Anregung keine Hintergrundzustände direkt mit angeregt werden, die zufällig isoenergetisch mit Schwingungszuständen der eigentlichen Leiter sind. Es könnte insbesondere für höhere Zustände in der Leiter überlappende Resonanzen geben, die in einem eindimensionalen Potential nicht mehr erfaßt sind.

Die Anregung wird im folgenden durch ein in Ref. [73, 74] detailliert beschriebenes Ratenmodell simuliert. Jeder Absorptionsschritt in der Leiter besitzt dabei ein Absorptionsspektrum mit Querschnitt σ . Ziel ist es, den experimentellen Umsatz U zu bestimmen, der sich über eine räumliche Integration des Fokusvolumens v_{focal} ergibt, wenn die lokale Dissoziationswahrscheinlichkeit P_D als Funktion der lokalen Energiedichte $\Phi(V)$ bekannt ist:

$$U = \int_{v_{\text{cell}}} P_D(\Phi) dV. \quad (2.7)$$

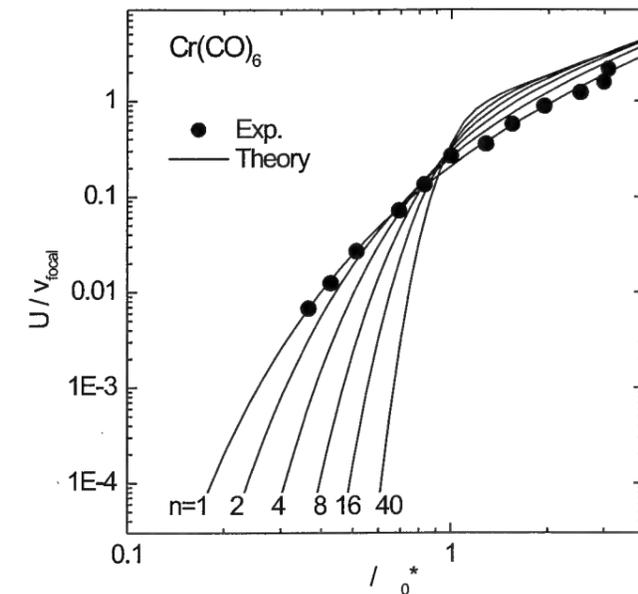


Abbildung 2.13: Bestimmung der Anzahl n der involvierten Freiheitsgrade bei der Anregung. Theorie (durchgezogene Linien): Für verschiedene n wird der Umsatz nach Gl. 2.7 und dem Ratenmodell aus Ref. [73, 74] simuliert. Es gilt $\Phi_0^* = \Phi_0 / (n + 0.2)$. Experiment: Der Umsatz wird für verschiedene Energiedichten Φ bestimmt. Eine Übereinstimmung ergibt sich bei $\Phi_0 = 100 \text{ mJ/cm}^2$ für $n=1$.

In Ref. [73, 74] wird dieses Problem für eine Gauß'sche Strahlgeometrie gelöst. In diesem Modell gehen zwei Parameter ein: Φ_0 ist ein Grenzwert der Energiedichte, in dessen Bereich man nicht mehr davon ausgehen kann, daß die Dissoziation nur innerhalb des Fokusvolumens erfolgt. Zusätzliche Beiträge zum Umsatz resultieren für höhere Energiedichten aus den kegelförmigen Volumina vor und hinter dem Fokus, die aufgrund der Sättigung der Dissoziation im Fokus selbst dann das Wachstum des Umsatzes dominieren. Der zweite Parameter n bezeichnet für lineare Absorber³ die Anzahl der an der Anregung beteiligten Freiheitsgrade. Dies ist die für die Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ relevante Zahl. Sie ist dabei nicht zu verwechseln mit der Ordnung der Dissoziation in Bezug auf die Energiedichte, die sich nur auf die Anzahl der tatsächlich dissoziierten Moleküle bezieht.

Die experimentellen Werte des Umsatzes bei Variation der Energiedichte sind in Abb. 2.13 eingetragen. Die nach dem Modell berechneten theoretischen Umsätze sind für Parameter n und Φ_0 hier übernommen und als Funktion der Energiedichte an die experimentellen Werte angepaßt. Eine optimale Anpassung ergibt sich für $\Phi_0 = 100 \text{ mJ/cm}^2$ und $n = 1$. Daraus kann man schließen, daß für die Dissoziation des Moleküls in der Anregung der Leiter nur die asymmetrische CO- Streckschwingung eine Rolle spielt. In Kap. 3 wird darauf aufgebaut, wenn Messungen zur Kontrolle der Anregung und Dissoziation durchgeführt werden. Ebenso wird dort gezeigt werden, daß eine theoretische Rechnung mit der Annahme der Wechselwirkung eines solchen eindimensionalen anharmonischen Oszillators mit einem Laserfeld die experimentell

³Bei einem linearen Absorber ist die Zahl der absorbierten Photonen im Mittel proportional zur Energiedichte.

gefundene Abhängigkeit der Dissoziation von externen Laserparametern (Frequenz, Intensität, und Chirp) reproduziert.

2.3 Ultraschnelle IR-Photodissoziation von Diazomethan

Ein anderes Beispiel der durch Schwingungsanregung induzierten Photodissoziation wird mit Diazomethan (CH_2N_2) gegeben⁴. Durch resonante Anregung der asymmetrischen CNN-Streckschwingung bei 2100 cm^{-1} wird wieder über effektive Anregung der anharmonischen Schwingungsleiter das Molekül entsprechend der in Abb. 2.14 dargestellten Reaktion



dissoziiert [39]. Konzeptionell bedeutet das jetzige Experiment gegenüber der Dissoziation des Chromhexacarbonyls eine Veränderung in zwei Punkten:

- Während bei der Dissoziation der Metallcarbonyle Anregungs- und Reaktionskoordinate nahezu vollständig separiert sind, besitzt die in Diazomethan angeregte Schwingung bereits eine signifikante Komponente in Richtung der C-N-Reaktionskoordinate.
- Die Dissoziation wird nun zeitaufgelöst aufgenommen, indem das Produkt CH_2 durch Laser-induzierte Fluoreszenz nachgewiesen wird, so daß die Zeitskala der Reaktion bestimmt werden kann.

Die experimentelle Realisierung beinhaltet eine Kombination der in Kap. 1 beschriebenen Photonenzählung nach einer Doppel-Resonanz mit der im ersten Abschnitt dieses Kapitels gezeigten molekularen Dissoziation durch Anregung eines einzelnen Schwingungsfreiheitsgrades. Im Gegensatz zur Dissoziation von HONO_2 wirkt ein zweiter Laserpuls nicht an der Dissoziation mit, sondern wird nur zum Nachweis von CH_2 über Laser-induzierte Fluoreszenz benötigt und stellt somit einen klassischen Abfrage-Puls dar. Das im elektronischen Grundzustand aus der Dissoziation hervorgehende CH_2 wird in diesem Experiment durch einen Anregungspuls um 537 nm zur Fluoreszenz angeregt [75, 76].

⁴Das folgende Experiment wurde in Kooperation mit J. Yeston (NIST, Washington, USA) und Prof. C.B. Moore (Ohio State University, USA) durchgeführt.

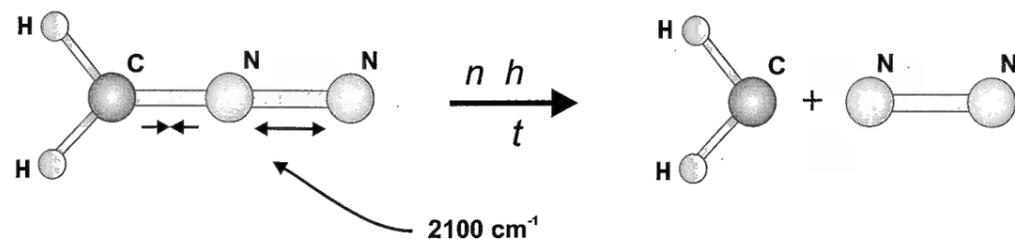


Abbildung 2.14: Dissoziation von Diazomethan durch resonante Anregung der asymmetrischen CNN-Streckschwingung bei 2100 cm^{-1} .

Prinzipieller Nachweis der Dissoziation

In Abb. 2.15 A ist ein FTIR-Spektrum im Bereich der asymmetrischen CNN-Streckschwingung von CH_2N_2 zusammen mit dem Anregungsspektrum gezeigt. In Abb. 2.15 B ist dann zunächst durch den bereits zuvor angewandten makroskopischen Nachweis der FTIR-Messung die Dissoziation in Form der Abnahme der Extinktion ΔA demonstriert: Durch resonante Anregung der CNN-Streckschwingung wird eine deutliche Verringerung der Konzentration an CH_2N_2 erreicht (vgl. Abb. 2.8). Zusätzliche Einstrahlung eines Femtosekundenpulses bei 537 nm Zentralwellenlänge (MIR+VIS), der später als Abfragepuls für den CH_2 -Nachweis eingesetzt wird, erhöht die Dissoziation dabei nicht.

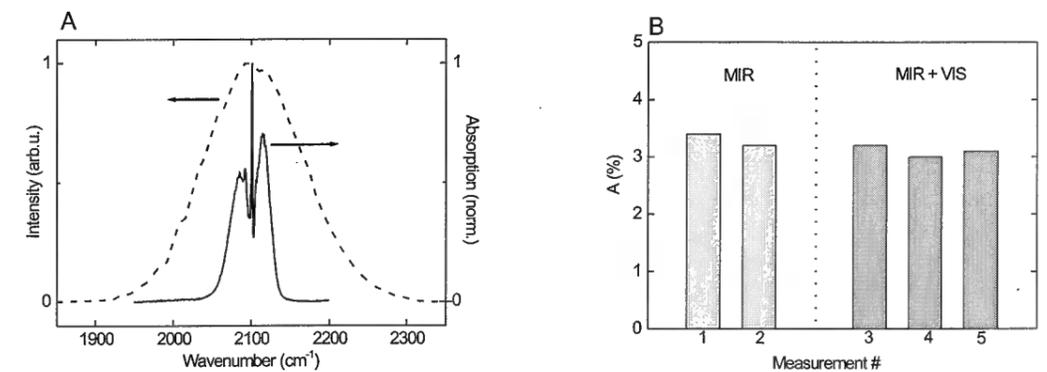


Abbildung 2.15: A: Spektrum des MIR-Laserpulses (gestrichelte Linie, linke Skala) und Absorptionsspektrum des Moleküls im FTIR-Spektrum (durchgezogene Linie, rechte Skala). B: Abnahme der Extinktion einer Zelle mit gasförmigem Diazomethan nach Einstrahlung der resonanten MIR-Pulse (zwei Messungen, hellgraue Balken) und nach Einstrahlung von MIR- und VIS-Pulsen (drei Messungen, dunkelgraue Balken). Die Laserpulse im VIS-Bereich bei 537 nm erhöhen die Dissoziation nicht.

Experimentelle Realisation

Der Aufbau zur zeitaufgelösten Messung der Dissoziation entspricht bis auf wenige Änderungen dem des HONO_2 -Experiments aus Kap. 1 (Abb. 1.5). Als Detailänderungen ergeben sich: 1.) Veränderung der Wellenlängen auf $4.76\text{ }\mu\text{m}$ (Pump) und 537 nm (Abfrage), 2.) Austausch der Metallzelle gegen eine Glaszelle, und 3.) der Überlapp zwischen Pump- und Abfrage-Puls kann nicht über eine CCD-Kamera überprüft werden, sondern wird durch präzise Justage beider Strahlen durch eine Lochblende mit einem Durchmesser von $100\text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Eine Kreuzkorrelation des MIR- und des VIS-Pulses ist durch eine Messung der MIR-Absorption im Halbleiter Silizium (Si) möglich [77]: Der sichtbare Puls bei 537 nm regt Elektronen in das Si-Leitungsband an, die dann Photonen des MIR-Pulses absorbieren. Die Absorption des MIR-Pulses ist daher direkt proportional zu der Anzahldichte von Elektronen im Leitungsband. Die Halbwertsbreite einer solchen Kreuzkorrelationsmessung beträgt $\approx 250\text{ fs}$. Dieser Wert gibt auch die Zeitaufösung im Experiment an.

Zeitaufgelöste Messung der Dissoziation

In Abb. 2.16 ist die zeitaufgelöste Messung der Dissoziation von $\text{CH}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{N}_2$ als CH_2 -Fluoreszenz (Photonenzählrate pro Laserpuls) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen MIR und VIS-Puls gezeigt. Für negative Zeitverzögerungen (VIS+MIR) ergibt sich kein Signal, da das Molekül bei Eintreffen des VIS-Pulses noch nicht dissoziiert ist und deshalb kein CH_2 im Fokusbereich vorhanden ist. Für positive Zeitverzögerungen (MIR+VIS) zeigt sich ein Anstieg der Fluoreszenz auf zwei Zeitskalen: Ein mit einer Zeitkonstanten von ≈ 500 fs schneller Anstieg, der länger ist als die Kreuzkorrelation beider Pulse und deshalb zeitlich aufgelöst wird, sowie ein langsamer Anstieg der Fluoreszenz mit einer Zeitkonstanten von ≈ 36 ps.

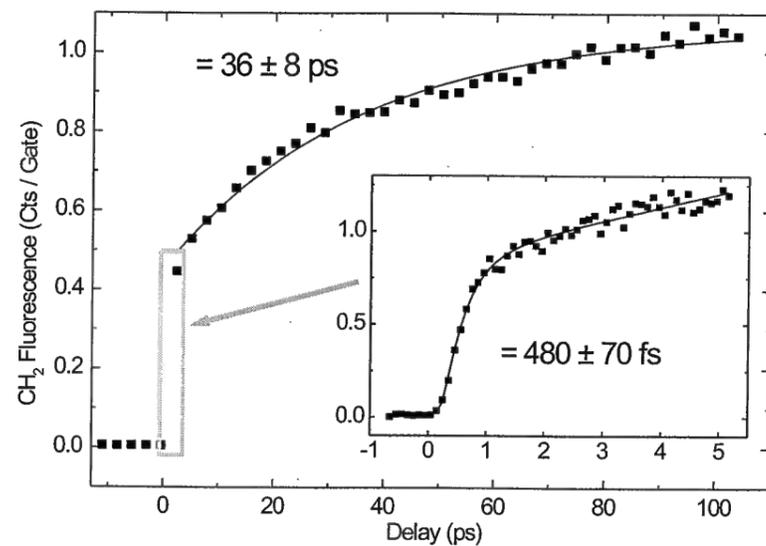


Abbildung 2.16: Fluoreszenz von CH_2 nach Dissoziation von CH_2N_2 durch MIR-Pulse bei 2100 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen Pump(MIR)- und Abfrage(VIS)-Puls. Im Inset ist der Anstieg des Signals für kleine Verzögerungszeiten aufgetragen.

Diskussion

Die Existenz von zwei Zeitkonstanten für die Dissoziation deutet auf zwei verschiedene Reaktionskanäle hin. Beide Wege tragen dabei zu etwa gleichen Teilen zum Fluoreszenzsignal bei. Die Dissoziation mit der längeren Zeitkonstanten kann einer Reaktion durch statistische Energieumverteilung zugeordnet werden. Die Energie der zunächst angeregten Streckschwingung verteilt sich dabei auf die Schwingungsmannigfaltigkeit des gesamten Moleküls, bevor schließlich die schwächste Bindung bricht. Voraussetzung dafür ist, daß die vom Molekül durch Anregung der CNN-Streckschwingung aufgenommene Energie mindestens so groß ist wie die Dissoziationsenergie der C-N-Bindung, die in der Literatur mit 12000 cm^{-1} angegeben wird [78]. Eine Messung der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Anregungsintensität für eine Zeitverzögerung

von 100 ps ergibt einen Prozeß 5. Ordnung [39], in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert. Im folgenden wird deshalb angenommen, daß die Absorption von 5 – 6 Photonen bei 2100 cm^{-1} für die Überwindung der Dissoziationsbarriere ausreicht. Die Dissoziation mit der kurzen Zeitkonstanten ist zu schnell für einen statistischen Prozeß. Wenn man näherungsweise das Arrhenius-Gesetz mit dem präexponentiellen Faktor 10^{13} s^{-1} aus [79] gemäß

$$k_D = 10^{13}\text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{12000\text{ cm}^{-1}}{kT}\right) \quad (2.9)$$

angewendet, dann erfordert eine Ratenkonstante von $1/500\text{ fs}^{-1}$ ein kT entsprechend der Absorption von etwa 30 Photonen, deren Energie sich statistisch auf alle Freiheitsgrade verteilt. Dagegen genügt für eine langsame Zeitkonstante von 36 ps die Absorption von 6 Photonen, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat. Für die schnelle Dissoziation wird nun ein alternativer Reaktionsweg vorgeschlagen, der sich aus der speziellen Geometrie und eingeschränkten Komplexität des Moleküls ergibt. Dieser Reaktionsweg folgt einer in Ref. [78] dokumentierten Rechnung, nach der die CH_2 -Biegeschwingung aus der planaren Geometrie des Moleküls heraus die Dissoziationsbarriere der CN-Bindung signifikant verringert. Die relevante Potentialfläche nach Ref. [78] und die Reaktionswege sind in Abb. 2.17 schematisch

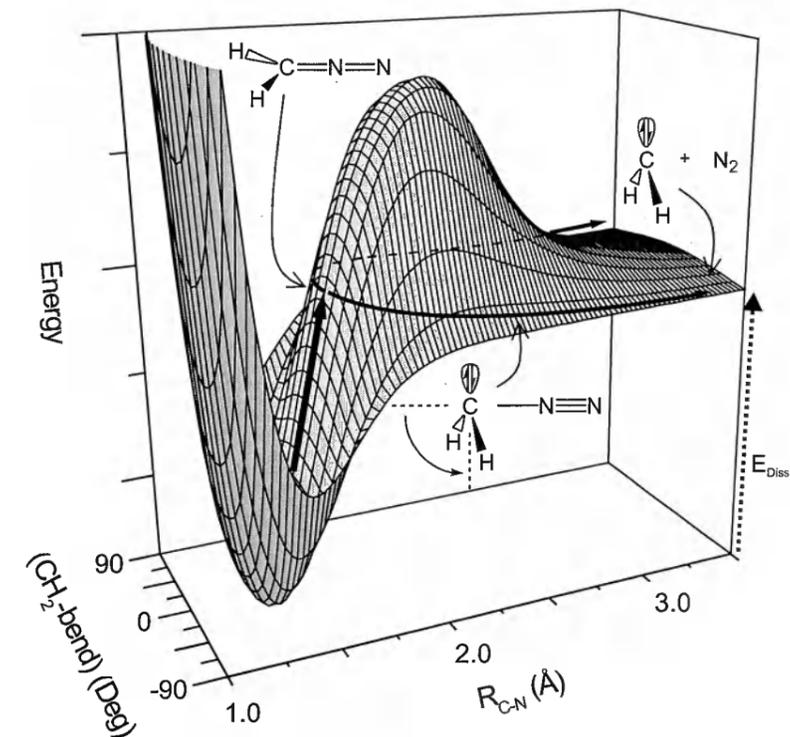


Abbildung 2.17: Vorschlag eines Reaktionsweges, der zu schneller Dissoziation mit einer schnellen Zeitkonstante von ≈ 500 fs führt: Die CH_2 -Biegeschwingung ermöglicht dem Wellenpaket eine Umgehung des Potentialberges und direktes Einkoppeln in die C-N-Reaktionskoordinate. Die Potentialfläche stammt aus Ref. [78].

dargestellt. Die direkte Überwindung der Energiebarriere der C-N-Reaktionskoordinate erforderte die Absorption von mindestens 12 Photonen, einer Zahl, die aufgrund der Anharmonizität des Potentials und der gefundenen Intensitätsabhängigkeit nicht erreicht wird. Für eine veränderte Geometrie des Moleküls, induziert durch die CH₂-Biegeschwingung, ergeben sich nun aber auf der Potentialfläche in beiden Richtungen alternative Wege um die Barriere herum, die eine direkte Kanalisierung des Wellenpaketes in die dissoziative Koordinate ermöglichen. Die dafür notwendige Energie entspricht der thermischen Dissoziationsenergie, die zur Absorption von 5 – 6 Photonen (s.o.) äquivalent ist. Bei Raumtemperatur liegt die Population der Biegeschwingung in $\nu = 1$ bereits bei über 10% [80], so daß die Geometrie des Moleküls ohnehin stark fluktuiert. Die Krümmung der Potentialfläche in Richtung der Biegeschwingung entlang der R_{CN}-Koordinate ist darüber hinaus negativ. Die Bewegung des Wellenpaketes ist damit nicht stabil und nicht auf einen Schnitt der Potentialfläche um $\phi = 0$ beschränkt, sondern kann über die Biegeschwingung die Dissoziationsbarriere umgehen und die Reaktion induzieren. Insgesamt bricht damit nach wie vor die schwächste Bindung des Moleküls. Allerdings erfolgt dieser Bindungsbruch bei einem Teil der Moleküle vor Erreichen des Gleichgewichts in der Energieverteilung, also während der Energieumverteilung.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel zum ersten Mal die Dissoziation von Molekülen im elektronischen Grundzustand durch resonante Schwingungsanregung mit Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot an den Beispielen Chromhexacarbonyl und Diazomethan demonstriert. Der Mechanismus des Kletterns einer Schwingungsleiter erweist sich als effektive Methode, um Schwingungsenergie im Molekül zu deponieren. Femtosekundenpulse sind für diesen Prozeß besonders geeignet, da sie aufgrund ihres breitbandigen Spektrums auch mit höheren Anregungsschritten im anharmonischen Potential resonant sind. Im Falle des Diazomethans konnte in einer zeitaufgelösten Messung der Dissoziation ein Reaktionskanal identifiziert werden, über den ein Teil der Moleküle schneller dissoziiert, als es die statistische Energieumverteilung erwarten ließe. Im folgenden Kapitel 3 wird es nun um die kontrollierte Anregung im Testsystem Chromhexacarbonyl mit in geeigneter Weise modulierten Femtosekundenpulsen gehen. Zielsetzung wird sein, die Schwingungsanregung zu optimieren und dadurch die Dissoziation des Moleküls zu steuern.

Kapitel 3

Dissoziationskontrolle durch optimierte Schwingungsanregung

In Kap. 2 wurde die Dissoziation der Moleküle Chromhexacarbonyl und Diazomethan durch resonante Anregung einer bestimmten Mode induziert. Die Anregung erfolgte dabei durch Mehrphotonenanregung in einem schrittweisen Prozeß entlang der Schwingungsleiter im anharmonischen Potential (vgl. Abb. 2.1). Eine solche Anregung ist dann möglich, wenn der verwendete Laserpuls spektral breitbandig ist und daher die Frequenzkomponenten, die für die einzelnen Schritte der Leiter nötig sind, enthält. Von diesem Experiment ausgehend wird die Kontrolle der unimolekularen Dissoziation durch Optimierung der Schwingungsanregung demonstriert. Im ersten Abschnitt wird das Konzept der Kontrolle beschrieben, das darauf beruht, die Frequenzen innerhalb eines Pulses passend zu den Resonanzen im anharmonischen Potential in optimaler Reihenfolge einzustrahlen. Im anschließenden Abschnitt wird erläutert, wie man Femtosekundenpulse im MIR modulieren kann, damit sie den Anforderungen zur molekularen Kontrolle der Grundzustandsanregung genügen. Ferner wird die Anregung eines eindimensionalen anharmonischen Oszillators durch einen ultrakurzen modulierten Laserpuls theoretisch simuliert. Im Experiment wird schließlich die Kontrolle der Dissoziation nachgewiesen und in Abhängigkeit der Pulsparameter Zentralfrequenz, Art der Pulsmodulation („Chirp“) und Intensität untersucht. Die gefundenen Abhängigkeiten sind dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den sich aus der Rechnung ergebenden Trends.

3.1 Konzept der Kontrolle

Das Prinzip des Kletterns einer anharmonischen Schwingungsleiter legt unmittelbar das intuitive Konzept einer optimalen Reihenfolge der resonanten Frequenzen nahe [34]: ein Populationstransfer $\nu_i = 3 \rightarrow 4$ findet z.B. nur in dem Maße statt, in dem bereits das Niveau $\nu_i = 3$ besetzt wurde. Folglich sollte die Frequenz, die zum Übergang $\nu_i = 3 \rightarrow 4$ paßt, erst dann angeboten werden, wenn der Populationstransfer nach $\nu_i = 3$ bereits stattgefunden hat. Prinzipiell läßt sich das weiter veranschaulichen, wenn man annimmt, daß man N Laser zur Verfügung hat, die jeweils für die benachbarten Niveaus eine Frequenz von $\omega_{n,n+1} = (E_{n+1} - E_n)/\hbar$ besitzen. Eine hintereinander geschaltete Serie dieser Pulse sollte dann geeignet sein, einen Populationstransfer aus dem Grundzustand in das N -te Schwingungsniveau zu bewirken. Für jedes einzelne dieser Zwei-Niveau-Systeme ließe sich dabei sogar eine Besetzungsinversion erzeugen, wenn

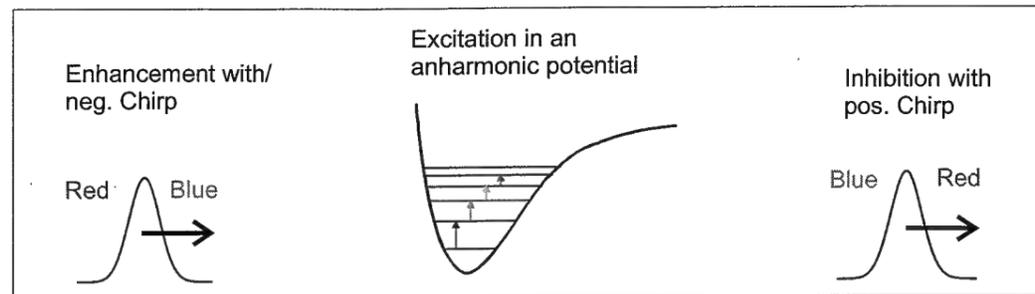


Abbildung 3.1: Kontrolle der Schwingungsanregung einer Energieleiter in einem 1-dimensionalen anharmonischen Potential: Ein positiver Chirp bedeutet eine Zunahme der Zentralfrequenz des Laserpulses über dessen Zeitdauer („rot nach blau“), ein negativer Chirp bedeutet eine entsprechende Abnahme („blau nach rot“). Die Energiedifferenz von benachbarten Schwingungsniveaus sinkt mit zunehmender Energie. Ein breitbandiger Laserpuls mit negativem Chirp führt deshalb zu verstärkter Schwingungsanregung.

Übergangsmoment und Laserfeld die Bedingungen eines sog. π -Pulses erfüllen [81].

Eine falsche Reihenfolge dagegen, etwa durch eine Aneinanderreihung von Pulsen zunehmender Frequenz, wäre aus dem gleichen Grunde ungeeignet für eine Anregung in das N -te Niveau. Voraussetzung für ein solches Schema wäre, daß die exakten Resonanzbedingungen bekannt sind, und daß die Sequenz auf einer Zeitskala eingestrahlt wird, auf der molekulare Relaxationsprozesse noch keine Rolle spielen und den Transfer zu höheren Niveaus nicht verhindern.

Femtosekundenpulse bieten bereits beides: eine Bandbreite von Frequenzen, die zu verschiedenen Übergängen einer Schwingungsleiter passen, und eine Zeitskala der Anregung, die im Regelfall unter oder auf derjenigen der molekularen Energierelaxation liegt. Ein Fourier-begrenzter Laserpuls besitzt eine konstante spektrale Phase und deshalb eine über die Pulsdauer konstante Zentralfrequenz. Das bedeutet auch, daß zu jedem Zeitpunkt innerhalb des Laserpulses das gleiche und konstante Spektrum angeboten wird. Bereits in diesem Fall konnten die in Kap. 2 vorgestellten hohen Schwingungsanregungen zu Niveaus von $\nu \geq 7$ realisiert werden. Die Reihenfolge der angebotenen Frequenzen wurde noch nicht betrachtet. In Abb. 3.1 ist nun angedeutet, daß eine Modulation dieser Reihenfolge im Femtosekundenpuls zu einer Kontrolle der Schwingungsanregung führt. Eine solche „Aneinanderreihung“ wird bei Femtosekundenpulsen durch einen sogenannten „Chirp“ erreicht, der durch eine quadratische spektrale Phase hervorgerufen wird. Effektiv bedeutet dies, daß im Zeitverlauf des Pulses die Zentralfrequenz entweder steigt (positiver Chirp) oder sinkt (negativer Chirp). Eine Anpassung eines Anregungspulses an das anharmonische Potential ist damit prinzipiell durch einen Puls mit negativem Chirp möglich; entsprechend würde damit eine Anregung verstärkt. Umgekehrt verhindert ein positiver Chirp die aufsteigende Progression entlang der Leiter.

Dieses Konzept wurde in einer theoretischen Studie auf die Dissoziation von zweiatomigen Molekülen durch Anregung der Streckschwingung angewendet [34]. Ausgangspunkt ist die Wechselwirkung eines durch ein Morse-Potential repräsentierten anharmonischen Oszillators mit einem Laserpuls, dem ein solcher negativer Chirp aufgeprägt wurde. Diese Rechnungen sagen aus, daß sich die Dissoziation des Moleküls um mehrere Größenordnungen erhöhen läßt.

Nun ist die Frage nach einer Dissoziation durch direkte Anregung der Reaktionskoordinate insofern kritisch, als im Bild des anharmonischen Oszillators die Energieabstände zur Dissoziationsgrenze hin immer kleiner werden und asymptotisch nahezu gegen Null gehen. Da ein Laserpuls keine solche Frequenzbandbreite aufweisen kann, scheint die Dissoziation des Moleküls auf diese Weise im Experiment unwahrscheinlich. Das Grundprinzip hingegen, nämlich die optimierte Anregung in hohe Schwingungszustände, konnte später gezeigt werden. In einem ersten Experiment wurde die schrittweise Anregung der Schwingungsleiter in NO bis $\nu = 5$ gezeigt (siehe Diskussion in Kap. 2.1 und Ref. [67]). In einem zweiten Experiment konnten dann MIR-Pulse bei 1850 cm^{-1} aus einem Freie-Elektronen-Laser mit einem negativem Chirp generiert werden, mit denen ein optimierter Populationstransfer in $\nu = 3$ nachgewiesen wurde [33, 82].

Das nachfolgende Experiment hat zum Ziel, durch die Anpassung eines anregenden Laserpulses den Populationstransfer entlang der Schwingungsleiter des in Kap. 2 diskutierten Moleküls Chromhexacarbonyl zu optimieren, um damit eine Dissoziationsreaktion über die kontrollierte Grundzustandsanregung zu erzwingen.

3.2 Optimierte Laserpulse für die anharmonische Leiter

Als Voraussetzung für ein solches Optimierungsexperiment müssen Pulse im MIR mit negativem und positivem Chirp bereitgestellt werden. Generell gibt es verschiedene Möglichkeiten, MIR-Pulse zu modulieren. Der technologische Aspekt der Pulsformung im MIR ist in Kap. 4 diskutiert, in dem Experimente zur Erzeugung von programmierbaren Laserpulsen vorgestellt werden. Die im Dissoziationsexperiment in Kap. 2 verwendeten ungechirpten Pulse müssen eine minimale Pulsenergie von $4 - 5 \mu\text{J}$ besitzen, um beim makroskopischen Nachweis der Dissoziation über FTIR-Messungen genügend große Signale zu erzeugen. Um diesen Wert auch für gechirpte Pulse zu erreichen, ist gegenwärtig ausschließlich die in diesem Kapitel erläuterte Methode geeignet.

Formale Beschreibung des „Chirp“

Die mathematische Beschreibung eines Femtosekundenpulses wird in der Näherung einer langsam veränderlichen Einhüllenden („slowly varying envelope approximation“, SVEA)¹ als Produkt der Einhüllenden und eines Phasenterms formuliert (siehe z.B. Kap.1 in Ref. [83]):

$$\tilde{E}(t) = \mathcal{E}(t) \cdot e^{i\Gamma(t)}. \quad (3.1)$$

Für die Phase $\Gamma(t)$ gilt dann mit der Festlegung der Zentralfrequenz ω_c

$$\Gamma(t) = \omega_c t + \phi(t). \quad (3.2)$$

Eingesetzt in Gl. 3.1 ergibt sich

$$\tilde{E}(t) = \mathcal{E}(t) \cdot e^{i\phi(t)} e^{i\omega_c t} = \tilde{\mathcal{E}}(t) \cdot e^{i\omega_c t}. \quad (3.3)$$

¹Entspricht der Annahme, daß die Veränderung der Einhüllenden langsam ist im Vergleich zur Oszillation des elektrischen Feldes.

Die momentane Frequenz $\omega(t)$ ist die Ableitung der Phase nach der Zeit

$$\omega(t) = \frac{d\Gamma}{dt} = \omega_c + \frac{d}{dt}\phi(t). \quad (3.4)$$

Das bedeutet, daß durch die zeitabhängige Phase $\phi(t)$ die momentane Frequenz des Pulses eingestellt werden kann. In einer Reihenentwicklung lautet diese Phase

$$\phi(t) = \phi_0 + \frac{d\phi}{dt}t + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{dt^2}t^2 + \dots \quad (3.5)$$

Der erste konstante Term kann Null gesetzt werden. Ist die erste Ableitung nach der Zeit konstant, führt das nur zu einer Korrektur der Zentralfrequenz ω_c . Für

$$\frac{d\phi}{dt} = f(t) \neq \text{constant} \quad (3.6)$$

variiert die Trägerfrequenz in Gl. 3.4. Für eine negative oder positive zweite Ableitung wird diese Trägerfrequenz im Verlauf des Pulses kleiner bzw. größer. Der Puls hat dann einen sog. negativen bzw. positiven „Chirp“ (siehe auch Abb. 3.2). Im folgenden wird nur der durch eine quadratische Phase erzeugte lineare Chirp betrachtet. Ferner sei immer ein gaußförmiges zeitliches, und entsprechend ein gaußförmiges spektrales Pulsprofil angenommen.

Kontrolle des Chirps mit Pulspropagation durch dispersives Material

Die Pulspropagation erfolgt mit der Gruppengeschwindigkeit $v_G = \frac{d\omega}{dk}$. Für die Veränderung der Pulsehüllenden bei Propagation durch ein Medium ist dessen Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD)

$$k'' = \left(\frac{d^2\omega}{dk^2} \right)^{-1} \propto \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (3.7)$$

der entscheidende Parameter, der zur zweiten Ableitung des Brechungsindex n nach der Wellenlänge λ proportional ist. Bei der Propagation eines Femtosekundenpulses durch ein Medium mit $k'' \neq 0$ entwickelt die Einhüllende eine quadratische spektrale Phase gemäß (siehe Kap. 1 in Ref. [83])

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega, z) = \tilde{\mathcal{E}}(\omega, 0) e^{i\frac{1}{2}k''\omega^2 z}, \quad (3.8)$$

d.h. das Vorzeichen von k'' entscheidet über das Vorzeichen der quadratischen spektralen Phase, und entsprechend, nach Fouriertransformation von Gl. 3.8, auch über das Vorzeichen der quadratischen zeitlichen Phase. Aus Gln. 3.1-3.6 folgt, daß eine quadratische Phase zu einem linearen Chirp führt, der wiederum ein lineares An- bzw. Absteigen der Zentralfrequenz des Pulses über dessen Zeitdauer bedeutet. Die Zusammenhänge sind schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Durch Einstellen der Gruppengeschwindigkeitsdispersion läßt sich also 1.) ein linearer Chirp aufprägen und 2.) dessen Vorzeichen durch das Vorzeichen von k'' kontrollieren [84].

Die Einhüllende eines ungechirpten Gaußpulses schreibt sich mit der zeitlichen Halbwertsbreite τ_{FWHM} und $\tau_{Gauß} = \tau_{FWHM}/\sqrt{2 \ln 2}$

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \tilde{\mathcal{E}}_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{Gauß}}\right)^2}. \quad (3.9)$$

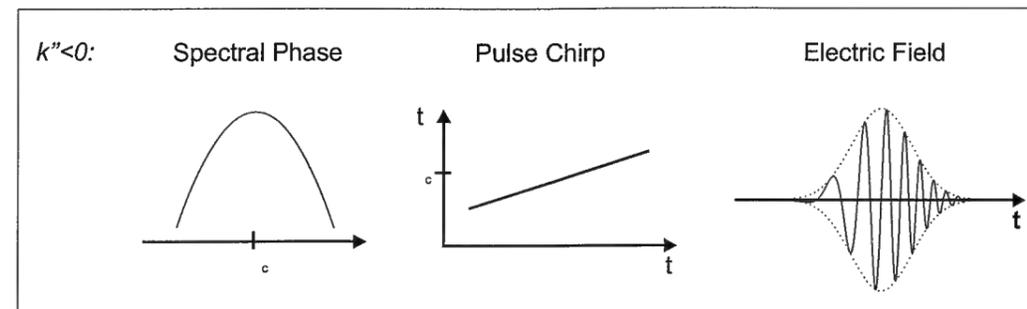


Abbildung 3.2: Für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion $k'' < 0$ folgt nach Gl. 3.8 eine negative spektrale quadratische Phase (links) und damit ein positiver Chirp („rot nach blau“, Mitte), also eine über die Pulsdauer hin zunehmende Oszillation des elektrischen Feldes (rechts).

Durch einen linearen Chirp wird die Pulsdauer verbreitert. Fouriertransformation von Gl. 3.8 nach Propagation durch ein Medium der Länge L ergibt einen solchen Puls mit der neuen Halbwertsbreite

$$\tau_{Gauß}^{neu} = \tau_{Gauß} \cdot \sqrt{1 + a^2}, \quad (3.10)$$

mit dem zur Propagationslänge und zur GVD proportionalen Chirpparameter

$$a \propto k'' \cdot L. \quad (3.11)$$

Insbesondere folgt für die Ableitung der Phase $\phi(t)$

$$\frac{d\phi}{dt}(t) \propto \frac{a}{1 + a^2} \cdot t, \quad (3.12)$$

die damit die Bedingung aus Gl. 3.6 erfüllt. Als Materialien für diese Pulsmodulation im mittleren Infrarot eignen sich Germanium (Ge) und Lithiumfluorid (LiF). Beide sind transparent bei $5 \mu\text{m}$ und besitzen eine GVD entgegengesetzten Vorzeichens [85]. Mit Ge prägt man dem Laserpuls einen positiven, mit LiF einen negativen Chirp auf. Durch Kombination von beiden läßt sich dann der lineare Chirp des Laserpulses einstellen. Die Höhe des Chirps läßt sich durch Messung der Autokorrelation der Femtosekundenpulse (siehe Gl. 4.14 und Abb. 4.8 in Kap. 4) bestimmen. Die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion ist für Gaußpulse

$$\tau_{FWHM}^{AC} = \sqrt{2} \cdot \tau_{FWHM}. \quad (3.13)$$

Deshalb läßt sich mit Gl. 3.10 nach Messung der Autokorrelationen direkt auf den Chirpparameter a , und dann mit Gln. 3.12 und 3.4 auf den Chirp, oder auf die Frequenzverschiebung innerhalb der Pulsdauer, schließen. In Abb. 3.3 A wurden die Autokorrelationen des MIR-Pulses nach Propagation durch Stäbe aus LiF mit Längen L von 5 bis 50 mm aufgetragen und die jeweiligen Chirpparameter a bestimmt. Diese Parameter in Abhängigkeit von L sind in B gezeigt, und die in Gl. 3.11 beschriebene Proportionalität ist damit bestätigt. Der funktionalen Form der Autokorrelationsspuren kann man weiter entnehmen, daß die Annahme eines linearen Chirps gerechtfertigt ist. Ein quadratischer Chirp, d.h. eine kubische Phase, würde zu deutlichen Verformungen der AC-Spur in den Ausläufern führen.

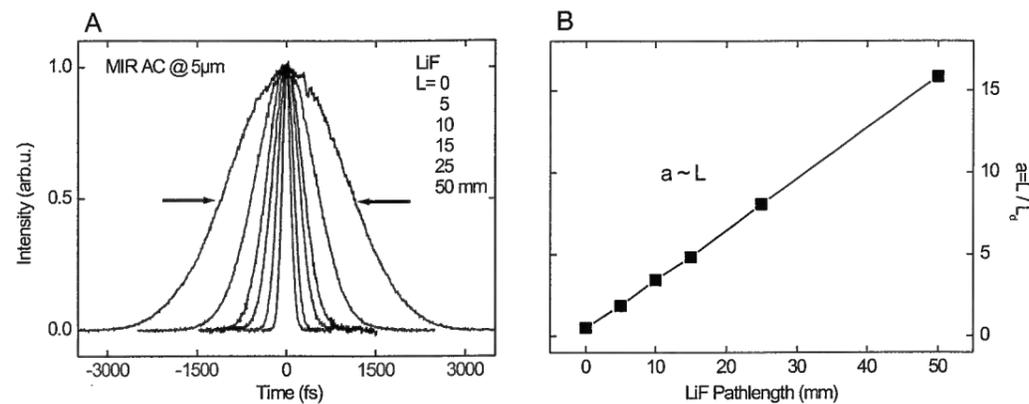


Abbildung 3.3: A: Autokorrelationsmessungen der bei 2000 cm^{-1} zentrierten MIR Pulse nach Propagation durch Stäbe aus LiF mit Längen $L = 5, 10, 15, 25, 50\text{ mm}$. Die Pulsdauer nimmt mit der Länge L zu. B: Der Chirpparameter a (s. Text) ist proportional zu L .

In Abb. 3.4 A sind drei Autokorrelationen gezeigt, die durch Kombination der GVD von LiF und Ge entstanden sind. Ein Puls bei $5\text{ }\mu\text{m}$ mit der Halbwertsbreite $\tau_{FWHM}^{AC} \approx 140\text{ fs}$ wird durch Propagation durch Germanium mit positivem Chirp auf $\tau_{FWHM}^{AC} \approx 400\text{ fs}$ gestreckt. Durch anschließende Propagation durch LiF wird dieser Puls wieder auf $\tau_{FWHM}^{AC} \approx 200\text{ fs}$ komprimiert, und durch weitere Addition von LiF auf $\tau_{FWHM}^{AC} \approx 840\text{ fs}$ gestreckt, wobei der Puls nun einen negativen Chirp besitzt. Das Spektrum für alle Pulse bleibt dabei gleich.

Mit den in Abb. 3.3 A und 3.4 A charakterisierten Pulsen werden in der Folge Dissoziationsexperimente an Chromhexacarbonyl durchgeführt, d.h. die Pulse werden in die Zelle fokussiert und die entsprechenden Umsätze miteinander verglichen. Dazu muß sichergestellt sein, daß alle anderen Parameter konstant bleiben. Zu diesen gehört auch der Fokussdurchmesser, der mit der in Kap. 2 beschriebenen Methode des „scanning knife edge“ bestimmt wurde. In Abb. 3.4 B sind die Ergebnisse für Pulse zu sehen, die LiF-Stäbe verschiedener Länge passiert haben. In allen Fällen ist, wie erwartet, der Durchmesser konstant. Die Energiedichten $\Phi[\text{mJ}/\text{cm}^2]$ am Ort des Fokus sind dann bei gleicher Pulsenergie ebenfalls gleich. An den Grenzflächen von LiF und Ge werden etwa 10% bzw. fast 50% des Pulses reflektiert. Bei einer maximalen Pulsenergie des Lasersystems erhält man deshalb mit Ge im Strahlengang bis zu $5\text{ }\mu\text{J}$ Pulsenergie und nach Fokussierung über einen Spiegel mit 50 mm Brennweite eine maximale Energiedichte von etwa 35 mJcm^{-2} am Ort des Moleküls.

3.3 Theoretische Simulation der Multiphotonenanregung

Um die Experimente zur Kontrolle der Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im folgenden Abschnitt 3.4 zu untermauern, werden Simulationen des Anregungsprozesses durchgeführt, in denen analog zum Experiment die verschiedenen Parameter der Anregung variiert werden können². Grundsätzlich wird dabei die Anregung der Schwingungsleiter von der Energieumverteilung und Dissoziation

²Die Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit T. Hornung und R. de Vivie-Riedle (Abteilung Theoretische Laserchemie, MPI für Quantenoptik) durchgeführt.

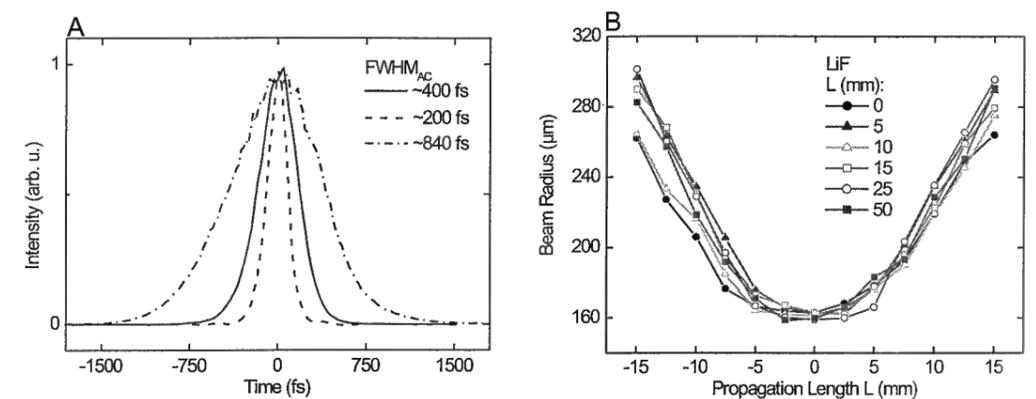


Abbildung 3.4: A: AC Messungen der MIR Pulse bei $5\text{ }\mu\text{m}$ nach Propagation durch Ge (durchgezogene Linie), Ge+LiF (gestrichelte Linie), und Ge+LiF+zusätzliches LiF (gestrichelt-gepunktete Linie). Die GVD von Ge und LiF haben unterschiedliche Vorzeichen, so daß ein durch Ge aufgeprägter positiver Chirp mit LiF wieder kompensiert wird: die Halbwertsbreite der Kurve mit Ge+LiF ist kleiner als die für Ge allein. Der ursprüngliche Puls ohne Propagation durch Ge oder LiF hat eine AC-Halbwertsbreite von $\approx 140\text{ fs}$ und wurde in dieser Abbildung weggelassen. B: Die mit der in Kap. 2 in Abb. 2.7 beschriebenen Methode gemessenen Strahltaillen bei $L = 0$ bleiben nach Fokussierung der MIR Pulse bei Propagation durch verschiedene LiF-Stäbe konstant, und deshalb auch die Energiedichten bei gleichen Pulsenergien.

getrennt. Die Annahmen sind, daß während der Anregung auf einer Femtosekunderskala keine Energieumverteilung stattfindet, und daß die Dissoziationsgrenze bei $\nu = 7$ liegt. Die Simulation berechnet numerisch die Populationsverteilung während bzw. nach Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserfeld. Das Molekül wird dabei repräsentiert durch einen eindimensionalen anharmonischen Oszillator. Diese Annahme der Eindimensionalität rechtfertigt sich aus der schon genannten Annahme, daß auf der Zeitskala der Anregung keine Modenkopplung stattfindet, und aus dem in Kap. 2 gefundenen Ergebnis, daß faktisch nur eine Mode an der Anregung beteiligt ist. Die Leiter wird simuliert, indem den Energiewerten der Schwingungsniveaus folgende diskrete Werte zugeordnet werden:

$$E_i = \sum_{j=1}^i (2000 - (j-1) \cdot 15) [\text{cm}^{-1}]. \quad (3.14)$$

Die Abnahme der Energiedifferenz für den Übergang $1 \rightarrow 2$ um 15 cm^{-1} im Vergleich zur Fundamentalen bei 2000 cm^{-1} wurde dabei experimentell bestimmt und ist in Übereinstimmung mit der Literatur [86]. Diese Abnahme wurde ebenfalls für alle höheren Übergänge angenommen. Für das Übergangsmoment μ wird die entsprechende Formel einer harmonischen Näherung benutzt:

$$\mu_{i,i+1} = \sqrt{i+1} \cdot \mu_{0,1}. \quad (3.15)$$

Dies entspricht einer linearen Abhängigkeit des Dipolmoments von der Auslenkung der zugehörigen Normalcoordinate. Optische Übergänge werden nur zwischen nächsten Nachbarn der Leiter erlaubt. Da die angeregte Mode T_{1u} -Symmetrie besitzt, spielt die Orientierung des

Moleküls zum linear polarisierten Licht keine Rolle, und es gilt effektiv $\mu \parallel \epsilon$. Als Laserfeld ϵ nimmt man einen Puls an, der über eine positive oder negative spektrale Phase verfügt. Die Zentralfrequenz, das Spektrum bzw. die Pulsdauer, und die Größe des aufgeprägten linearen Chirps entsprechen dabei den Parametern der Pulse im Experiment. Für die Energiedichte wird die Hälfte des Maximalwerts im Zentrum des Laserfokus angenommen, da im Experiment über die Verteilung im gesamten Fokusvolumen gemittelt, im Modell aber nur ein fester Wert spezifiziert wird. Berechnet wird nun die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Wechselwirkung des anharmonischen Oszillators mit dem beliebig modulierten Laserfeld $\epsilon(t)$. Die Berechnung erfolgt numerisch in einer Matrixdarstellung mit der Split-Operator-Methode (SPO). Die Einzelschritte dieser Methode, sowie eine Darstellung der Zeitentwicklung der Anregung, sind im Anhang C beschrieben. An dieser Stelle ist die Verteilung der Population auf verschiedene Schwingungsniveaus am Ende des Laserpulses von Bedeutung: Der Anteil der Population mit $\nu \geq 7$ wird gleichgesetzt mit der Wahrscheinlichkeit P_D , daß das Molekül dissoziiert. Dieses Modell ist in Abb. 3.5 illustriert, in der im linken Teil das eindimensionale Potential, und im rechten Teil schematisch eine typische Populationsverteilung nach Abschluß der Anregung dargestellt sind. Die durchgeführten Rechnungen verlaufen darüber hinaus im Grundprinzip analog der oben genannten Rechnung aus Ref. [34], mit zwei prinzipiellen Unterschieden: Zum einen wird in [34] zu Beginn nicht die Energieleiter, sondern ein Morse-Potential festgelegt, aus dem die Leiter dann resultiert; zum anderen wird die Pulsfläche optimiert, so daß sich idealerweise für jeden Übergang „ π -Pulse“ [81, 87] ergeben, die jeden einzelnen Übergang noch optimieren.

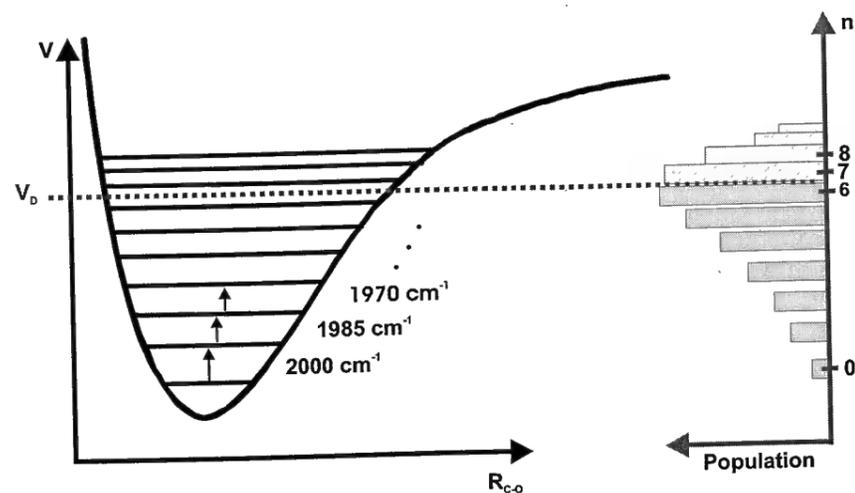


Abbildung 3.5: Modell des eindimensionalen Potentials der T_{1u} -Schwingung in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (vgl. Abb. 2.4 in Kap. 2). Die Energiebarriere für die Cr-CO-Dissoziation liegt bei $\nu \approx 7$ ($> 13000 \text{ cm}^{-1}$). Für die Energieleiter wird eine Abnahme der Energiedifferenz benachbarter Zustände um jeweils 15 cm^{-1} angenommen. Das Übergangsmoment der Fundamentalen ist $\mu = 0.9 D$. Durch Wechselwirkung dieses Potentials mit einem ultrakurzen Laserfeld ergibt sich eine auf der rechten Seite exemplarisch dargestellte Populationsverteilung über die Schwingungsniveaus. Der Anteil mit $\nu \geq 7$ wird mit der Dissoziationswahrscheinlichkeit P_D gleichgesetzt.

Die in Abb. 3.5 gezeigte Besetzungsverteilung weist eine charakteristische Eigenschaft auf: Im unteren Bereich ist die Besetzung im Niveau $n + 1$ größer als in n . Eine solche Verteilung ergibt sich nur aus kohärenten Eigenschaften der Laser-Molekül-Wechselwirkung; sie könnte nicht aus einem Ratenmodell, wie es z.B. in den üblichen Lasergleichungen angewandt wird, resultieren. Betrachtet sei zunächst ein 2-Niveau-System, etwa der $0 \rightarrow 1$ -Übergang des Potentials. Der Laserpuls ist zeitlich kurz und deshalb spektral wesentlich breiter als die inhomogene Linienbreite des molekularen Übergangs. Deshalb dominieren kohärente Effekte die Anregung des Übergangs (s. Ref. [81], Kap. 6 und Ref. [88], Kap. 5). Im Modell ist diese Situation vereinfacht enthalten, indem diskrete energetische Werte für die Übergänge angenommen wurden, so daß die Relaxationszeiten des Übergangs damit im Prinzip unendlich und per Definition länger als das Zeitfenster der 2-Niveau-Laser-Wechselwirkung sind. Zu den kohärenten Effekten zählen Rabi-Oszillationen und sogenannte „ π “-Pulse, die in einem 2-Niveau-System zur Besetzungsinversion führen. Erfolgt die Anregung durch Laserpulse mit einem Chirp, so kann ein vollständiger Populationstransfer auch durch „Adiabatic Rapid Passage“ (ARP) erreicht werden. Ursprünglich wurde bei der ARP die Resonanz eines Moleküls durch die Frequenz des Laserpulses geschoben [89, 90]. Äquivalent kann die Frequenz des anregenden Laserpulses durch die Resonanz des 2-Niveau-Systems geschoben werden [51, 91, 92]. Erfolgt die Frequenzverschiebung adiabatisch, so wird eine Besetzungsinversion erzielt [81, 93]. Ob die Frequenz unterhalb oder oberhalb der Resonanz beginnt, spielt dabei für ein 2-Niveau-System keine Rolle. Erweitert man die Argumentation auf ein Mehr-Niveausystem einer anharmonischen Leiter, so erweist sich für Pulse mit Chirp der Mechanismus der ARP (in diesem Falle auch „chirped adiabatic passage“ genannt [92]) als treibende Kraft für eine Anregung von hohen Schwingungszuständen, die zu einer Besetzungsverteilung führt, deren Maximum in einem hohen Schwingungsniveau liegt (s. Beispiel in Abb. 3.5). Da es sich um eine Leiter mit abnehmenden Energieabständen handelt, spielt nun -im Gegensatz zum 2-Niveau-System- eine „optimierte“ Reihenfolge der Laserfrequenzen entsprechend Abb. 3.1 eine Rolle. Die effektive Anregung wird durch eine Serie von ARP-Prozessen gesteuert und kann deshalb nur mit einem negativen, nicht aber mit einem positiven Chirp erzielt werden.

Im nächsten Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse der Dissoziationskontrolle vorgestellt, deren Abhängigkeit von den Laserparametern untersucht und mit den Resultaten der Ergebnisse dieses sehr einfachen theoretischen Modells verglichen werden. Wie gezeigt werden wird, sind die experimentellen Ergebnisse dabei an sich bereits konsistent mit dem Bild des Kletterns der anharmonischen Leiter. Zusätzlich werden die Abhängigkeiten durch die theoretischen Rechnungen korrekt wiedergegeben, so daß die im Modell gemachten Annahmen (Eindimensionalität, keine Kopplungen, diskrete Energieniveaus) gerechtfertigt scheinen.

3.4 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten wird die Dissoziation in Abhängigkeit der Parameter Vorzeichen des Chirp, Zentralfrequenz des Anregungspulses, Ausmaß eines negativen Chirps und schließlich Anregungs-Pulsenergie mit und ohne negativen Chirp untersucht.

Dissoziation für positiven und negativen Chirp

Als erster Parameter wird das Vorzeichen des Chirps im anregenden Laserpuls variiert, indem entsprechend ausgewählte Materialkombinationen in den Strahlweg gestellt werden:

1. Positiver Chirp: Propagation durch Germanium, Halbwertsbreite der AC: 400 fs
2. nahezu kein Chirp: Kompensation des in 1.) generierten Chirps durch anschließende Propagation durch LiF, Halbwertsbreite der AC: 200 fs
3. Negativer Chirp: Addition von weiterem LiF, Halbwertsbreite der AC: 800 fs.

Die Autokorrelationen der Pulse sind bereits in Abb. 3.4 A abgebildet worden. Bei der Variation des Chirps wurde immer nur zusätzliches dispersives Material in den Strahlengang eingebracht, so daß insbesondere die Ge-Probe verbleibt, die aufgrund des hohen Brechungsindex von Ge Reflexionsverluste von etwa 50% verursacht. Die Pulsenergie nimmt mit zusätzlichen LiF-Stäben in den Kombinationen 2.) und 3.) durch die Reflexion an den Oberflächen weiter um jeweils ca. 10 % ab. Der Radius des Fokus in der Strahlentaille bleibt für alle drei Konfigurationen konstant bei 80 μm , und die maximale Energiedichte beträgt 35 mJ/cm^2 . Das Spektrum ist ebenfalls in allen drei Fällen gleich. In Abb. 3.6 sind die Ergebnisse von Experiment und

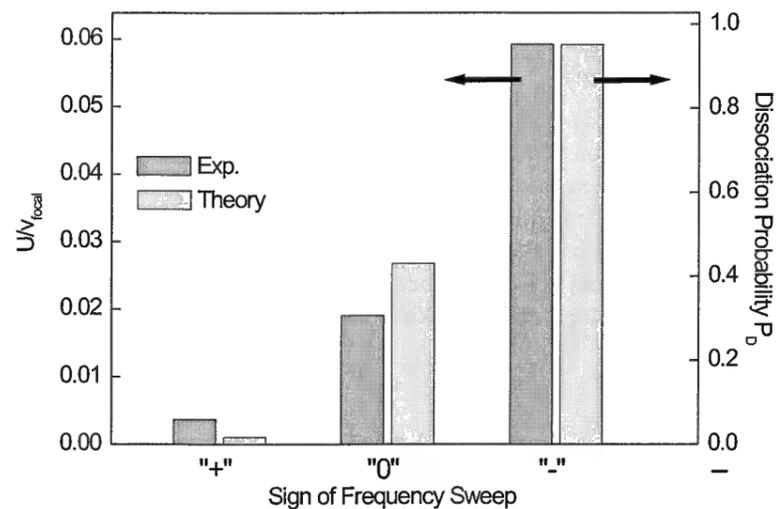


Abbildung 3.6: Prinzipielle Abhängigkeit der Dissoziation vom Vorzeichen des Chirps: Umsatz U von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ für positiven Chirp („+“), nahezu keinen Chirp („0“), und mit negativem Chirp („-“). Die Dissoziationen wurden mit Pulsen durchgeführt, deren AC-Messungen in Abb. 3.4 gezeigt sind.

Theorie dargestellt. Die Dissoziation, angegeben durch den auf das Fokusvolumen normierten Umsatz U , ist für Pulse mit positivem Chirp am geringsten, und für Pulse mit negativem Chirp am höchsten. Die Abnahme der Pulsenergie um die Reflexionsverluste an LiF würde dabei einem solchen Trend nur entgegenwirken. Im Einklang mit dem oben vorgestellten Konzept (s. Abb. 3.1) ist festzuhalten, daß ein Puls mit negativem Chirp den Populationstransfer zu höheren Schwingungsniveaus optimieren und entsprechend die Dissoziation erhöhen kann. Für Pulse mit positivem Chirp gilt das Gegenteil. Das ist auch das Ergebnis der zugehörigen theoretischen Simulation, die in der gleichen Abbildung eingetragen ist.

Variation der Anregungswellenlänge

Im nächsten Experiment wird die Zentralfrequenz des MIR-Laserpulses variiert. Zum einen wird damit gezeigt, daß die Dissoziation nur nach resonanter Anregung der T_{1u} -Mode erfolgt. Zum anderen interessiert aber die Frage, inwiefern man die Überdeckung zwischen dem angebotenen Spektrum und den einzelnen Übergängen der Schwingungsleiter optimieren kann. Der Laserpuls hat für alle folgenden Zentralfrequenzen eine Halbwertsbreite von 140 cm^{-1} . Die Energiedichte beträgt 60 mJ/cm^2 für alle Messungen. Die Pulse besitzen nach der Propagation durch den Gradientenfilter und in diesem Falle der Fokussierlinse (beide CaF_2) einen leichten negativen Chirp (FWHM der AC bei 250 fs). Die Ergebnisse sind in Abb. 3.7 dargestellt. Wird die Zentralfrequenz stark blau- oder rotverschoben von der 0 \rightarrow 1-Resonanz, so sinkt die Dissoziation und verschwindet schließlich ganz, wenn kein Überlapp des Spektrums mit der Resonanz mehr besteht. Die detaillierte Abhängigkeit des Umsatzes vom Spektrum des Anregungspulses ist aber abhängig von der Richtung, in die das Spektrum verschoben wird. Für eine Blauverschiebung sinkt der Umsatz U schnell. Für eine leichte Rotverschiebung dagegen steigt der Umsatz und erreicht sein Maximum bei etwa 1985 cm^{-1} , um danach weniger stark abzu-

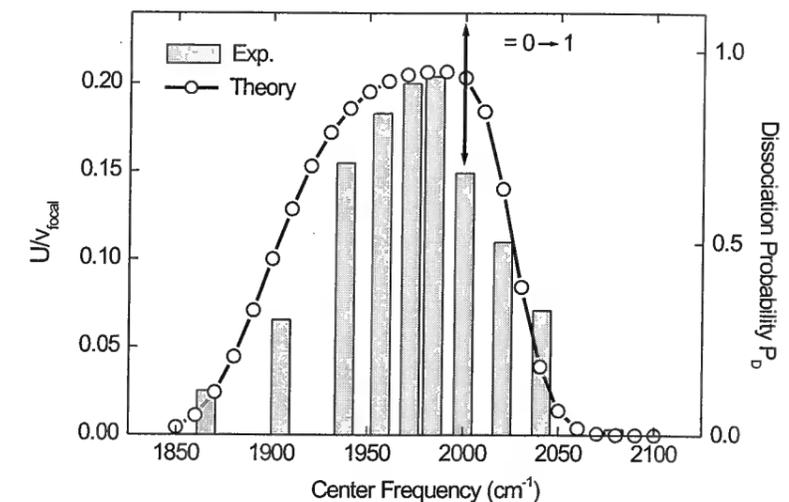


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des Umsatzes U (Balken, linke Skala) und Dissoziationswahrscheinlichkeit P_D (Kreise, rechte Skala) von der Zentralfrequenz des MIR-Anregungspulses. Der Pfeil bezeichnet die 0 \rightarrow 1-Resonanz.

fallen wie bei der Blauverschiebung. Ebenfalls eingetragen ist die theoretische Simulation, die dieselbe Abhängigkeit zeigt, d.h. insbesondere die Rotverschiebung des Maximums und einen asymmetrischen Abfall der Dissoziationswahrscheinlichkeit bei Rot- bzw. Blauverschiebung. Aus dieser Messung und Rechnung ist zu schließen, daß durch Variation des Spektrums der Prozeß des „ladder climbing“ optimiert werden kann, in dem man mehr spektrale Amplitude für die höheren Übergänge bereitstellt.

Variation des negativen Chirps

Nachdem bereits gezeigt wurde, daß die Anregung der asymmetrischen T_{1u} CO-Streckenschwingung, und damit effektiv die Dissoziation einer Cr-CO-Bindung, durch geeignet modulierte Pulse verstärkt werden kann, soll nun das Ausmaß des negativen Chirps, also der Frequenzverschiebung von „blau“ nach „rot“, variiert werden. Dazu werden die Pulse durch LiF-Stäbe der Längen $L = 5\text{ mm}$ bis $L = 25\text{ mm}$ propagiert, deren AC-Messungen in Abb. 3.3 vorgestellt wurden. Wie zuvor überprüft, ist der Fokusbereich für alle Pulse gleich: die Energiedichte wird deshalb konstant gehalten und beträgt in diesem Fall 15 mJ/cm^2 . Da das Spektrum ebenfalls konstant³ bleibt, ist der Chirp der einzige Parameter, der verändert wird. In Abb. 3.8 ist die Abhängigkeit des Umsatzes U vom negativen Chirp des Anregungspulses gezeigt. Der Chirp führt zu einer zeitlichen Verbreiterung des MIR-Pulses (Gl. 3.10): die zugehörige Halbwertsbreite wird via Gl. 3.13 aus den Autokorrelationsmessungen bestimmt und ist als Wert der Abszisse in Abb. 3.8 gewählt. Man erkennt einen deutlichen Anstieg der Dissoziation mit ansteigendem negativen Chirp. Die geringste Dissoziation wird mit dem nahezu Fourier-limitierten Puls erzielt. Nach Propagation durch 25 mm LiF, die zu einem Chirp von $180\text{ cm}^{-1}/\text{ps}$ führt, ist der Umsatz um einen Faktor 10 gestiegen. Da die Pulsenergie konstant bleibt, die zeitliche Halbwertsbreite aber mit zunehmendem Chirp steigt, nimmt die Intensität mit zunehmendem Chirp ab. Das bedeutet, daß man hier eine steigende Dissoziation bei abnehmender Intensität beobachtet. Man kann deshalb folgern, daß intensitätsabhängige Effekte, wie z. B. Multiphotonenabsorption, keine Rolle spielen.

Die Rechnungen zeigen einen identischen Trend: Für zunehmenden Chirp steigt die Dissoziationswahrscheinlichkeit P_D . Der theoretische Wert steigt asymptotisch weiter gegen 1, wenn man den Chirp immer weiter kontinuierlich erhöht. Der experimentelle Wert bei einer Pulsstreckung auf 800 fs dagegen scheint von diesem Anstieg bereits leicht abzuweichen. Zwangsläufig wird man bei einem komplexen Molekül bei zeitlich immer länger gestreckten Anregungspulsen schließlich mit Prozessen der Energieumverteilung konkurrieren. Eine zunächst effektivere Anregung könnte dadurch wieder reduziert werden. Das theoretische Modell enthält solche Effekte nicht, da keine Modenkopplung berücksichtigt wurde und die Lebensdauer der Zustände daher nicht durch Energieumverteilung bestimmt wird. Aus der qualitativen Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse und der Resultate der Rechnung in dieser Näherung kann allerdings geschlossen werden, daß mindestens in einem Zeitfenster bis zu 1 ps die Schwingungsanregung in hohe Zustände einer selektiven Mode in kohärenter Weise kontrolliert und optimiert werden kann.

³Um 2000 cm^{-1} beträgt die Absorption in LiF einige Prozent. Für niedrigere Frequenzen absorbiert LiF zunehmend stärker. Die Spektren der Pulse ohne Propagation durch LiF und nach der Propagation durch 25 mm wurden sorgfältig verglichen, um zu bestätigen, daß der funktionelle Verlauf des Spektrums gleich bleibt.

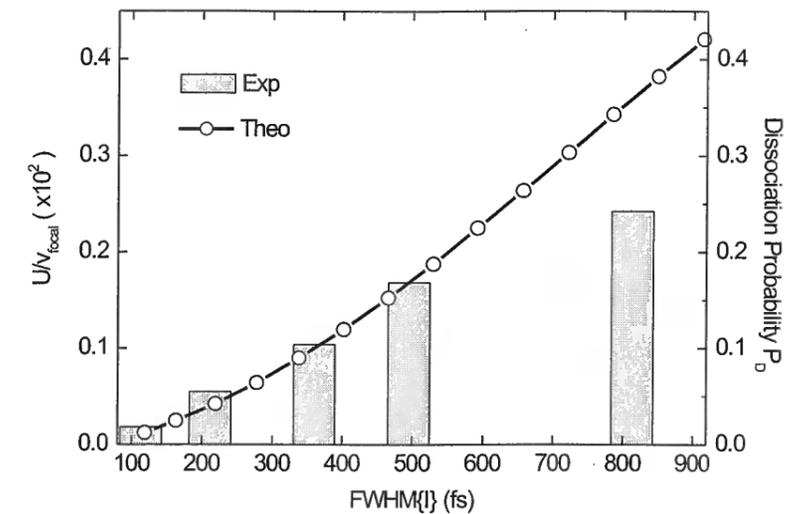


Abbildung 3.8: Die Dissoziation läßt sich durch die Variation des negativen Chirps optimieren. Experiment (Balken, linke Skala): Der höchste Wert des Umsatzes U liegt hier bei einem Chirp von $\approx 180\text{ cm}^{-1}/\text{ps}$ (800 fs Halbwertsbreite), hervorgerufen durch Propagation durch 25 mm LiF. Theorie (Kreise, rechte Skala): Die Dissoziationswahrscheinlichkeit steigt mit zunehmendem negativen Chirp.

Variation der Energiedichte mit und ohne Chirp

Im folgenden Experiment werden für Pulse mit und ohne Chirp die Energiedichten variiert und die jeweiligen Umsätze U_{Chirp} und U_{FL} miteinander verglichen. Das Modell nach Abb. 3.5 beinhaltet eine feste Energiebarriere, daher sollte das Verhältnis der Umsätze $U_{\text{Chirp}}/U_{\text{FL}}$ für zunehmende Energiedichten abnehmen. Der Chirp der Laserpulse wird durchwegs durch Propagation durch 25 mm LiF erreicht, was zuvor zum höchsten Wert des Umsatzes führte. Für verschiedene Energiedichten wird dann der Umsatz bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 3.9 zusammengefaßt. Der prinzipielle Verlauf der Abhängigkeit des Umsatzes von der Energiedichte wurde in Kap. 2 erläutert: Die gesamte funktionale Form dieser Kurve ist bestimmt durch die Mittelung über die Dissoziation im Fokusbereich; für hohe Energiedichten ist die Dissoziation im eigentlichen Fokus gesättigt, und der Zuwachs des Umsatzes resultiert aus den Beiträgen der sich an den Fokus anschließenden Kegel des Laserpulses.

Zunächst ist festzustellen, daß bei jeweils gleicher Energiedichte der Umsatz für den Puls mit negativem Chirp höher ist. Für niedrige Energiedichten sind die absoluten Werte des Umsatzes gering, aber das Verhältnis der Umsätze $U_{\text{Chirp}}/U_{\text{FL}}$ ist sehr hoch und erreicht Werte⁴ bis zu 100. Für hohe Energiedichten dagegen nehmen die absoluten Umsätze um mehrere Größenordnungen zu; das Verhältnis der Umsätze $U_{\text{Chirp}}/U_{\text{FL}}$ wird aber kleiner und erreicht schließlich einen Wert von zwei. Dieses Ergebnis ist konsistent mit einer festen Energiebarriere und einem Meßkonzept, das nur das Überschreiten eines Schwellwertes registrieren kann. Für hohe Energiedichten des Laserpulses wird die Population offensichtlich zu einem großen Teil bereits für Pulse ohne Chirp in Schwingungsniveaus mit $\nu \geq 7$ transportiert. Werden diese

⁴Für immer kleinere Energiedichten ist die Dissoziation mit Pulsen ohne Chirp mit FTIR-Spektren kaum mehr nachweisbar. In diesem Bereich entspräche $U_{\text{Chirp}}/U_{\text{FL}}$ zunehmend einer Division „durch Null“.

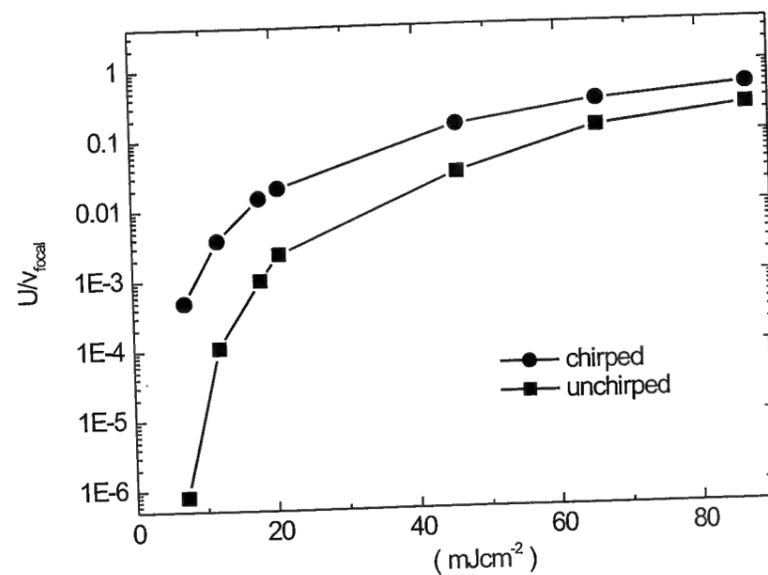


Abbildung 3.9: Experimentelle Bestimmung des Umsatzes U als Funktion der Energiedichte Φ durch Pulse ohne (Quadrate) und mit negativem Chirp (25 mm LiF, Kreise).

Pulse nun mit einem negativem Chirp versehen, so wird zwar der „ladder climbing“-Prozeß optimiert, und es ist wahrscheinlich, daß man, immer begrenzt durch die niederfrequente Seite des Pulsspektrums, immer höhere Schwingungszustände erreicht. Allerdings kann der Nachweis über die Dissoziation dies nicht aufzeigen, da das Molekül in jedem Falle dissoziiert. Folglich sinkt das Verhältnis der entsprechenden Umsätze.

3.5 Diskussion der Dissoziationskontrolle

Die Grundzustandsdissoziation des Moleküls $\text{Cr}(\text{CO})_6$ konnte erstmalig durch Manipulation des Chirps im Anregungspuls kontrolliert werden. Mit negativem Chirp wird der Populationstransfer in höhere Schwingungsniveaus optimiert. Der Prozeß des „ladder climbing“ kann mindestens in einem Zeitfenster von bis zu 1 ps kohärent kontrolliert werden, und für den höchsten Chirp wurde eine Verstärkung der Dissoziation von bis zu zwei Größenordnungen gefunden. Die identifizierten Abhängigkeiten der Dissoziation von den Parametern Zentralfrequenz, Intensität, sowie Vorzeichen und Höhe des Chirps sind konsistent mit dem Konzept eines schrittweisen „Erklimmens“ einer Schwingungsleiter. Die theoretische Simulation der Anregung als eindimensionaler Oszillator mit anharmonischem Potential gibt alle experimentell gefundenen Trends korrekt wieder. Für das Zeitfenster der Anregung ist deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß die Energieumverteilung noch keine Rolle spielt, und daß deswegen eine effektive Deposition von Energie in einer selektiven Mode erfolgt.

Die Dissoziationskoordinate ist in dieser Reaktion von der Anregungskordinate getrennt: Die Anregung der asymmetrischen CO-Streckschwingung bedeutet nur eine kleine Auslenkung der Cr-C-Bindung. Nach der Anregung bewirken dann IVR-Prozesse die Kanalisierung der

Schwingungsenergie in die Cr-C-Bindung und schließlich deren Bruch. Im bisher dargestellten Experiment kann noch keine Aussage über die Art oder die Zeitskala der Umverteilung und Dissoziation getroffen werden. Eine wichtige Frage ist etwa, ob das Molekül während oder nach Abschluß der IVR-Prozesse dissoziiert. Dazu sind Experimente nötig, die die Dissoziation zeitaufgelöst untersuchen und, analog zum Experiment an Diazomethan (Kap. 2), eine Zeitkonstante für den Cr-C Bindungsbruch liefern. Eine experimentelle Möglichkeit besteht in der zeitaufgelösten Beobachtung des bei der Dissoziation entstehenden CO durch Aufnahme der Laser-induzierten Fluoreszenz im tiefen Ultraviolett um 150 nm nach 3-Photonen-Anregung des freien CO mit einem ultrakurzen Laserpuls um 443 nm [94]. Mit einer solchen Messung ließe sich auch untersuchen, ob durch die optimierte Anregung durch Pulse mit negativem Chirp neben der Erhöhung der Dissoziation auch die Prozesse des IVR beeinflusst werden und zu anderen Zeitkonstanten der Dissoziation führen.

Ein solches Experiment präzisiert auch die Art der Kontrolle: generell kann zwischen passiver und aktiver Kontrolle der Moleküldynamik unterschieden werden. Bei der passiven Kontrolle wird das Molekül durch den Anregungspuls auf kurzer Zeitskala präpariert und anschließend in seiner Entwicklung sich selbst überlassen. Beispiele für diese passive Kontrolle sind die durch unmodulierte Pulse initiierten unimolekularen Dissoziationen von Chromhexacarbonyl und Diazomethan in Kap. 2. Alle bisherigen Resultate zeigen, daß unter der Voraussetzung einer ausreichenden Schwingungsanregung am Ende dieser Entwicklung die Brechung der schwächsten Molekülbindung steht, die aber nicht zwangsläufig erst nach vollständiger statistischer Verteilung der Energie auf alle Freiheitsgrade erfolgt.

Das Ziel muß nun sein, eine aktivere Kontrolle der Moleküldynamik und -kinetik zu erreichen und das Molekül in seiner Entwicklung mit einem Laserfeld zu „begleiten“. Die oben demonstrierte kontrollierte Anregung der selektiven Schwingungsanregung bedeutet bereits einen Schritt in dieser Richtung. Der modulierte Laserpuls, in diesem Falle noch ein einfach gechirpter Puls, „begleitet“ das Molekül während des Prozesses des Kletterns der Schwingungsleiter und steuert damit aktiv einen Populationstransfer in hohe Schwingungsniveaus. Ein anderes Konzept, bei dem aktiv in die Reaktionsdynamik eingegriffen würde, zielt auf die gezielte Anregung einer zweiten Schwingung durch einen zweiten Laserpuls im MIR. Eine Frage wäre, inwiefern die zusätzliche Anregung einer Mode mit Cr-C-Streckung im Chromhexacarbonyl wie z.B. ν_8 bei 440.5 cm^{-1} , oder einer CH_2 -Biegeschwingung im Diazomethan, wie z.B. ν_9 bei 406 cm^{-1} , die Dissoziationsreaktion in Bezug auf Effizienz und Zeitskala beeinflussen könnte. Ein weiterer Aspekt der aktiven Kontrolle betrifft die Verfügbarkeit komplex modulierter Femtosekundenpulse im MIR. In theoretischen Rechnungen führen modulierte Pulse u.a. zu selektiver Besetzung eines Niveaus eines Schwingungsfreiheitsgrades [35, 36], oder sogar zu kontrollierten und selektiven Bindungsbrüchen [95–97]. Für die bereits erhöhte Dissoziation des Chromhexacarbonyls stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob Pulse mit komplexerer Phasenstruktur eine weitere Optimierung des Populationstransfers bewirken können. Eine Einführung von sog. Rückkopplungsschleifen [20] würde die iterative Erzeugung von optimalen Pulsen für eine experimentelle Zielvorgabe auch in der Grundzustandsanregung mit fs-MIR-Pulsen ermöglichen. Dies erfordert die Verfügbarkeit von programmierbaren Pulsen, wie sie im nahinfraroten und sichtbaren Spektralbereich in Experimenten zur Kontrolle verschiedener molekularer Prozesse bereits eingesetzt wurden [21–23]. Die Erzeugung komplexer fs-Pulse im MIR bedarf dabei neuer technologischer Ansätze und ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

Kapitel 4

Programmierbare fs Laserpulse im mittleren Infrarot

In der Einleitung dieser Arbeit und im letzten Abschnitt 3.5 wurde diskutiert, daß auf dem Wege zu einer umfassenden Kontrolle der Moleküldynamik im elektronischen Grundzustand die Verfügbarkeit von beliebig modulierbaren Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot erforderlich ist. Mit der demonstrierten Kontrolle der Dissoziationsreaktion von Chromhexacarbonyl durch linear gechirpte Pulse wurde ein Beispiel gegeben, wie bereits durch einfach modulierte Laserpulse ein molekularer Prozeß -in diesem Fall die Anregung eines selektiven Schwingungszustandes in hohe Zustände- massiv beeinflußt werden kann. Parallel zu Experimenten, die die Wechselwirkung zwischen Molekülen und intensiven Laserpulsen im MIR zum Gegenstand haben, ist der technologische Aspekt der Modulierbarkeit dieser Pulse von Bedeutung.

In diesem Kapitel wird ein Konzept für die Erzeugung von komplex modulierten Femtosekundenpulsen im Bereich des MIR ($3 - 10 \mu\text{m}$) beschrieben. Folgende Anforderungen werden an ein dynamisches Verfahren der Pulsformung gestellt: 1.) Die Pulse sollen elektronisch ansteuerbar sein, um die Einbindung in Rückkopplungsschleifen zu ermöglichen; 2.) der Mechanismus der Modulation soll eine möglichst große Vielfalt von Pulsstrukturen ermöglichen; und 3.) es sollen möglichst hohe Energien der modulierten Pulse bereitgestellt werden können.

Für Pulse im sichtbaren (VIS) und nahinfraroten (NIR) Bereich existieren Verfahren der direkten Modulation der Pulse durch Beeinflussung einzelner Frequenzkomponenten. Dazu wird der Laserpuls durch eine Kombination von Gittern und Linsen in einem $4 - f$ -Aufbau, der im anschließenden Abschnitt und in Abb. 4.1 näher erläutert wird, spektral aufgelöst. In der Fourierebene einer solchen Anordnung können mit Flüssigkristallmasken (Liquid Crystal Mask, LCM) oder akusto-optischen Modulatoren (AOM) einzelne Frequenzkomponenten unabhängig voneinander in Amplitude und Phase moduliert werden [98, 99]. Beide Geräte sind aber weder im MIR, noch im UV einsetzbar, da sie entweder vollständig absorbieren (LCM) oder eine zu geringe Effizienz besitzen (AOM).

Einige andere Möglichkeiten der Pulsformung können realisiert werden, wenn der Einsatz von LCMs und AOMs nicht möglich ist. In einem $4 - f$ -Aufbau liegen die Frequenzkomponenten eines ultrakurzen Laserpulses räumlich separiert vor, und ein in der Fourierebene installierter deformierbarer Spiegel kann durch Modulation der optischen Weglänge einzelnen Frequenz-

komponenten unterschiedliche Phasenverschiebungen aufprägen [100]. Für den Bereich des MIR ist aber auch dieser Ansatz, der ohnehin nur Phasenmodulationen zuläßt, wenig geeignet, da aufgrund der großen Wellenlänge die erforderliche mechanische Hubtiefe von mehreren μm mit einem solchen Spiegel noch nicht realisiert werden kann. Für einfache direkte Modulationen kann man deshalb nur auf zwei statische Verfahren zurückgreifen. Zum einen kann durch Propagation des spektral aufgelösten Pulses durch ein festes Muster die Transmission einzelner spektraler Komponenten geblockt, also der Puls in der spektralen Amplitude moduliert werden [101]. Zum anderen läßt sich durch gezielte Dejustage eines $4 - f$ -Aufbaus aus der „zero-dispersion“-Konfiguration eine quadratische spektrale Phase, also ein linearer Chirp, erzeugen [82, 102]. Keines dieser Verfahren erfüllt allerdings die o.g. drei Punkte für die Pulsformung. Beide Verfahren sind in der Flexibilität stark eingeschränkt, denn sie sind statisch und funktionieren nur für eine bestimmte Pulsmodulation, und sie sind gleichzeitig mit mechanischer Neujustierung verbunden.

Eine erste programmierbare Struktur in Gestalt eines Doppelpulses bei $13 \mu\text{m}$ wurde in Ref. [103] demonstriert. In diesem Ansatz wird ausgenutzt, daß der blaue und der rote Ausläufer des Spektrums eines 15 fs , 800 nm Pulses via Differenz-Frequenz-Mischung in einem GaSe-Kristall einen Puls bei $13 \mu\text{m}$ Zentralwellenlänge erzeugen, d.h. der Puls mischt mit sich selbst [103]. Erzeugt man nun aus dem Primärpuls bei 800 nm durch direktes Pulsshaping einen phasenfesten Doppelpuls, so holt während der Propagation durch den doppelbrechenden Mischkristall die außerordentliche Komponente des zweiten Pulses die ordentliche Komponente des ersten ein. Im Ergebnis führte das zu einem Doppelpuls, dessen relative Phase bei 0 und π eingestellt werden kann. Dieses komplexe Pulsshaping-Schema hat drei Nachteile: 1.) die geringe Pulsenergie von $\approx 10 \text{ pJ}$, 2.) die eingeschränkte Modulation des MIR-Pulses, die im wesentlichen beschränkt ist auf Doppelpulse mit faktisch nicht variabler zeitlicher Distanz, und 3.) die Generierung von sehr langwelligem Licht, mit einer kurzwelligen Grenze bei $\lambda \geq 10 \mu\text{m}$, die durch die Bandbreite des Primärpulses gegeben ist.

Das letztgenannte Beispiel zeigt dennoch bereits den Weg des indirekten Pulsshapings auf. Das Prinzip ist, die direkte Modulation des elektrischen Feldes in Amplitude und Phase in einen Wellenlängenbereich zu verlegen, in dem der Einsatz von Flüssigkristallmasken noch möglich ist, um dann die dort generierten Pulsformen durch einen Frequenzmischprozeß in einen anderen Wellenlängenbereich zu transferieren. Der Zielbereich kann dabei sowohl im MIR [41] als auch im UV [104] liegen. Das Konzept dieser Pulsformung wird in diesem Kapitel vorgestellt. Die Möglichkeiten und Begrenzungen werden untersucht und Pulse unterschiedlicher Komplexität demonstriert. Die Programmierbarkeit der Pulse wird durch die Verwendung einer Flüssigkristallmaske für die direkte Modulation von Pulsen im NIR gewährleistet (Abschnitt 4.1). Die so generierten Pulsformen werden dann in den MIR-Bereich durch Differenz-Frequenz-Mischung übertragen (Abschnitt 4.2). Der Aufbau dieses Schemas und die Charakterisierung der MIR-Pulse werden in Abschnitt 4.3 beschrieben. Im Anschluß werden phasen- und amplitudenmodulierte MIR-Pulse erzeugt (Abschnitt 4.4). Zur Strukturierung werden solche Pulsformen ausgewählt, deren Eigenschaften klar zu identifizieren sind. Dazu gehören Amplitudenmodulation, Erzeugung von quadratischen spektralen Phasen (linearer Chirp), und Pulssequenzen von zwei bis sechs Einzelpulsen mit variabler relativer Phase. Schließlich werden die Pulsenergien, die mit diesem Schema erreicht werden können, diskutiert (Abschnitt 4.4.4).

4.1 Direkte Pulsformung im nahen Infrarot

Die direkte Pulsformung von fs-Pulsen war und ist Gegenstand von intensiven, in zahlreichen Publikationen dokumentierten Entwicklungsarbeiten. Die folgende Darstellung soll ein prinzipielles Verständnis des Shaping-Prozesses ermöglichen. Als modulierendes Element wird eine Flüssigkristallmaske eingesetzt, da die Alternative eines akusto-optischen Modulators nur eine geringe Effizienz aufweist. Im MIR sollen aber möglichst hohe Pulsenergien zur Verfügung stehen, so daß auch die Energie des direkt modulierten Pulses möglichst hoch sein muß. Für eine detailliertere und insbesondere mathematisch vollständige Beschreibung der direkten Pulsmodulation mit Flüssigkristallmasken wird an dieser Stelle auf Ref. [98, 105–107] verwiesen.

Ziel der Pulsformung ist, vollständige Kontrolle über das elektrische Feld des Laserpulses zu erreichen und damit Amplitude und Phase des Pulses beliebig manipulieren zu können. Die Modulation wird durch einen geeigneten Filter in der Frequenzdomäne erreicht. Ein solcher Filter ist charakterisiert durch die komplexe Antwortfunktion

$$\tilde{M}(\omega) = M(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)}. \quad (4.1)$$

Eine Anwendung eines solchen Filters auf ein elektrisches Feld $\tilde{E}_{in}(\omega)$ ergibt dann das neue Feld $\tilde{E}_{out}(\omega)$:

$$\tilde{E}_{out}(\omega) = \tilde{E}_{in}(\omega) \tilde{M}(\omega). \quad (4.2)$$

Damit ist auch die Modulation des Feldes in der Zeitdomäne festgelegt, denn sind $E_{in}(t)$ und $M(t)$ die Fouriertransformierten von $\tilde{E}_{in}(\omega)$ bzw. $\tilde{M}(\omega)$, so folgt [108]:

$$E_{out}(t) = E_{in}(t) * M(t). \quad (4.3)$$

Die experimentelle Verwirklichung der Pulsformung bedingt also einerseits die spektrale Zerlegung der Femtosekundenpulse, und andererseits die Festlegung und Variation der Filterfunktion $\tilde{M}(\omega)$. Ersteres wird durch einen $4 - f$ -Aufbau erreicht, der in Abb. 4.1 skizziert ist. Das Spektrum des einlaufenden Laserpulses wird durch ein erstes Gitter zerlegt und durch eine Linse in die Fourierebene abgebildet, was einer räumlichen Fouriertransformation von der Ebene des Gitters in die Fourierebene entspricht, in der die einzelnen Frequenzkomponenten separiert sind. In der spiegelsymmetrischen zweiten Hälfte des $4 - f$ -Aufbaus wird der Laserpuls, dem Prinzip der Umkehrbarkeit von optischen Wegen folgend, wieder zusammengelegt. Nimmt man die Lichtquelle als punktförmig an, so folgt, daß der Abstand zwischen Gitter und Linse genau der Linsenbrennweite f entsprechen muß, um einen parallelen Strahlenverlauf der Frequenzkomponenten zwischen den Linsen 1 und 2 sicherzustellen. Der Abstand zwischen den beiden Linsen wäre dann beliebig. Der reale Lichtpuls hat ein endliches räumliches Profil: für jeden Punkt in diesem Profil erfolgt die spektrale Zerlegung in der Fourierebene. Aus allen Punkten des räumlichen Profils verläuft eine bestimmte Frequenzkomponente hinter dem ersten Gitter aber immer parallel. Beträgt der Abstand zwischen den Linsen daher exakt $2 \cdot f$, so ist die Fokussierung einer spektralen Komponente aus dem räumlichen Profil des Laserpulses gewährleistet. Ein solcher $4 - f$ -Aufbau ist genau dann exakt justiert, wenn einlaufender und auslaufender Laserpuls identisch sind¹. Insbesondere ist dann ein einlaufender Fourier-limitierter Puls nach

¹Einen solchen Aufbau bezeichnet man auch als „zero-dispersion-compressor“. Eine praktische Anleitung zur präzisen Justage eines $4 - f$ -Aufbaus findet man etwa in Ref. [109].

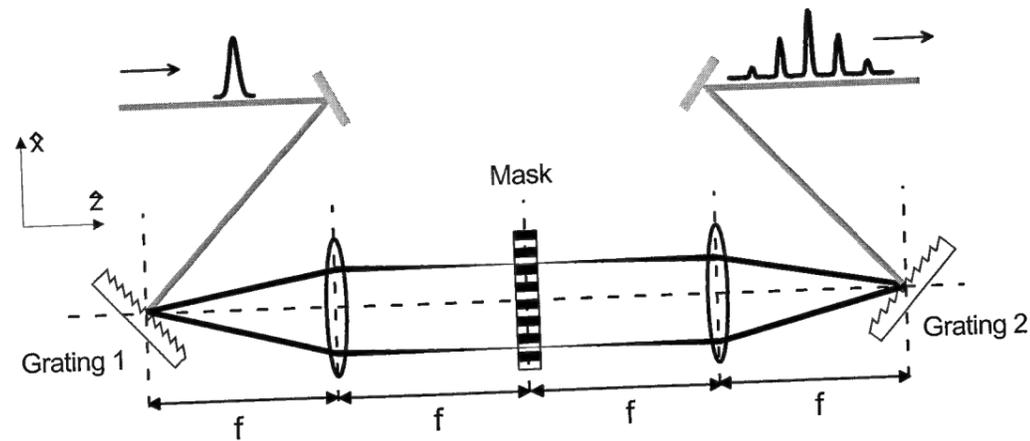


Abbildung 4.1: 4 - f-Aufbau zur Modulation eines Femtosekundenpulses in der Frequenzdomäne. In der Fourierebene ist die Flüssigkristallmaske eingefügt, deren einzelne Pixel der Breite b durch das Streifenmuster angedeutet sind. Der Abstand zwischen den einzelnen Pixeln ($0.03 \cdot b$) wurde hier vernachlässigt.

Propagation durch den Shaper weiterhin Fourier-limitiert. Ein fehlerhaft justierter 4 - f-Aufbau ist deshalb leicht daran zu erkennen, daß die Pulsdauer hinter dem Shaper länger ist als vorher. Die Variation der Filterfunktion $\tilde{M}(\omega)$ erfolgt in der Fourierebene des Aufbaus, in der die Frequenzkomponenten als Funktion $\omega(x)$ vorliegen, wobei x eine Koordinate in Beugungsrichtung, also senkrecht zur Richtung der Gitterlinien ist (s. Abb. 4.1). Im folgenden sei zunächst angenommen, man verfüge über ein Element, das Transmission und zeitliche Verzögerung für eine Frequenzkomponente modulieren kann. Eine lineare Reihe von N solcher Elemente entlang der aufgereihten spektralen Komponenten des Laserpulses in der Fourierebene kann dann in diskreter Weise N schmale Frequenzintervalle des Pulsspektrums modulieren. In Abb. 4.1 ist dieses Prinzip solcher Einzelelemente der Breite b bei einem Zwischenabstand $l = 0$ durch die schwarz-weiß gestreifte Maske in der Fourier-Ebene angedeutet. Auf jedes Pixel n dieser Maske fällt ein spektraler Bereich $\Delta\omega_n$ mit jeweiliger Zentralfrequenz ω_n^0 . Jedes dieser Pixel hat eine eigene komplexwertige Filterfunktion $\tilde{M}_n(\omega_n^0)$. Die Gesamtheit dieser Kammstruktur der \tilde{M}_n legt dann die Maskenfunktion \tilde{M} fest. Die gesamte spektrale Bandbreite der Maske $\Delta\omega = \sum_n \Delta\omega_n$ sei so gewählt, daß $\Delta\omega$ der doppelten spektralen Halbwertsbreite $2\Delta\omega_{fwhm}$ des Pulses entspricht. Die Auswertung von Gl. 4.3 ergibt [98, 106, 110]

$$E_{out}^{shaper}(t) = \sum_n C_n \cdot E_{in}(t - n\tau), \quad (4.4)$$

mit

$$C_n = A_n \cdot \text{sinc}\left(\frac{\pi n}{N}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\pi \omega_0 n}{Nb}\right]^2\right), \quad (4.5)$$

und

$$\tau = 2\pi\alpha/N(b+l), \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{N \cdot b}{2 \cdot \Delta\omega_{fwhm}}. \quad (4.7)$$

Die Koeffizienten A_n sind dabei die komplexen Werte aus der diskreten Fourier-Transformation für \tilde{M}_n . Aus Gl. 4.6 kann man abschätzen, daß τ in der Größe der zeitlichen Halbwertsbreite t_{fwhm} des Pulses liegt. Dieser Wert gibt also eine minimale Zeitaufösung des Shapers an: es lassen sich keine Modulationen erzeugen, deren Struktur eine Auflösung kleiner als τ erfordert. Jede generierte Pulsform ist darstellbar durch Gl. 4.4, also im Prinzip durch eine Überlagerung von maximal N Einzelpulsen mit minimalem Abstand τ und der Gewichtung durch komplexe Koeffizienten C_n . Für die später verwendete Maske gilt $N = 128$.

Daraus folgt das Rezept zur Generierung einer Maskenfunktion, die zu einer gewünschten Pulsform führt: Letztere wird in Form von Gl. 4.4 analytisch beschrieben, so daß die Koeffizienten A_n mit Gl. 4.5 berechnet werden können. Aus deren Fouriertransformation wiederum erhält man die Koeffizienten \tilde{M}_n für die Maskenpixel n . In der Praxis gestaltet sich die Pulsmodulation wie folgt:

- Zur Erzeugung einer beliebigen Pulsform stehen pro Pixel je ein Parameter für Amplitude und Phase, also insgesamt $2N$ freie Parameter zur Verfügung (s. Beschreibung des Pixels weiter unten); eine Feedback-Schleife mit einer evolutionären Strategie würde z.B. auf diese $2N$ Parameter Einfluß nehmen [111].
- Für die gezielte Einstellung einer spektralen Phasenfunktion würde man diese direkt durch die N Pixelfunktionen $\tilde{M}_n = 1 \cdot e^{i\phi(n)}$ als diskrete Stufenfunktion ausdrücken.
- Für die gezielte Generierung von Mehrfachpulsen gilt in erster Näherung $C_n \equiv A_n$ [112]. Bezeichnet $n = 0$ das Zentralpixel der Maske, so kann ein Doppelpuls mit $2n \cdot \tau$ Zeitabstand und relativer Phase $\frac{\pi}{2}$ mit Gl. 4.4 durch $C_{-n} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und $C_n = \frac{i}{\sqrt{2}}$ festgelegt werden. Die N realen und N imaginären Koeffizienten der \tilde{M}_n folgen dann durch Fourier-Transformation.
- Alternativ können Pulssequenzen durch Anlegen einer sinusförmigen Phasenfunktion $\phi(\omega) = a \cdot \sin(b\omega + c)$ erzeugt werden [113], also durch reine Phasenmodulation, die wieder durch direkte Festlegung von Phasen der \tilde{M}_n erfolgt.

Technisch realisiert sind die N Pixel in den oben schon genannten Flüssigkristallmasken oder „Liquid Crystal Spatial Light Modulators“ (LC SLM). In Abb. 4.2 A ist ein Querschnitt durch ein Einzelpixel gezeigt. Es besteht aus einer Zelle, in der Flüssigkristalle parallel in Richtung \hat{x} ausgerichtet sind. Ein solches Pixel hat unterschiedliche Werte für den Brechungsindex $n_{||}$ in der in $\hat{x} - \hat{z}$ -Ebene und n_{\perp} in der $\hat{y} - \hat{z}$ -Ebene. Diese Zelle wird in der Richtung \hat{z} von zwei transparenten Elektroden begrenzt. Wichtig ist nun, daß eine Auslenkung $\Delta\vartheta$ der zylinderförmigen Kristalle in der $\hat{x} - \hat{z}$ -Ebene den Brechungsindex $n_{||}$ für in dieser Ebene polarisiertes Licht um $\Delta n(\Delta\vartheta)$ verändert, den Index n_{\perp} jedoch unverändert läßt. Die Auslenkung $\Delta\vartheta$ ist dabei gesteuert durch ein an die Elektroden angelegtes statisches Feld $E_{stat} = U/d$. Der Laserpuls breitet sich nun in Richtung \hat{z} aus. Ein in $\hat{x} - \hat{z}$ -Ebene polarisiertes Feld der

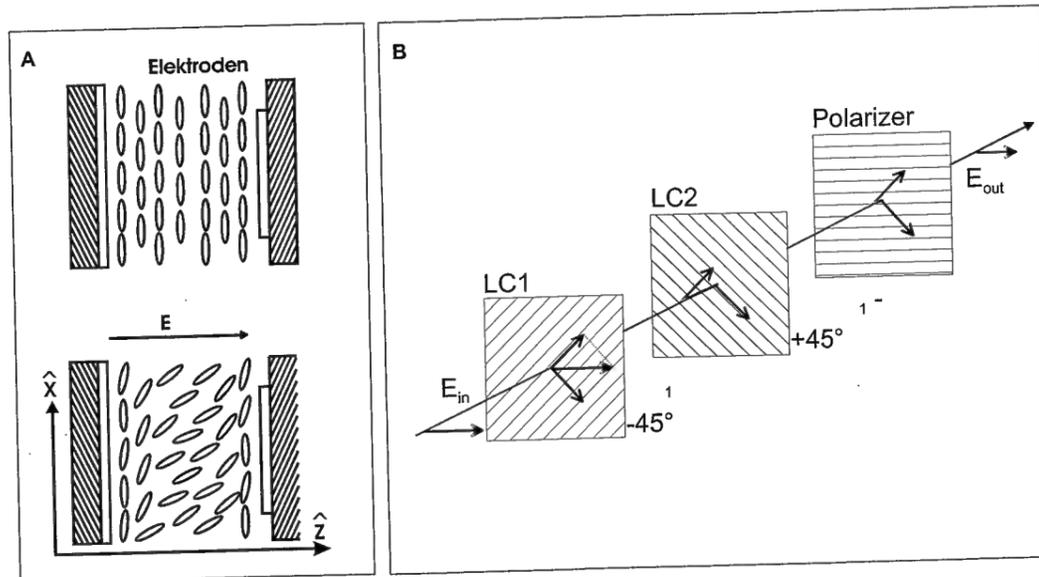


Abbildung 4.2: A: Seitenansicht eines Flüssigkristallpixels. Anlegen eines elektrischen Feldes führt zur Auslenkung der zylinderförmigen Moleküle um den Winkel ϑ . Die Pulspropagation erfolgt in \hat{z} -Richtung. B: Prinzip einer Amplituden- und Phasenmaske mit 2 hintereinander geschalteten Pixeln. Für Details siehe die Beschreibung im Text.

Wellenlänge λ erfährt dann gegenüber einem in der $\hat{y} - \hat{z}$ -Ebene polarisierten Feld eine durch die angelegte Spannung U kontrollierte Phasenverzögerung

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Delta n(U)}{\lambda}. \quad (4.8)$$

Für eine absolute Kontrolle der relativen Phasenverschiebung reicht dabei ein Bereich $\Delta\phi \in [0, 2\pi]$, da alle größeren Phasenverschiebungen in dieses Intervall zurückgefaltet werden können [108]. Um unabhängig Phase und Amplitude des einfallenden elektrischen Feldes zu kontrollieren, werden nun zwei solcher Pixel mit um 90° verdrehter Kristallausrichtung räumlich hintereinander geschaltet (siehe Abb. 4.2 B). Diese Anordnung ist wiederum um 45° zur Polarisationsrichtung des einfallenden Laserfeldes verdreht. Teilt man das Laserfeld in Komponenten bzgl. der Richtungen der beiden Kristallorientierungen auf, so folgt, daß beide Komponenten jeweils durch das vordere und hintere Pixel unabhängig in der Phase um $\phi_1(U_1)$ und $\phi_2(U_2)$ geschoben werden können. Das Laserfeld ist danach nur für den Spezialfall $\phi_1 = \phi_2$ weiter linear, aber für alle anderen Fälle elliptisch polarisiert. Ein Polarisator filtert nun noch die Komponente des Feldes in der ursprünglichen Polarisationsrichtung heraus. Für die relative transmittierte Intensität T und resultierende Phase ϕ_{res} dieser Anordnung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \phi_{res}(U_1, U_2) &= \arg \tilde{M}_n = \frac{\phi_1(U_1) + \phi_2(U_2)}{2} \\ T(U_1, U_2) &= |\tilde{M}_n|^2 = \cos^2\left[\frac{1}{2}(\phi_1(U_1) - \phi_2(U_2))\right]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Durch Festlegung der Spannungen $U_1^{(n)}$ und $U_2^{(n)}$ sind nach Gl. 4.9 auch die \tilde{M}_n spezifiziert. Reine Phasenmodulation ($T = 1$) wird erreicht unter der Nebenbedingung $\phi_1(U_1) - \phi_2(U_2) = 0$. Umgekehrt folgt für die Nebenbedingung $\phi_1(U_1) + \phi_2(U_2) = 0$ eine reine Amplitudenmodulation. Für eine diskrete Maskenfunktion \tilde{M} aus $N = 128$ Einzelpixeln zur Bestimmung der Filterfunktion in der Fourierebene des $4-f$ -Aufbaus sind also $2 \cdot N$ Flüssigkristallzellen erforderlich, von denen jeweils zwei in Kombination Amplitude und Phase der Filterfunktion eines Einzelpixels n festlegen. Dies geschieht elektronisch durch Anlegen einer Spannung an den Elektroden der Einzelpixel. Der genaue Wert der Spannung für eine bestimmte Phasenmodulation ist dabei abhängig von der Wellenlänge des zu modulierenden Lichts (vgl. Gl. 4.8). Für eine konkrete Wellenlänge λ muß deshalb jeweils eine Kalibrierung der Maske [109] vorgenommen werden, die die Funktion $\Delta\phi_\lambda(U)$ festlegt. Die gesamte Pulsformung ist dann programmierbar. Die Einstellzeit der Maske, d.h. die Zeit, bis die Flüssigkristalle in die gewünschte Position rotiert sind, beträgt etwa 2 Millisekunden. Beispiele für modulierte Pulsformen sind in Arbeiten zur technischen Entwicklung dieser Masken (siehe [98] und darin angegebene Referenzen) sowie in vielen Anwendungen gezeigt worden (etwa [21–23]).

Der in Abb. 4.1 skizzierte Aufbau läßt sich für die Modulation von Femtosekundenpulsen nur in solchen Wellenlängenbereichen anwenden, für die die Pixel der Flüssigkristallmaske transparent sind. Alle z. Zt. in solchen Masken verwendbaren Kristalle absorbieren aber sowohl im UV ($\lambda \leq 450$ nm) als auch im mittleren Infrarot ($\lambda \geq 2 \mu\text{m}$). In Abb. 4.3 ist exemplarisch ein Transmissionsspektrum der verwendeten Flüssigkristallmaske von CRI gezeigt. Die direkte Pulsformung ist im UV und im MIR mit solchen Masken nicht möglich. Um in diesen Wellenlängenbereichen kontrolliert modulierte Pulse zu erzeugen, muß auf alternative Methoden ausgewichen werden. Eine vielversprechende Möglichkeit ist dabei die indirekte Pulsformung, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und in den folgenden Kapiteln beschrieben wird.

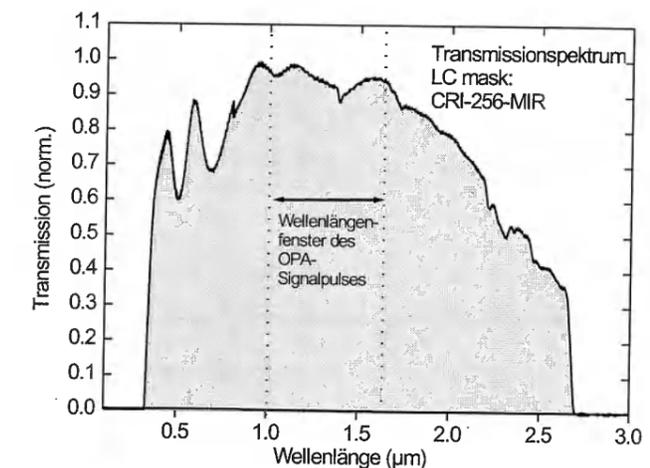


Abbildung 4.3: Transmissionsspektrum der verwendeten Flüssigkristallmaske CRI-LC SLM. In den Bereichen UV und MIR absorbieren die Flüssigkristalle. Eingetragen ist auch der Spektralbereich des OPA Signalspulses.

4.2 Indirekte Pulsformung: Transfer vom nahen ins mittlere Infrarot

Eine andere, oben schon genannte Möglichkeit besteht in der indirekten Pulsformung, bei der der direkte Modulationsprozeß in einem Wellenlängenbereich durchgeführt wird, in dem eine Flüssigkristallmaske noch anwendbar ist. In einem nachfolgenden Schritt werden diese Pulse dann in Frequenzmischprozessen „weiterverarbeitet“. Dieses Prinzip konnte in dieser Arbeit an zwei Beispielen erfolgreich demonstriert werden:

1. Verstärkung eines im sichtbaren Spektralbereich modulierten Weißlicht-Kontinuums in einem optisch-parametrischen Prozeß. Auf diese Weise konnten Zwei-Farb-Doppelpulse mit einstellbarer relativer Phase erzeugt werden [114].
2. Transfer von komplexen Pulsformen vom nahen ins mittlere Infrarot durch Differenz-Frequenz-Mischung [41, 42].

Im folgenden wird ausschließlich auf den zweiten Punkt der Erzeugung der komplexen Pulsformen im mittleren Infrarot eingegangen. Der primäre Shaping-Prozeß wird im Bereich $1.0 - 1.6 \mu\text{m}$ des Signal-Pulses eines optisch parametrischen Verstärkers (s. Abb. 4.3) durchgeführt. Der optische Aufbau entspricht dabei bis auf einige technische Details dem in Kap. 4.1 beschriebenen. Für den Transferprozeß in den infraroten Spektralbereich wurde die Differenz-Frequenz-Mischung (DFM) im nichtlinearen Kristall Silbergalliumsulfid (AgGaS_2) gewählt [115, 116]. Das Prinzip des indirekten Shapings ist in Abb. 4.4 dargestellt. Der modulierte Signalpuls mit λ_S von $1.0 - 1.6 \mu\text{m}$ mischt mit dem Idlerpuls mit λ_I von $1.6 - 2.9 \mu\text{m}$ desselben OPA's². Damit lassen sich Zentralwellenlängen im MIR von $3 - 10 \mu\text{m}$ erzeugen. Da der in den Signalshaper einlaufende Laserpuls in der Regel nahezu Fourierlimitiert ist, wird der in gewünschter Weise modulierte Laserpuls zeitlich länger sein, z.B. in Form einer Pulssequenz oder eines gechirpten Pulses. Für den Mischprozeß muß der zweite Puls über eine mindestens vergleichbare Pulslänge verfügen, um den Transfer der gesamten Pulsform zu gewährleisten. Der ursprüngliche Idler-Puls hat aber eine Dauer in der Größenordnung des nicht modulierten Signal-

²Aus der Energieerhaltung folgt $\frac{1}{\lambda_S} + \frac{1}{\lambda_I} = \frac{1}{\lambda_P}$ mit der Pumpwellenlänge $\lambda_P = 800 \text{ nm}$.

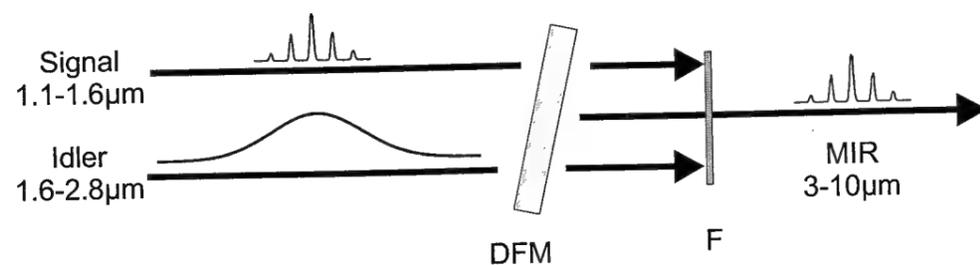


Abbildung 4.4: Prinzip der indirekten Pulsformung: Ein modulierter Signalpuls wird mit einem zeitlich gestreckten Idler-Puls örtlich und zeitlich überlagert. In einem Differenz-Frequenz-Prozeß im Kristall AgGaS_2 wird ein modulierter Femtosekundenpuls im mittleren Infrarot erzeugt. F: Filter.

pulses von $t_{fwhm} \approx 100 \text{ fs}$. Wie in Abb. 4.4 bereits angedeutet, wird der Idler Puls deshalb zeitlich gestreckt. Bezeichnet man auch dieses Strecken als Modulation, so folgt, daß die Erzeugung einer modulierten Pulsform im MIR durch Frequenzmischen zweier geeignet modulierter Laserpulse erfolgt. Welche konkrete Form der Pulse dabei als geeignet zu bezeichnen ist, ergibt sich durch den Prozeß des Frequenzmischens selbst. Man kann das sehr gut an der mathematischen Beschreibung dieses Dreiwellenmischprozesses diskutieren. Im folgenden seien mit den Indizes $I, S, \text{ und } D$ Signal-, Idler- bzw. DFM-Puls bezeichnet. Die Bedingungen der Energieerhaltung und Phasenanpassung lauten dann

$$\omega_D = \omega_S - \omega_I \quad (4.10)$$

$$\Delta k = k_D - k_S + k_I \quad (4.11)$$

Der Mischkristall AgGaS_2 ist durch einen nichtlinearen Koeffizienten d_{eff} charakterisiert [117]. Es sei noch ω_S^0 die Zentralfrequenz des Signalpulses, $2\Delta\omega$ ein Frequenzband, in dem das Spektrum des Signalpulses vollständig enthalten ist, und schließlich \hat{z} die Propagationsrichtung der drei Felder durch den Kristall. Dann gilt für das erzeugte Feld in der Frequenzdomäne [88]

$$\partial_z \tilde{E}_D(\omega_D) \propto d_{eff} \cdot \int_{\omega_S^0 - \Delta\omega}^{\omega_S^0 + \Delta\omega} \tilde{E}_S^*(\omega_S) \tilde{E}_I(\omega_S - \omega_D) e^{i\Delta k} d\omega_S. \quad (4.12)$$

Mit anderen Worten: in die Berechnung der spektralen Komponenten des erzeugten Pulses geht eine Faltung zwischen den beiden spektral breitbandigen Eingangspulsen ein. Für die beiden Eingangsfelder gelten analoge Gleichungen; alle drei bilden dann ein gekoppeltes Gleichungssystem, daß die gemeinsame Propagation der Pulse durch den Mischkristall beschreibt. In der Frequenzdomäne ist der Signalpuls dabei gegeben durch die Fourier-Transformation \mathbb{F} von Gl.4.4:

$$\tilde{E}_S(\omega_S) = \mathbb{F}[E_{out}^{shaper}(t)] \quad (4.13)$$

Jede spektrale Komponente im MIR besteht aus einer gewichteten Summe von Beiträgen aller Paare (ω_S, ω_I) , die die Energieerhaltung in Gl. 4.10 erfüllen. Als Gewichtungsfaktoren dienen dabei der Betrag der einzelnen spektralen Amplituden, sowie die mit d_{eff} und Δk festgelegte Wechselwirkung eines jeden solchen Frequenzpaares im nichtlinearen Medium. Alle drei Amplituden $\tilde{E}_i(\omega)$ sind dabei komplexe Größen und besitzen eine spektrale Phase. Die Summe der einzelnen Beiträge, ausgedrückt durch das Integral in Gl. 4.12, ist deshalb auch abhängig von den relativen Phasen der Einzelbeiträge zueinander und den sich daraus ergebenden Interferenzen. Dies wird weiter unten (Kap. 4.4) noch eine Rolle spielen und dort näher veranschaulicht. An dieser Stelle soll festgehalten werden, daß die komplexen Eingangsfelder über eine möglicherweise nichttriviale Faltung miteinander das Differenz-Frequenz-Signal ergeben und somit die Möglichkeit besteht, durch geeignet modulierte Eingangsfelder die Transienten im MIR zu kontrollieren.

Für die indirekte Pulsformung und deren Nachweis werden damit benötigt:

1. Direktes Pulsshaping für den OPA Signalpuls,
2. Methode zur zeitlichen Streckung des OPA Idlerpulses für optimalen Überlapp mit modulierten Signalpuls,
3. Aufbau zur Differenzfrequenzmischung der in 1. und 2. genannten Pulse,
4. Methoden zur Pulscharakterisierung im NIR und MIR zur Überprüfung der generierten Pulsformen.

4.3 Experimentelle Realisation

1. Direktes Pulsshaping: Der Gesamtaufbau des Shaping-Schemas ist in Abb. 4.5 dargestellt. Der Pulshaper für den OPA Signalpuls (Bereich B) entspricht dem Konzept aus Abb. 4.1. Allerdings wurden die Linsen durch Fokussierspiegel ersetzt, um chromatische Aberration zu vermeiden und einen möglichst dispersionsfreien $4-f$ -Aufbau zu erreichen. Zum anderen werden zylindrische Fokussierspiegel gewählt und so die Energiedichte auf den Pixeln reduziert, indem nur entlang der horizontalen Pixelreihe fokussiert wird. Die Flüssigkristallmaske wurde bei $1.3 \mu\text{m}$ geeicht. Die Ansteuerung erfolgt, wie in Kap. 4.1 diskutiert, durch programmierbare Festlegung der $2 \cdot 128$ freien Parameter \tilde{M}_n .

2. Streckung des Idlers: Für die zeitliche Streckung des ursprünglich ca. 100 fs langen Idler-Pulses wurden zwei Wege verfolgt, die in Abb. 4.5 als Bereich A angedeutet und einzeln in Abb. 4.6 skizziert sind:

- Abb. 4.6 A: Streckung durch Dispersion, aufgeprägt durch Propagation des Pulses durch CaF_2 - oder LiF -Stäbe: Diese Materialien sind im Wellenlängenbereich des Idlers transparent, so daß das Spektrum unverändert bleibt. Durch das Aufprägen einer in erster Näherung quadratischen spektralen Phase erhöht sich die Pulsdauer (vgl. Kap. 3.2 und Ref. [83]). Für CaF_2 oder LiF resultiert dies in dem Spektralbereich des Idlers in einem negativen Chirp, d.h. die Zentralfrequenz verschiebt sich innerhalb des Pulses von „blau“ nach „rot“.
- Abb. 4.6 B: Streckung durch spektrales Filtern in einem $4-f$ -Aufbau für den Idler: Das Spektrum wird verengt und über das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt entsprechend die Pulsdauer erhöht. In diesem Fall bleibt die spektrale Phase des Idlers konstant.

Diese beiden Ansätze lassen sich gut mit Hilfe von Gl. 4.12 diskutieren. Im Falle des Idlers mit negativem Chirp ist das Spektrum $I_I(\omega)$ breitbandig, und $\tilde{E}_I(\omega)$ ist komplex, da die Dispersion die spektrale Phase beeinflusst. Im Falle des spektral verengten Idler-Pulses hingegen kann die Phase als konstant und damit als identisch Null angesehen werden, so daß $\tilde{E}_I(\omega)$ eine reale Größe wird. Außerdem verringert sich der Bereich der Paare (ω_S, ω_I) mit $\omega_D = \omega_S - \omega_I$, so daß es zu jeder Wellenlänge im mittleren Infrarot eine geringere Anzahl von Beiträgen gibt. Während das Chirpen des Idlers experimentell leicht zu implementieren ist, aber zu einer nicht-trivialen Faltung nach Gl. 4.12 führt, erfordert das spektrale Filtern des Idlers mehr experimentellen Aufwand, vereinfacht dafür aber das Faltungsintegral.

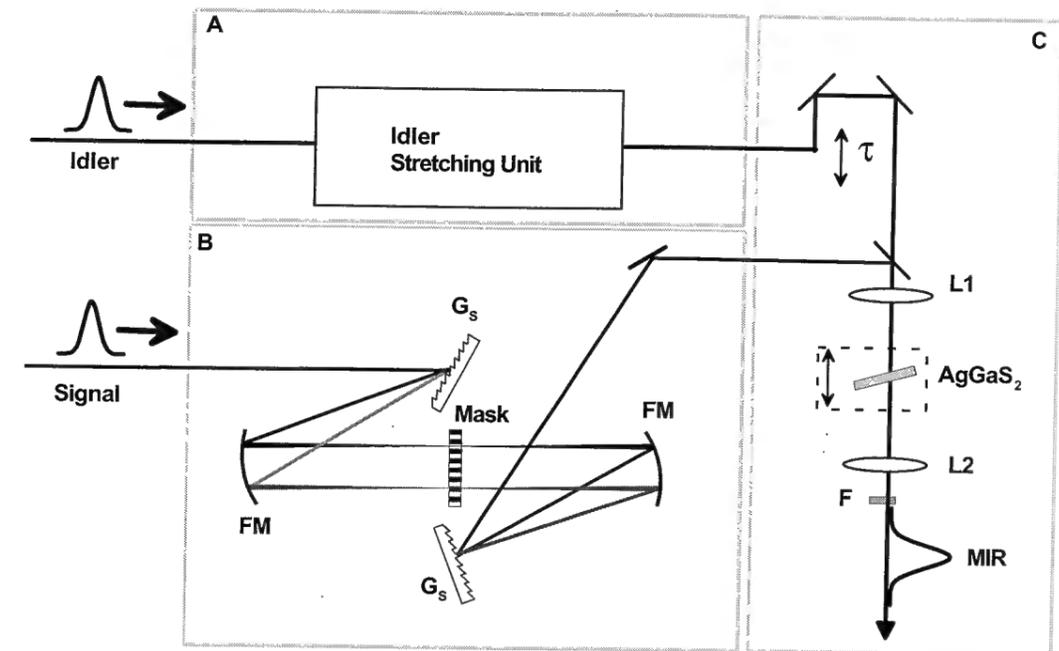


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau zur indirekten Pulsformung: Einheit A: Aufbau zur Idler-Streckung, siehe Abb.4.6. Einheit B / Signalpulshaper: Gitter G_S mit $\frac{1}{d} = 400$ Strichen/mm; Fokussierspiegel FM mit $r_{cc} = 600$ mm; und Flüssigkristallmaske CRI-256-SLM. Einheit C / Frequenzmischung: Verzögerungstrecke τ ; Fokussierlinse $L1$ und $L2$ (CaF_2) mit $f = 300$ mm; dreh- und verschiebbarer Mischkristall (DFM) AgGaS_2 (1 mm, Typ II, Schnittwinkel 50°); Filter F zur Trennung von MIR und Signal bzw. Idler.

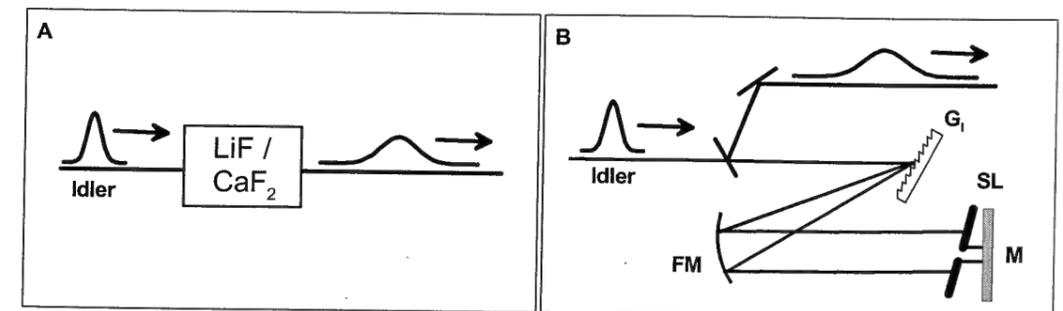


Abbildung 4.6: Einheiten zur Idler Streckung aus Abb. 4.5. A: Streckung durch Propagation durch Stäbe aus LiF oder CaF_2 ; oder B: Streckung durch spektrale Filtern in einem $4-f$ -Aufbau mit Gitter G_I ($\frac{1}{d} = 200$ Striche/mm), Fokussierspiegel FM ($r_{cc} = 600$ mm), Spiegel M in der Fourier-Ebene, und Spalt SL.

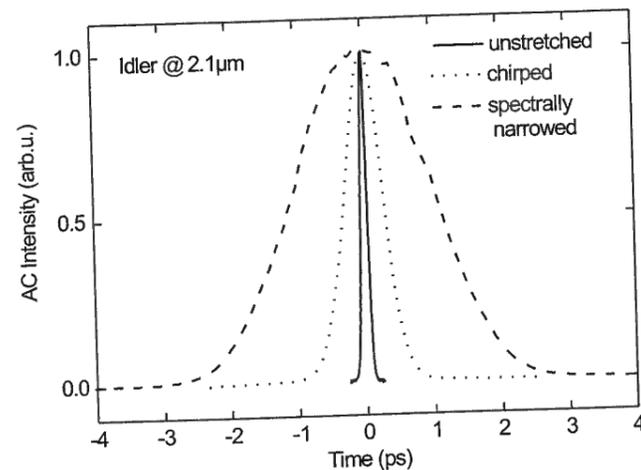


Abbildung 4.7: Autokorrelationsmessung des Idler-Pulses bei $2.1 \mu\text{m}$ vor zeitlicher Streckung (durchgezogene Linie, $FWHM_{AC} \approx 140 \text{ fs}$) und (exemplarisch) nach Streckung durch Dispersion (gepunktete Linie, $FWHM_{AC} \approx 800 \text{ fs}$), und durch spektrale Verengung (gestrichelte Linie, $FWHM_{AC} \approx 2 \text{ ps}$).

Beide Ansätze werden weiter unten mit experimentellen Ergebnissen vorgestellt. In Abb. 4.7 sind für beide Methoden exemplarisch die Autokorrelation des Idlers ohne und mit der zeitlichen Verbreiterung gezeigt. Insbesondere ist festzustellen, daß die AC Spuren keine Strukturen aufweisen, wie sie etwa durch kubische Phasenfunktionen oder ausgeprägte Vor- oder Nachpulse verursacht würden. Dies bestätigt, daß in der Tat die durch Chirp aufgeprägte Phase in erster Näherung quadratisch ist, und daß auch der durch scharfe Kanten spektral eingegengte Idler wieder in erster Näherung zu annähernd gaußförmigen Pulsen führt³.

3. Differenzfrequenzmischung: Die Differenz-Frequenz-Einheit in Bereich C aus Abb. 4.5 besteht aus dem drehbaren Mischkristall AgGaS_2 , sowie zwei Linsen ($f=300 \text{ mm}$) zur Fokussierung von Signal und Idler sowie Kollimierung des MIR Pulses. Die Trennung des MIR von Signal und Idler erfolgt in dem skizzierten kollinearen Aufbau mittels eines Germanium-Filters. Der Mischkristall wird auf einem längs des optischen Weges verstellbaren Tisch positioniert, so daß die Intensität des MIR Pulses optimiert werden kann, ohne daß eine Sättigung des Prozesses auftritt. Der zeitliche Überlapp zwischen Signal und Idler wird mit einer Verzögerungsstrecke eingestellt. Sowohl zeitliche als auch räumliche Koinzidenz werden auf maximale MIR Intensität bei unmodulierten Eingangspulsen optimiert.

³Diese Aussage hängt davon ab, wie genau man hinschaut: ein durch scharfe Kanten erzeugtes Spektrum ist rechteckig und erzeugt in der Zeitdomäne einen Puls mit einer sinc-Funktion als Einhüllende [108]. Hier ist es allerdings so, daß die Satellitenpulse von einer vernachlässigbaren Größenordnung sind, da die Physik der Frequenzmischung im zentralen Intensitätsbereich des Idlers erfolgt.

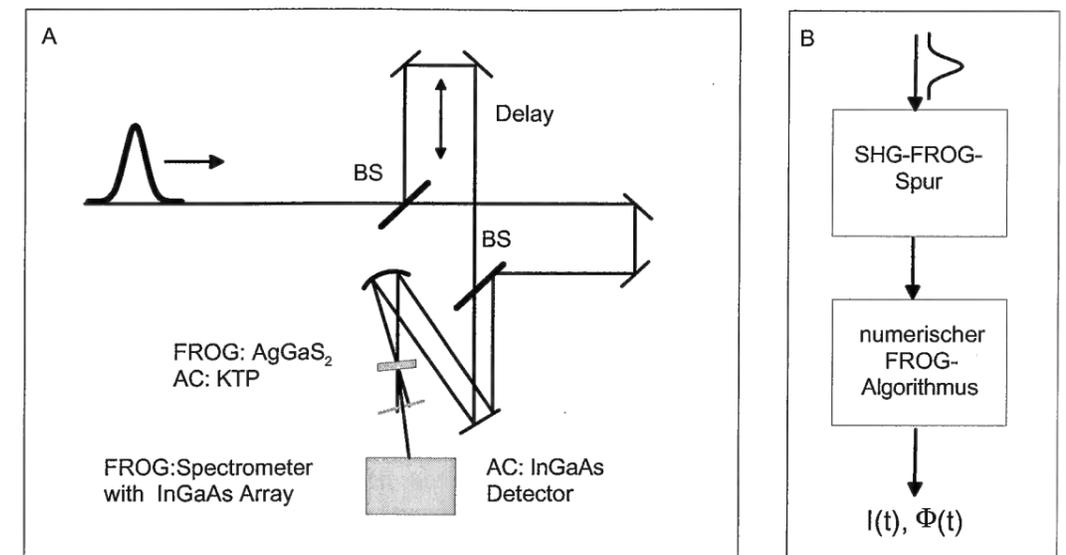


Abbildung 4.8: Charakterisierung von Femtosekundenpulsen. A: Schema eines Autokorrelators bzw. SHG-FROG. Es werden zwei Strahlteiler BS eingesetzt, so daß beide Teilarme gleiche Intensität haben. Mittels Fokussierspiegel ($r_{cc} = 300 \text{ mm}$) werden diese dann auf einen AgGaS_2 -Kristall ($100 \mu\text{m}$, Typ I) fokussiert. Das SHG-Signal wird mit einem IR-Detektor (AC: MCT oder InSb) oder mit einer IR-Detektorzeile (FROG: InGaAs-Zeile mit 256 Pixeln) als Funktion der Verzögerungszeit aufgenommen. B: Prinzip der Auswertung einer SHG-FROG-Spur: Ein FROG-Algorithmus berechnet aus einem theoretischen Puls in Amplitude und Phase das zugehörige FROG-Bild, vergleicht das Ergebnis mit der experimentell gemessenen Spur, und minimiert iterativ den FROG-Fehler (s. Text). Als Ergebnis erhält man $I(t)$ und $\Phi(t)$ (bzw. $I(\omega)$ und $\Phi(\omega)$).

4. Pulscharakterisierung: Die erzeugten Pulsformen⁴ werden über ihr Spektrum, eine untergrundfreie Autokorrelation (AC) und ggf. eine Aufnahme einer *Frequency-Resolved-Optical-Gating*-Spur (FROG) charakterisiert. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt mittels Monochromator und InSb- bzw. Mercury Cadmium Telluride (MCT)-Infrarotdetektor am Ausgangspalt. Das Prinzip der Autokorrelations- und der FROG-Messung für die Pulscharakterisierung von Femtosekundenpulsen ist ausgiebig in der Literatur diskutiert (siehe [83, 118, 119] und darin angegebene Referenzen). An dieser Stelle wird auf die wesentlichen Merkmale und auf die Besonderheiten der Pulscharakterisierung im MIR eingegangen.

Sowohl AC als auch FROG charakterisieren einen Femtosekundenpuls durch zeitlich variable Überlagerung mit sich selbst in einem nichtlinearen Medium. Als nichtlinearer Prozeß wird hier in beiden Fällen die Erzeugung der zweiten Harmonischen (Second Harmonic Generation, (SHG)) gewählt, da dieser Prozeß sehr empfindlich ist und sich somit auch für die Charakterisierung von schwächeren Pulsen eignet. Der prinzipielle Aufbau ist für beide Methoden gleich und in Abb. 4.8 A gezeigt. Der Eingangspuls wird in zwei Pulse gleicher Intensität aufgeteilt und in einem SHG-Kristall nichtkollinear zeitlich und örtlich überlagert. Die variable Größe ist

⁴Im folgenden wird eine Mindestpulsdauer der kürzesten Struktur von $t_{fwhm} > 50 \text{ fs}$ angenommen, für die die Näherung der langsam veränderlichen Einhüllenden (*slowly varying envelope*) gilt [83].

dann die zeitliche Verschiebung τ der beiden identischen Einzelpulse gegeneinander. Das Autokorrelationssignal I_{AC} wird mit einem geeigneten Detektor aufgenommen und ist proportional zum Produkt der Intensitäten der Einzelpulse:

$$I_{AC}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt. \quad (4.14)$$

Die Autokorrelation ist symmetrisch in der Zeit, und liefert nur eine Information über den Intensitätsverlauf des Pulses, nicht aber über dessen Phase (die Phaseninformation geht beim Quadrieren des Feldes verloren). Die Halbwertsbreite von I_{AC} wird üblicherweise als Maß der Pulsdauer angenommen. Für einen gaußförmigen Puls gilt dann $t_{fwhm}^{AC} = \sqrt{2} \cdot t_{fwhm}$. Für eine vollständige Charakterisierung werden neben dem Betrag der spektralen Amplituden auch deren Phasen benötigt. Eine Methode besteht darin, das AC-Signal in N Zeitschritten spektral in N Kanäle aufgelöst aufzunehmen. Dies ergibt dann die sogenannte SHG-FROG-Spur, eine Matrix mit $N \times N$ Einträgen:

$$I_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t-\tau)\exp(-i\omega t)dt \right|^2. \quad (4.15)$$

Diese Größe ist ebenfalls symmetrisch in der Zeit, d.h. $E(t)$ und $E^*(-t)$ ergeben eine identische SHG-FROG-Spur. Aus einer solchen Spur können nun $I(t)$ und $\phi(t)$ des Pulses bestimmt werden (s. Abb. 4.8 B). Dies erfordert die Festlegung von N spektralen Intensitäten und N zugehörigen Phasen. Eine FROG-Messung nimmt im Vergleich zu nur N Punkten in der AC nun $N \times N$ Datenpunkte auf, die zur Bestimmung der $2N$ Werte für die vollständige Pulscharakterisierung verwendet werden können. Es handelt sich also um ein im Prinzip überbestimmtes System. Die Festlegung geschieht durch einen iterativen Algorithmus, der die FROG-Spur I_{FROG}^{Theory} eines theoretischen Pulses berechnet, mit dem Original I_{FROG}^{SHG} vergleicht und iterativ angleicht, indem der sogenannte FROG-Fehler

$$F = \left[\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(I_{FROG}^{SHG}(\omega_j, \tau_i) - I_{FROG}^{Theory}(\omega_j, \tau_i) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.16)$$

minimiert wird. Sind beide Felder normiert, gibt der FROG-Fehler F die mittlere prozentuale Abweichung beider Felder pro Stützstelle (i, j) an. Bezüglich der Algorithmen und deren Implementierung sei an dieser Stelle wieder auf die Literatur verwiesen [118, 119]. Natürlich sind die Konvergenz eines solchen Algorithmus und ein kleiner FROG-Fehler notwendige Voraussetzungen für den Erhalt eines sinnvollen Pulses in Amplitude und Phase. Eine FROG-Messung hat außerdem den Vorteil, daß sich der berechnete Puls experimentell überprüfen läßt, indem man das zurückgerechnete theoretische mit einem tatsächlichen experimentellen Spektrum vergleicht. Ist insbesondere die spektrale Halbwertsbreite gleich, so ist die zeitliche Auflösung der FROG-Messung ausreichend, und der sich anschließende Algorithmus liefert reale Pulse.

Die Methode SHG-FROG wird heutzutage standardisiert zur Charakterisierung von Femtosekundenpulsen im spektralen Bereich von 600 – 1000 nm eingesetzt. Im mittleren Infrarot wird in der Regel mit einer Autokorrelation oder Kreuzkorrelation nur die Intensitätsverteilung bestimmt, während vollständige Charakterisierungen in der Literatur kaum dokumentiert sind.

Eine Ausnahme bildet die Vermessung von Pulsen eines Freie-Elektronen-Lasers im MIR bei $5 \mu\text{m}$ mit SHG-FROG [120]. Für solche Charakterisierungen sind technische Hürden zu überwinden. Insbesondere die auf Silizium (Bandlücke bei $1.1 \mu\text{m}$) basierenden CCD-Arrays sind in Spektrometern nicht mehr zu verwenden. Gleichzeitig gibt es wenig Kenntnisse bezüglich der Eignung von Kristallen für den SHG-Prozeß im MIR. Im folgenden werden deshalb der Aufbau einer SHG-FROG-Diagnostik für den Wellenlängenbereich $3 - 5 \mu\text{m}$ und eine Pulscharakterisierung eines 100 fs-Pulses bei $3 \mu\text{m}$ detailliert vorgestellt. Der Aufbau folgt dem Schema aus Abb. 4.8. Es werden zwei Strahlteiler eingebaut, so daß jeder Teilarm einmal reflektiert und transmittiert wird. Beide haben somit vor dem Kristall eine identische Intensität. Die Verdopplung erfolgt in einem $100 \mu\text{m}$ dünnen AgGaS_2 -Kristall (Typ I). Als Spektrometer dient ein Monochromator in Kombination mit einer Detektorzeile aus 256 InGaAs-Elementen. Damit können Spektren bis $\approx 2.5 \mu\text{m}$ aufgenommen werden, was die Wellenlänge der zu charakterisierenden Pulse nach oben auf $5 \mu\text{m}$ begrenzt. In Abb. 4.9 A sind eine gemessene (A1) und eine daraus berechnete (A2) FROG-Spur mit einem FROG-Fehler von 0.5% gezeigt. Der geringe FROG-Fehler deutet bereits auf eine akkurate Charakterisierung hin; bestätigt wird dies durch Vergleich des theoretischen mit dem unabhängig gemessenen tatsächlichen Spektrum in Abb. 4.9 B, die zwei in der Halbwertsbreite identische Spektren zeigt. Daraus folgt, daß der FROG-Aufbau eine ausreichende Auflösung für die weiter unten besprochenen Pulse im MIR hat, und daß der verwendete Kristall eine ausreichende Bandbreite für die Verdopplung solcher breitbandiger Pulse besitzt.

Neben SHG-FROG sind alternative Charakterisierungen für den MIR-Bereich bis und über $5 \mu\text{m}$ vorgeschlagen und durchgeführt worden. Dazu gehören insbesondere das Electro-optic Sampling [121] und die kreuzkorrelierte FROG-Messung (XFROG) [122]. Bei letzterer Methode wird als Gating-Puls nicht die Kopie des zu vermessenden Pulses, sondern ein bereits vollständig charakterisierter Referenzpuls in einem Frequenzmischprozeß eingesetzt. Das Verfahren entspricht damit einer frequenz aufgelösten Kreuzkorrelationsmessung. Die Auswertung erfolgt dann im Prinzip analog der Auswertung des SHG-FROG-Signals über iterative Algorithmen. Durch einen geeigneten Summenfrequenz-Mischprozeß kann dabei ein Signal in einen kurzwelligeren Bereich erzeugt werden. Obwohl experimentell etwas aufwendiger durch die

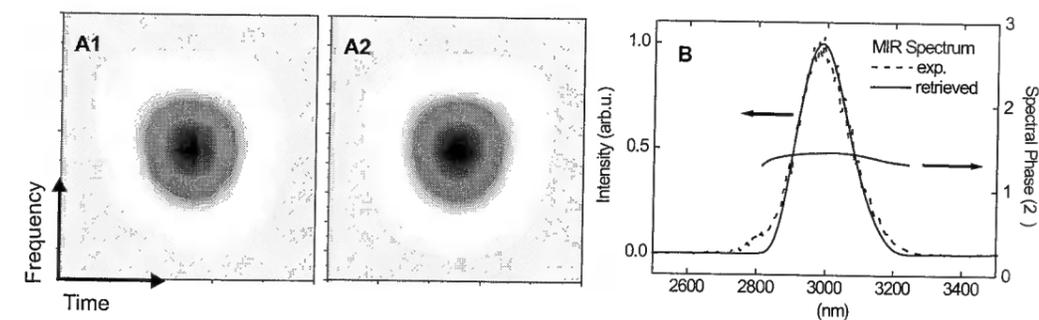


Abbildung 4.9: A: Experimentelle (A1) und zurückgerechnete (A2) SHG-FROG-Spur eines unmodulierten Femtosekundenpulses bei $3 \mu\text{m}$ Zentralwellenlänge. B: Spektrum des theoretischen, zurückgerechneten Pulses (durchgezogene Linie) und unabhängig gemessenes MIR Spektrum (gestrichelte Linie); die graue Linie gibt die spektrale Phase (rechte Skala) an.

Verwendung von zwei Laserpulsen verschiedener Wellenlänge, ermöglicht es so die schnelle Charakterisierung von Pulsen mit Wellenlängen jenseits von $5 \mu\text{m}$, da nicht auf im mittleren Infrarot sensitive Detektorzeilen zurückgegriffen werden muß.

4.4 Erzeugung komplexer Pulsformen

Alle Pulsformen im mittleren Infrarot wurden mit dem in Abb. 4.5 skizzierten Aufbau generiert. Für beide Varianten der Idler-Streckung wurde der Transfer von modulierten Pulsen untersucht. Die Methode der Streckung ist jeweils angegeben. Zum Teil wurden die Mischprozesse theoretisch modelliert, um die Übereinstimmung insbesondere mit Gl. 4.12 zu überprüfen. Die Art der Simulation ist weiter unten erläutert. Alle MIR-Pulsformen wurden bei $3 \mu\text{m}$ aufgenommen. Dies hat den Grund, daß die LC-Maske zur zugehörigen Zentralwellenlänge des Signalpulses von $\approx 1.3 \mu\text{m}$, und das MIR-Spektrometer des FROG-Aufbaus für die halbe Wellenlänge bei $1.5 \mu\text{m}$ geeicht waren. Es gibt aber keine Einschränkung bei der Erzeugung der Pulsformen bis zu $10 \mu\text{m}$. Zur Wellenlängenänderung müssen neben den genannten Eichungen lediglich die Wellenlänge des TOPAS OPA entsprechend eingestellt und der DFM Mischkristall verdreht werden.

4.4.1 Amplitudenmodulation

Zunächst wird untersucht, ob und inwieweit sich Amplitudenmodulationen in den MIR-Bereich übertragen lassen [41]. Gleichzeitig wird geprüft, ob sich der Mischprozeß in der oben diskutierten Weise verhält und das System damit vollständig zu beschreiben ist. Dazu setzt man im Spektrum des Signalpulses die Amplituden um die Zentralwellenlänge in einem Bereich von $\pm 3 \text{ nm}$ auf Null (vgl. Gl. 4.9), läßt aber die Phasenfunktion des Spektrums unverändert. Dieser Puls wird dem durch linearen Chirp gestreckten Idlerpuls überlagert und das resultierende Spektrum im MIR bei $3 \mu\text{m}$ aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.10 (links) gezeigt: Die Amplitudenmodulation überträgt sich nicht in den MIR-Bereich. Mit Bezug auf die oben erläuterte Faltung zweier breitbandiger Pulse, beschrieben in Gl. 4.12, ist dies aber auch nicht zu erwarten: Durch die auf Null gesetzten Amplituden fehlen nur einige der Beiträge im Integral für die MIR-Wellenlängen, insbesondere um die Zentralwellenlänge. Insgesamt werden deshalb effektiv nur die spektralen Amplituden insgesamt abgeschwächt, aber keine diskreten Modulationen übertragen, da letztere durch das Integral immer überdeckt werden. Die Phase des Signalpulses war bisher konstant. In der nächsten Messung wird ein Phasensprung von π um die Zentralfrequenz hinzugefügt (Abb. 4.10 Mitte), also:

$$\arg \tilde{M}_n = \begin{cases} 0 & \text{für } n = 0, 1, \dots, 63, \\ \pi & \text{für } n = 64, 65, \dots, 127 \end{cases} \quad (4.17)$$

Das zugehörige MIR-Spektrum zeigt nun ebenfalls eine Modulation bei der Zentralwellenlänge. Auch dieser Effekt ist im Integral von Gl. 4.12 zu erkennen: man hat hier eine Interferenz der Beiträge zu einer bestimmten Wellenlänge im MIR durch die entsprechende Phasenstruktur von $E_S(\omega)$. Die Beiträge zur MIR-Zentralfrequenz ω_D^0 von $\omega_S^0 + \Delta\omega_i$ und $\omega_S^0 - \Delta\omega_i$ sind durch den Phasensprung ebenfalls um π verschoben und addieren sich (im Idealfall) zu Null (siehe Abb. 4.11). Somit ergibt sich im Integral aus Gl. 4.12 eine Amplitudenmodulation um die Zentralwellenlänge des MIR-Pulses. Läßt man nun die Amplitudenmodulation am Signalpuls weg und prägt nur den Phasensprung von π auf (Abb. 4.10 rechts), so bleibt die Amplitudenmodulation erhalten, da die Interferenz der Beiträge im Frequenzmischprozeß weiter vorhanden ist. Die im MIR erzeugte Amplitudenmodulation ist weniger ausgeprägt und verfügt insbesondere

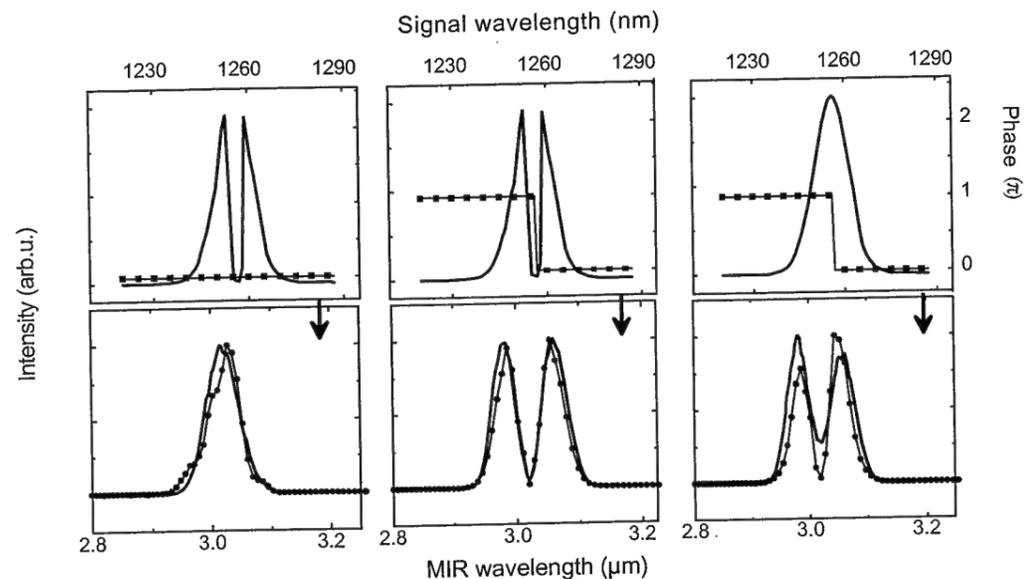


Abbildung 4.10: Transfer einer Amplitudenmodulation. Obere Reihe: Signalpulse mit Amplitudenmodulation (durchgezogene Linie) und konstanter Phase (Quadrate, links), Amplitudenmodulation und Phasensprung von π (Mitte), und alleiniger Phasensprung von π . Untere Reihe: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (Kreise) Spektren im MIR.

nicht über unstetige Sprünge ähnlich einer direkten Modulation im Signalpuls. Die Phase des Signalpulses bestimmt stattdessen die spektrale Amplitude des MIR-Pulses, d.h. der Mischprozess wird aktiv durch die Kontrolle der Interferenz im DFM-Prozess gesteuert. Zur Untermauerung dieses Ergebnisses wird die Frequenzmischung simuliert, indem Gl. 4.12 und die entsprechenden Gleichungen für den Signal- und Idlerpuls entlang der Propagation durch den Kristall aufintegriert werden. Für eine solche Rechnung wurde das Paket *LabII* [123] verwendet, in das ein theoretisches Modell des Signal-Shapers entsprechend Gl. 4.4 eingearbeitet wurde. Die physikalisch relevanten Größen für den Mischkristall $AgGaS_2$ (Sellmeier-Koeffizienten, Kristallorientierung, Nichtlinearität) sind bekannt [117, 124]. Als Eingangspulse werden gaußförmige Fourier-limitierte Signal- und Idlerpulse angenommen, deren spektrale Bandbreite der experimentellen entspricht. Simuliert wird damit 1.) die Modulation des Signal-Pulses, 2.) das Chirpen des Idler-Pulses, und 3.) der Frequenzmischprozess. Um die Rechnung zu überprüfen, wird zunächst eine Simulation des DFM-Prozesses mit unmodulierten Signal- und Idlerpulsen durchgeführt und mit den experimentellen Werten verglichen. Man findet eine sehr gute Übereinstimmung in der durch die Kristallorientierung gegebenen Zentralfrequenz, und eine etwas zu große Bandbreite im Spektrum des theoretischen MIR-Pulses. Die theoretische Frequenzmischung ist also effizienter, was man auf die hier angenommenen optimalen Mischungsbedingungen (gaußförmige Pulse, optimaler Überlapp, perfekter Kristall) zurückführen kann. Um eine Übereinstimmung mit dem experimentellen DFM-Spektrum zu erhalten, werden Signal- und Idler-Spektrum in den Rechnungen in der Bandbreite verringert (Faktor 0.7) und mit diesen dann die Mischprozesse mit modulierten Pulsen simuliert. Die Re-

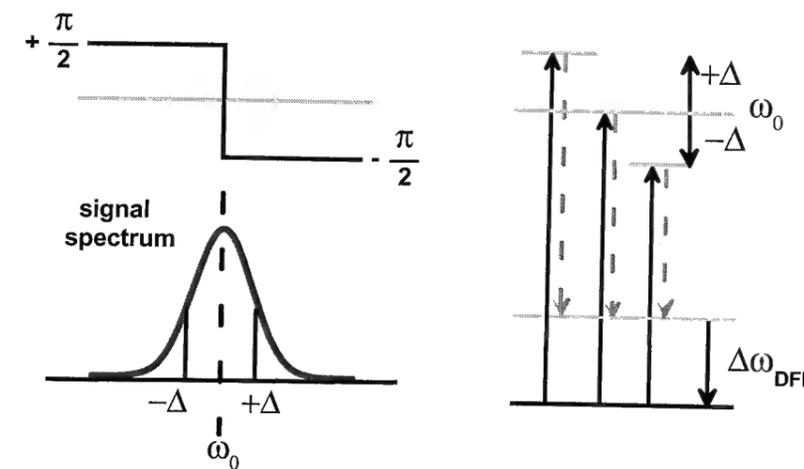


Abbildung 4.11: Prinzip des Transfers einer Amplitudenmodulation: Wenn Beiträge $\omega_0^S + \Delta$ und $\omega_0^S - \Delta$ des Signalpulses eine um π verschobene Phase haben (links), so addiert sich ihr Beitrag zu ω_0^D nach Differenz-Frequenz-Mischung mit der entsprechenden Komponente des Idler-Spektrums zu Null (rechts).

sultate sind in Abb. 4.10 in den MIR-Spektren ebenfalls eingetragen. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Spektren in Bezug auf die von der Phasenmodulation abhängige Amplitudenmodulation, die das in Abb. 4.11 skizzierte Prinzip bestätigt.

4.4.2 Transfer quadratischer Phasenfunktionen

Im nächsten Schritt soll untersucht werden, ob sich spektrale quadratische Phasenfunktionen durch die Frequenzmischung übertragen lassen. Solche Phasen führen zu dem in Kap. 3.2 diskutierten positiven oder negativen linearen Chirp, also einer Variation der Zentralwellenlänge während der Pulsdauer. Solche Pulse, statisch durch Dispersion in LiF erzeugt, wurden in Kap. 3.2 bereits erfolgreich in der Kontrolle molekularer Schwingungsanregung eingesetzt. Für die vollständige mathematische Beschreibung wird an dieser Stelle auf Kap. 3.2 und Ref. [83] verwiesen. Ziel der folgenden Experimente ist, im MIR programmierbare Pulse zu erzeugen, die eine spektrale Phase gemäß

$$\phi(\omega) \propto \omega^2 \quad (4.18)$$

besitzen. In der direkten Pulsformung wird eine solche Funktion diskretisiert; die o.g. Koeffizienten \tilde{M}_n für die $N = 128$ Maskenpixel lauten zum Beispiel

$$\tilde{M}_n = 1 \cdot \exp[\pm i\phi(\omega_n^0)] \quad (4.19)$$

$$\phi(\omega_n^0) \propto \left(\frac{\pi}{128} \cdot (n - 64)\right)^2 \text{ mit } n = 0, 1, \dots, 127. \quad (4.20)$$

Mischung mit breitbandigem Idler-Puls mit linearem Chirp:

Im ersten Schritt wird ein auf diese Art modulierter Signalpuls mit einem durch Dispersion gestreckten Idler-Puls überlagert, der deshalb ebenfalls eine quadratische spektrale Phase besitzt. Man sieht bereits, daß nicht die Phase des Signalpulses allein die resultierende Phase im MIR bestimmt. In Abb. 4.12 sind die möglichen Kombinationen der Phasen von Signal und Idler und das prinzipiell zu erwartende Resultat im MIR graphisch veranschaulicht, indem man zu jedem Zeitpunkt des Mischprozesses die momentanen Zentralfrequenzen ω_i^0 , $i = S, I, D$, und dann insbesondere

$$\omega_D^0(t) = \omega_s^0(t) - \omega_i^0(t) \quad (4.21)$$

betrachtet. Wenn ein Signalpuls mit $\omega_s^0(t) = const.$ mit einem Idlerpuls mit negativem Chirp $\frac{d\omega_i^0}{dt} < 0$ mischt, so entsteht ein zeitlich gestreckter MIR-Puls mit positivem Chirp. Dieser positive Chirp läßt sich durch einen positiven Chirp im Signalpuls noch verstärken, und die Pulsdauer nimmt weiter zu. Ein Signalpuls mit negativem Chirp hingegen führt dazu, daß die Differenz in Gl. 4.21 eher gleich bleibt und der positive Chirp deshalb abnimmt, d.h. die Pulsdauer nimmt ab. Die zugehörigen experimentellen Daten sind in Abb. 4.13 A in der Form von AC-Messungen der MIR-Pulse zusammengefaßt. Insbesondere verhalten sich die Halbwertsbreiten der AC-Messungen wie beschrieben: Zunahme für Signalpulse mit positivem Chirp auf bis zu ≈ 520 fs, und Abnahme für Signalpulse mit negativem Chirp auf bis zu ≈ 190 fs. Exemplarisch wurden zwei MIR-Pulse mit SHG-FROG charakterisiert und in Abb. 4.13 B abgebildet. Es ist zu erkennen, daß man in der Tat die Phase des MIR Pulses kontrolliert. Während im ersten Fall die Phase nahezu konstant ist, hat man im zweiten Fall eine positive quadratische Phase von $\phi''(t) \approx 18 \cdot 10^3 \text{ fs}^2$, also eine positive zeitliche Phase, und somit einen Puls mit positivem Chirp.

In der oben geführten Diskussion auf der Basis der Zentralfrequenzen (vgl. Abb. 4.12) wurde nicht auf die Bandbreite der erzeugten Pulse im MIR eingegangen. Wenn man aber, wie in der Abb. 4.12 rechts angedeutet, zwei Pulse mit gleichem Chirp in einem DFM Prozeß mischt, so wird sicher der resultierende Chirp geringer, jedoch nimmt gleichzeitig auch die Bandbreite des

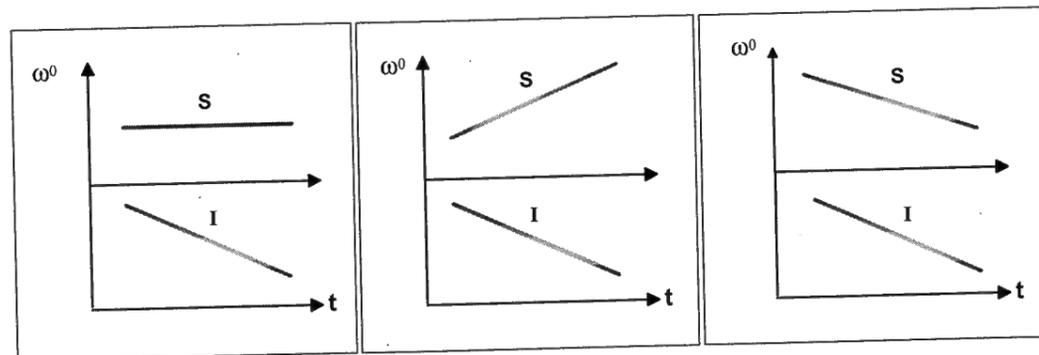


Abbildung 4.12: Kontrolle des Chirps im MIR, wenn der Idler-Puls negativen Chirp besitzt: Für einen Signalpuls ohne Chirp hat der MIR Puls positiven Chirp (links), für einen positiven Chirp des Signalpulses einen höheren (Mitte), und für einen negativen Chirp des Signalpulses einen weniger positiven Chirp (rechts). Je nach Chirp des Signalpulses ändert sich auch die Bandbreite des MIR-Pulses (siehe Text). ω^0 bezeichnet die Zentralfrequenz.

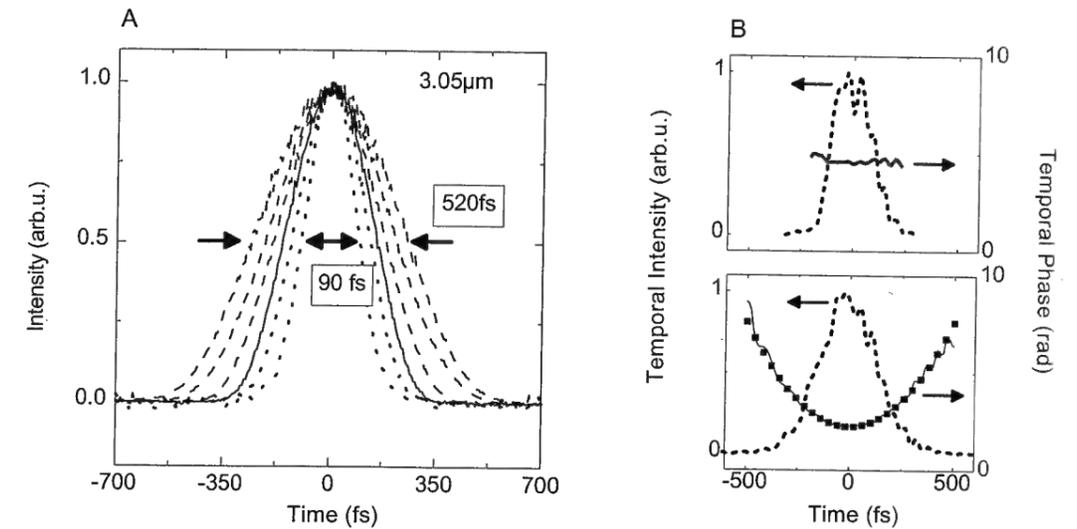


Abbildung 4.13: Transfer von Phasenmodulationen. A: AC des MIR-Pulses für Signalpuls ohne Chirp (durchgezogene Linie), für Signalpulse mit positivem Chirp (gestrichelte Linie) und für Signalpulse mit negativem Chirp (gepunktete Linie). B: Intensität und Phase eines MIR-Pulses ohne Chirp (oben), und Intensität und Phase eines MIR Pulses mit positivem Chirp ($18 \cdot 10^3 \text{ fs}^2$, Quadrate, unten), berechnet aus zugehörigen SHG-FROG-Spuren.

MIR Pulses ab. Die Differenzen aus Gl. 4.21 fallen über die Zeitdauer der Pulse in ein zunehmend kleineres Frequenzintervall, je ähnlicher die spektralen Phasen sind. Ein Hinweis darauf liegt in der kleinsten AC Halbwertsbreite von 190 fs, die mit einem Signalpuls mit negativem Chirp erreicht werden konnte. Beide Effekte, Verringerung des Chirps und Verringerung der Bandbreite, treten auf und bewirken, daß die Pulsdauer nicht auf einen Wert von ≈ 120 fs, wie es mit unmodulierten Signal- und Idlerpuls möglich wäre, gedrückt werden kann. Dieser Effekt kann auch zum Beispiel ausgenutzt werden, um aus Femtosekundenpulsen in Kombination mit einem DFM-Prozeß Fourier-limitierte MIR Pulse mit Pikosekundendauer zu erzeugen [125].

Mischung mit schmalbandigem Idler-Puls ohne Chirp:

Der Idler-Puls wird nun durch spektrale Verengung zeitlich gestreckt (s. Abb. 4.6 B und Ref. [42]) und ist darüber hinaus in erster Näherung Fourier-limitiert. Die Berücksichtigung einer spektralen Phase des Idler-Pulses für den Mischprozeß entfällt damit; die Zentralfrequenz des Idlers ist über die Zeitdauer des Pulses bzw. des Mischprozesses konstant. Mit Gl. 4.21 folgt, daß ein Signalpuls mit negativem bzw. positivem Chirp dann zu einem MIR-Puls mit ebenfalls negativem bzw. positivem Chirp führt. In Abb. 4.14 sind zwei mittels SHG-FROG charakterisierte MIR Pulse gezeigt, bei denen die spektrale quadratische Phase als positiv und negativ eingestellt wurde. Aufgrund der aus Gl. 4.15 in Kap. 4.3 folgenden Symmetrie der SHG-FROG-Spur muß das Vorzeichen des Chirps entweder aus einer weiteren Messung gewonnen werden, die etwa eine Bestimmung der zeitlichen Halbwertsbreite nach Propagation durch ein Material mit bekannter Gruppengeschwindigkeitsdispersion liefert, oder aber analytisch aus der angelegten Phasenfunktion am Signalshaper bestimmt werden. Im Gegensatz zu

den vorgestellten Messungen des vorangegangenen Abschnitts ergibt sich hier, daß das Vorzeichen des linearen Chirps beliebig gewählt und verändert werden kann. Damit wird die programmierbare Erzeugung von Pulsen im MIR mit kontrolliertem linearem Chirp durch die indirekte Pulsformung gezeigt.

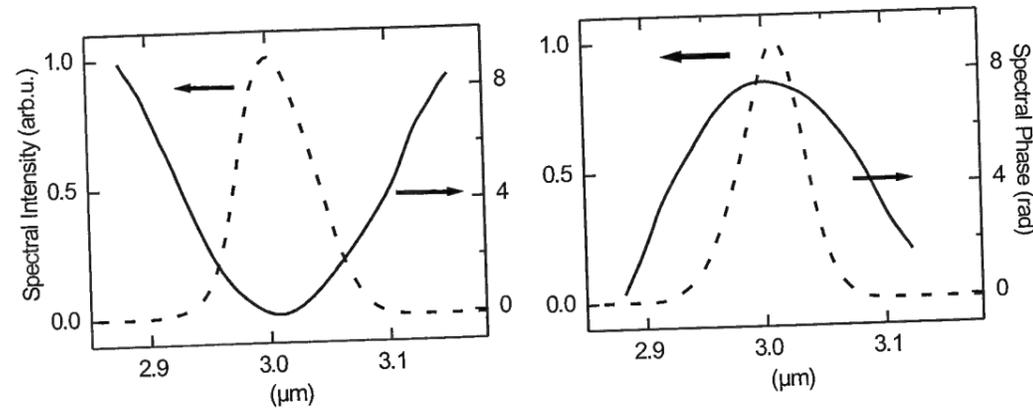


Abbildung 4.14: Transfer einer quadratischen spektralen Phase (linearer Chirp) in den MIR-Bereich: aus FROG-Messungen erhaltene spektrale Phase und Intensität für Pulse mit negativem (links) und positivem (rechts) linearem Chirp.

4.4.3 Erzeugung von Pulssequenzen mit variabler relativer Phase

Zu weiteren elementaren Pulsformen neben der ausschließlichen Amplituden- und der quadratischen Phasenmodulation gehören die Pulssequenzen, also Folgen von zwei und mehr Einzelpulsen mit definiertem Zeitabstand und bestimmter relativer Phase zueinander. Es gibt generell die zwei in Abschnitt 4.1 oben aufgeführten Methoden zur Erzeugung solcher Sequenzen: zum einen durch die direkte Festlegung der Einzelpulse in Gl. 4.4, und zum anderen durch Erzeugen einer geeigneten periodischen spektralen Phasenfunktion. Der Transfer von Pulssequenzen wurde wieder mit beiden Varianten der zeitlichen Idler-Streckung durchgeführt [41, 42], die beide zum Erfolg führten. Da man mit der Methode der spektralen Verengung Pulssequenzen im MIR mit höherer Präzision und Auflösung erzeugt, werden nur diese Ergebnisse vorgestellt. Das generelle Prinzip zum Pulssequenz-Transfer ist einfach und in Abb. 4.15 verdeutlicht. Ein beliebiger Signal-Doppelpuls wird mit dem gestreckten Idler überlagert. Im anschließenden DFM-Prozeß werden entsprechend dem zeitlichen Überlapp zwei Einzelpulse im MIR generiert. Es stellt sich dann die Frage, in welchem Umfang die Eigenschaften des Signal-Doppelpulses (wie etwa zeitlicher Abstand, relative Phase, oder Zentralfrequenz) übertragen werden. Zunächst werden im NIR über die Maskenfunktion

$$E_{out}^{shaper}(t) = C_{-n} \cdot E_{in}(t + n\tau) + C_{+n} \cdot E_{in}(t - n\tau) \quad (4.22)$$

Doppelpulse mit variablem Zeitabstand generiert und mit dem gestreckten Idler überlagert. Die FROG-Spuren der resultierenden Pulse im MIR sind in Abb. 4.16 gezeigt. Zu erkennen ist die typische Struktur von Doppelpulsen, deren AC bzw. FROG-Spur dann aus drei Maxima

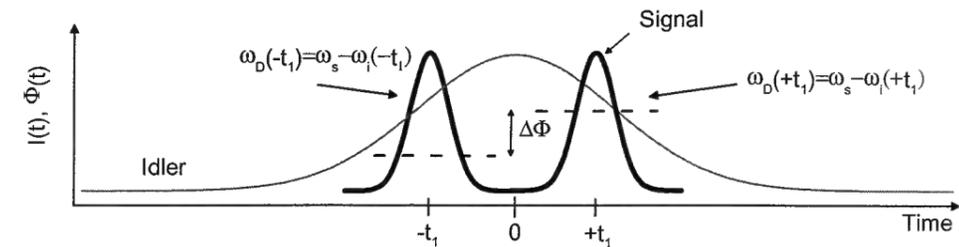


Abbildung 4.15: Prinzip der Erzeugung von Pulssequenzen im MIR: Der zeitlich gestreckte Idler wird mit der Signal-Pulssequenz möglichst symmetrisch überlagert. $\Delta\Phi$ bezeichnet die relative Phase der zwei Einzelpulse zueinander.

besteht, die alle im gleichen Wellenlängenbereich liegen. Wie der Signal-Doppelpuls besteht auch der MIR-Doppelpuls aus Einzelpulsen gleicher Wellenlänge. Dies ist nur dann der Fall, wenn der Idler über keinen nennenswerten Chirp verfügt, da sonst die Signal-Einzelpulse jeweils unterschiedliche Zentralfrequenzen des Idlers „sehen“ und zu Einzelpulsen unterschiedlicher Zentralfrequenz im MIR führen. Der zeitliche Abstand der Doppelpulse (abzulesen als Distanz zwischen dem Zentral- und einem Seitenpeak) wurde hier zwischen 250 fs und 1.5 ps variiert. Nach oben ist der Abstand durch die zeitliche Streckung des Idlers begrenzt⁵. Der zeitliche Abstand zwischen den MIR Einzelpulsen ist identisch dem der Signal-Einzelpulse (siehe Ref. [41, 42] und folgende Abbildungen), wie man nach Abb. 4.15 auch erwartet.

Pulssequenzen höherer Multiplizität lassen sich ebenfalls übertragen. In Abb. 4.17 sind AC Messungen von Signal- und MIR-Pulsen für eine Dreier- bzw. Vierersequenz gezeigt. Insbesondere ist zu erkennen, daß die Modulation der Sequenz im MIR fast identisch mit der ursprünglichen des Signalpulses ist. Das bedeutet, daß die Sequenz sehr getreu übertragen werden kann, was z.B. mit einem breitbandigem Idlerpuls nicht der Fall ist [41]. Weiterhin ist aus den relativen Intensitäten der Einzelpulse in der AC ersichtlich, daß der zeitliche Abstand zwischen den Einzelpulsen und sogar deren relative Amplitude im MIR und Signalbereich sehr ähnlich sind. Letzteres ist sehr abhängig von einem zum Intensitätsmaximum des Idlerpulses symmetrischen Überlapp der Signalsequenz mit dem Idler (vgl. Abb. 4.15).

In einem weiteren Schritt werden nun die relativen Phasen zwischen den Einzelpulsen einer Sequenz untersucht. Dazu wird der zeitliche Abstand der Einzelpulse bei einem Signal-Doppelpuls konstant gelassen, aber die relative Phase $\Delta\Phi$ zwischen beiden Pulsen zwischen 0 und π in $\frac{\pi}{4}$ -Schritten verändert. Die entsprechenden MIR-Pulse werden mit SHG-FROG charakterisiert und die zeitlichen Phasen und Intensitäten verglichen. Da die Phase keinen Einfluß auf die Intensitätsstruktur der Pulssequenz hat, ist die zeitliche Intensitätsverteilung für alle Doppelpulse identisch. In Abb. 4.18 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. In der Legende sind die in der direkten Modulation des Signalpulses aufgeprägten relativen Phasen $\Delta\Phi_{Signal}$ eingetragen; die entsprechenden Kurven geben die zeitlichen Phasen der Doppelpulse im MIR an. Die Differenz $\Delta\Phi_{MIR}$ ist an den Graphen eingetragen und in sehr guter Übereinstimmung mit $\Delta\Phi_{Signal}$. Es ist an dieser Stelle interessant, die experimentellen SHG-FROG-Daten zu betrachten, in denen die Verschiebung der relativen Phasen ebenfalls zu sehen ist. Obwohl

⁵Eine zweite Begrenzung ist durch das maximale Zeitfenster des Signal-Shapers gegeben, in dem der Signalpuls moduliert werden kann (vgl. [103]).

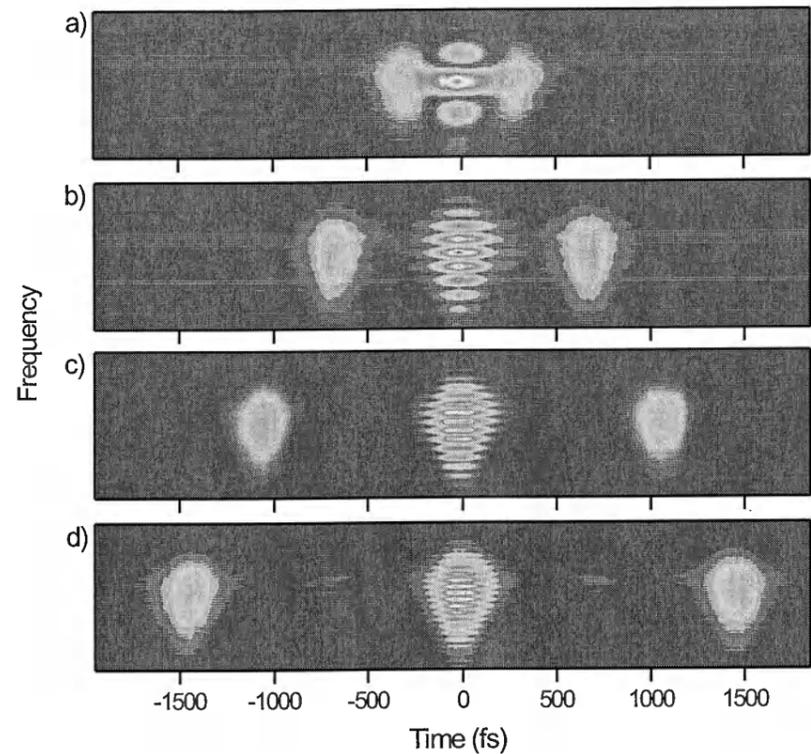


Abbildung 4.16: Experimentelle FROG-Spuren für die MIR Doppelpulse bei $3 \mu\text{m}$ für Zeitabstände der Einzelpulse von a) 270 fs, b) 690 fs, c) 1.05 ps und d) 1.45 ps.

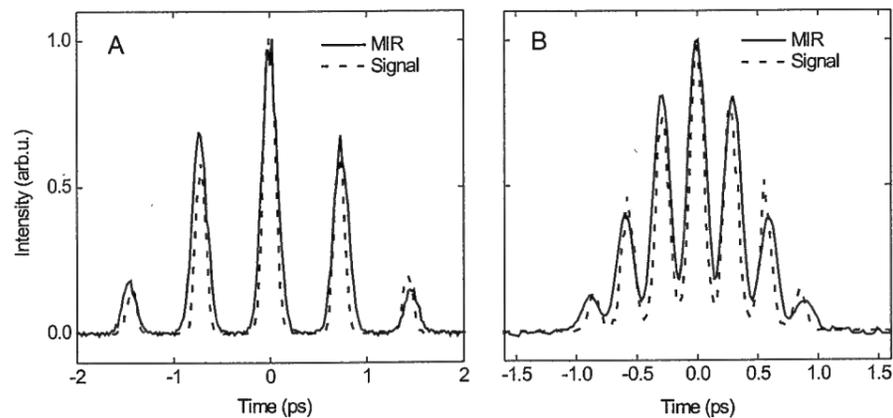


Abbildung 4.17: Autokorrelationsmessungen von Dreier(A)- und Vierer(B)-Pulssequenzen (links bzw. rechts) im MIR (durchgezogene Linien) und die zugehörigen AC-Messungen der Signal-Pulssequenzen (gestrichelte Linien).

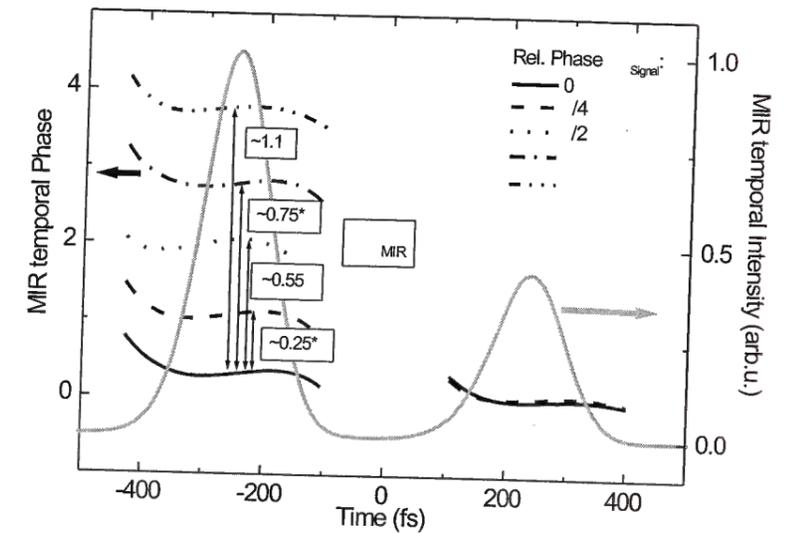


Abbildung 4.18: Zeitabhängige Intensität (rechte Skala) und Phase (linke Skala) für Doppelpulse bei $3 \mu\text{m}$ mit konstanter Intensitätsfunktion und Zeitabstand, aber variiert relativer Phase. Legende: relative Phase der Doppelpulse des Signalpulses. Die zugehörigen Phasenfunktionen der MIR Pulse zeigen eine fast identische Übertragung dieser relativen Phase. Diese Kurven wurden aus den FROG-Bildern der Abb. 4.19 berechnet.

die relative Phase nichts an der Intensitätsverteilung der Sequenz ändert, macht sie sich in einer Interferenz im Spektrum bemerkbar, wenn sich die beiden Kopien des Doppelpulses in der FROG-Messung zeitlich überdecken. Dann erzeugt jeder Einzelpuls mit demjenigen der Kopie ein SHG-Signal. Bei optimaler Überlagerung, also einer Zeitverschiebung von $\tau = 0$, erreichen für einen Doppelpuls zwei SHG-Signale das Spektrometer, in dem eine Transformation in die Frequenzdomäne stattfindet. Der Detektor am Ausgangsspalt des Spektrometers mißt nun die Überlagerung der elektrischen Felder bei einer bestimmten Wellenlänge von beiden Pulsen. Deren Interferenz geht direkt in die Messung eines Spektrums einer Pulssequenz ein. Die relative Phase zwischen den Einzelpulsen eines Doppelpulses beeinflusst somit das Interferenzmuster im Spektrum des SHG-Signals um $\tau = 0$, was man in Abb. 4.16 erkennen kann. Bei Modulation der relativen Phase ist zu erwarten, daß sich das Interferenzmuster verschiebt. Es besteht nun eine Zweideutigkeit im FROG-Bild für die relativen Phasen ϕ und $\phi + \pi$: Für beide ist die SHG-FROG-Spur identisch [118]. In Abb. 4.19 sind die zu Abb. 4.18 gehörenden FROG-Spuren gezeigt. Die weißen gestrichelten Linien in den Grafiken bezeichnen eine Linie gleicher Frequenz. Man erkennt, wie sich das Interferenzmuster in vertikaler Richtung verschiebt und für die relativen Phasen ϕ und $\phi + \Delta\phi$ mit $\Delta\phi = \pi$ gleich ist.

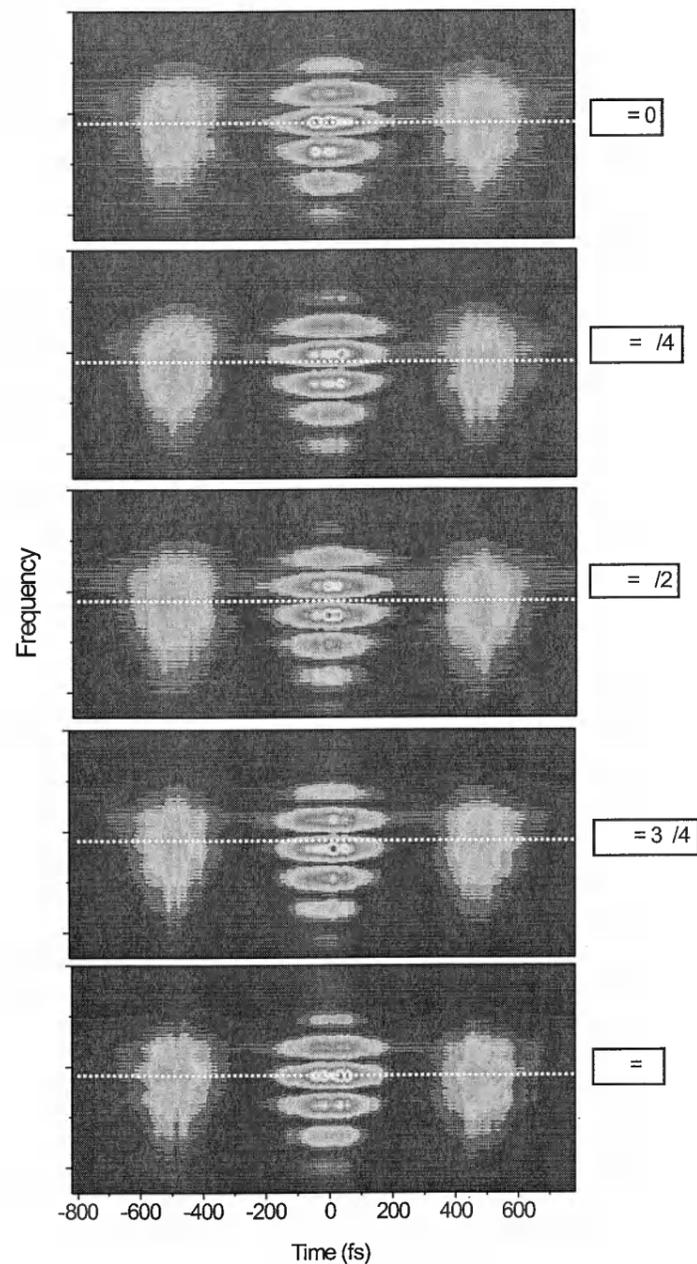


Abbildung 4.19: SHG-FROG-Spuren von Doppelpulsen bei $3 \mu\text{m}$ mit unterschiedlicher relativer Phase. Rechts sind die vorgegebenen relativen Phasen des Signalpulses angegeben. Das Interferenzmuster der FROG-Spuren verschiebt sich entsprechend der angegebenen Phase. Die gestrichelten weißen Linien geben eine gleiche Frequenz an.

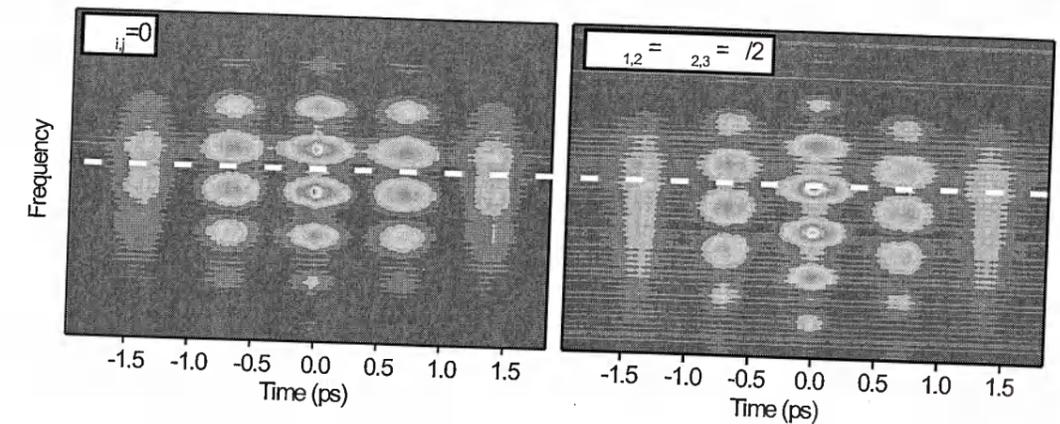


Abbildung 4.20: SHG-FROG-Spuren von Dreier-Pulssequenzen im MIR. Bei der rechten Sequenz wurde die Phase des mittleren Einzelpulses um $\frac{\pi}{2}$ verschoben. Das Interferenzmuster des mittleren Peaks um $\tau = 0$ in der FROG-Spur verschiebt sich dann um eine halbe Periode.

In Abb. 4.20 ist ein gleicher Effekt für eine Dreierpulssequenz gezeigt. Die linke FROG-Spur wurde mit relativer Phase $\phi = \text{const.}$ aufgenommen. Für die rechte FROG-Spur wurde die relative Phase des mittleren Pulses der Dreiersequenz um $\frac{\pi}{2}$ verschoben, was zu einer Verschiebung der Interferenz des mittleren Musters bei $\tau = 0$ um eine halbe Periode führt. Die relativen Phasen einer Pulssequenz bleiben also, ebenso wie die zeitlichen Abstände der Einzelpulse, über den DFM-Prozess hinweg erhalten. Die Methode der indirekten Modulation ermöglicht deshalb eine vollständige Kontrolle über Pulssequenzen im MIR.

Eine alternative Möglichkeit, Pulssequenzen im MIR zu erzeugen, besteht im Transfer von periodischen spektralen Phasen etwa der Form

$$\Phi(\omega) = a \cdot \sin(b\omega + c). \quad (4.23)$$

Dabei wird durch den Parameter a die Modulationstiefe und durch b der zeitliche Abstand zwischen den Pulsen festgelegt. Der Parameter c beeinflusst die relative Phase zwischen den Einzelpulsen, läßt aber die Pulsstruktur unverändert [109]. In Abb. 4.21 sind zwei Beispiele eines solchen Transfers gezeigt. In *A* ist neben der AC des MIR Pulses auch die des Signalpulses eingetragen. Der zeitliche Abstand der resultierenden Einzelpulse ist dabei gleich. Die Amplituden dagegen sind verschieden, da in die Faltung (Gl. 4.12) auch das Pulsprofil des Idlers eingeht. In *B* ist ein Beispiel für eine komplexere Pulsstruktur im MIR gezeigt, die ebenfalls durch Transfer einer spektralen Sinusphase erzeugt wurde und die in diesem Fall aus 6 Einzelpulsen, also 11 Peaks in der AC, besteht.

4.4.4 Pulsenergie modulierter Transienten

Ein wichtiges Kriterium für die Anwendung solcher modulierter Pulse ist deren Energie. Das für diese Arbeit aufgebaute Lasersystem (siehe Anhang A) liefert bei einer Repetitionsrate von 1 kHz MIR Pulse bei z.B. $5 \mu\text{m}$ von 100 fs Pulsdauer und $\approx 15 \mu\text{J}$ Pulsenergie. Fokussiert resultieren daraus Intensitäten in der Größenordnung von bis zu $10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$. Dieser Wert war aus-

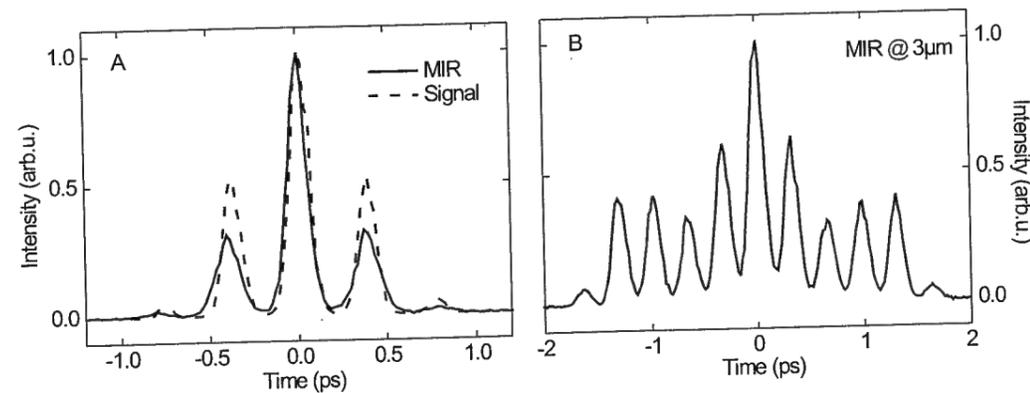


Abbildung 4.21: A: Pulssequenz im MIR (durchgezogene Linie) und die zugehörige Sequenz des Signalpulses (gestrichelte Linie), erzeugt durch eine periodische spektrale Phase $\phi = a \cdot \sin(b\omega)$. B: Beispiel einer MIR-Sequenz bestehend aus 6 Einzelpulsen (also 11 Peaks in der AC), ebenfalls erzeugt durch eine spektrale Sinusfunktion der Phase.

reichend, um die in Kap. 2 und 3 beschriebenen Experimente zur Schwingungsanregung und molekularen Dissoziation von Molekülen in der Gasphase durchzuführen. Für den Nachweis der Dissoziation durch das FTIR-Signal und Laser-induzierte Fluoreszenz war eine Pulsenergie von mindestens $5 \mu\text{J}$ erforderlich. Aufgrund der besonderen Anforderungen an Gasphasen-Experimente, in denen wegen der geringen Teilchenzahldichten entsprechend kleine Signale zu detektieren sind, kann dieser Wert als Zielgröße angesehen werden, die idealerweise erreicht werden sollte. Für andere physikalische Systeme werden geringere Pulsenergien benötigt. So reichten zur Kontrolle von Interband-Anregungen in Halbleiter-Quantum Wells [126] modulierte Pulse bei $12.5 \mu\text{m}$ in der Größenordnung von 1 pJ aus [101]. Ein solcher Wert stellt einen minimalen Wert dar, den ein Schema zur Erzeugung modulierter Pulse liefern sollte (s. Abb. 4.22).

Das in diesem Kapitel vorgestellte Konzept liefert modulierte Pulse je nach Pulsform im Bereich von 100 nJ bis $1 \mu\text{J}$. Der erreichte Wert hängt dabei ab von 1.) den Pulsenergien der primären Signal- und Idlerpulse, 2.) dem Schema zur zeitlichen Streckung des Idlerpulses, da die spektrale Verengung von einer entsprechenden Abschwächung des Idler-Pulses begleitet ist, 3.) der Optimierung der Position des Mischkristalls relativ zum Fokus der einlaufenden Pulse, und 4.) dem Verlust an spektraler Amplitude des Signalpulses durch die zur Pulsmodulation angelegte Maskenfunktion.

Die Erzeugung von Pulssequenzen nach Gl. 4.4 umfaßt auch Amplitudenmodulationen $|\tilde{M}_n| < 1$, und führt deshalb im Gegensatz zu durch Sinusfunktionen erzeugten Pulssequenzen zu Verlusten in der Pulsenergie. Ist der zeitliche Abstand der Einzelpulse in der Größenordnung der Halbwertsbreite des Idlerpulses, so führt eine Überlappung mit den Flügeln des Idlerpulses zu insgesamt geringerer Pulsenergie im MIR. Die in Abb. 4.16 gezeigten Doppelpulse mit variablem Zeitabstand haben deshalb eine nichtkonstante Pulsenergie. Für phasenmodulierte Pulse ist es nun so, daß bei zeitlich gestrecktem Idler ein durch Chirp zeitlich gestreckter Signalpuls die erzeugte MIR-Pulsenergie sogar erhöhen kann, da der zeitliche Überlapp, und damit die Wechselwirkung, verbessert wird. Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen wur-

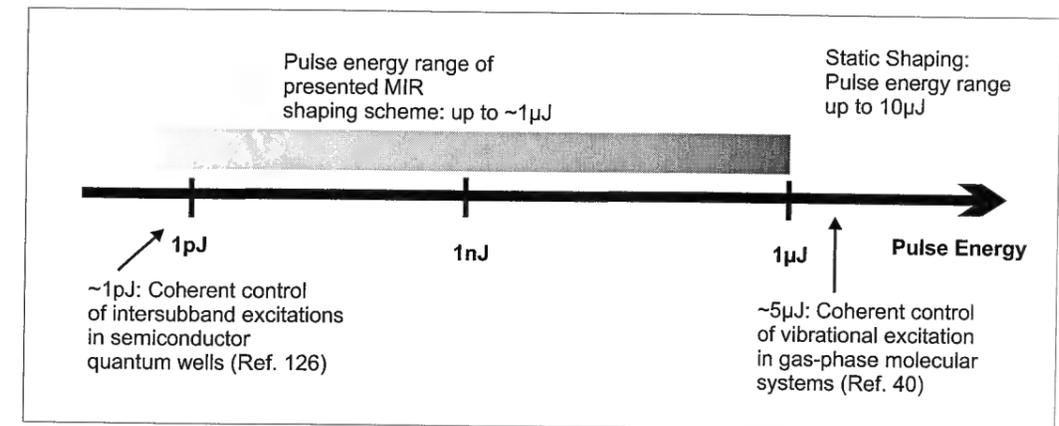


Abbildung 4.22: Pulsenergien von modulierten MIR Pulsen, wie sie in ausgewählten Experimenten benötigt werden.

den nur mit einem Drittel der zur Verfügung stehenden Pulsenergie in Signal und Idler direkt nach deren Erzeugung im OPA durchgeführt. Extrapoliert man die so erhaltenen Pulsenergien in konservativer Abschätzung, so ergeben sich folgende Werte für Pulsenergien der verschiedenen Pulsformen: Durch reine Phasenmodulation erzeugte Pulssequenzen und Pulse mit Chirp liegen im oberen Bereich der erzielbaren Pulsenergie bei etwa $1 \mu\text{J}$. Pulssequenzen mit mehreren Einzelpulsen, erzeugt durch Phasen- und Amplitudenmodulation, oder Doppelpulse mit großem zeitlichem Abstand, liegen im unteren Bereich bei etwa 100 nJ . Ein Faktor 2 – 3 in der Pulsenergie liesse sich erzielen, wenn höhere Pulsenergien der Signal- und Idler-Pulse zur Verfügung stünden, indem wiederum das TOPAS-Lasersystem mit 800 nm -Pulsen bei höherer Pulsenergie gepumpt wird, als das hier eingesetzte System (s. Anhang A) lieferte.

Im beschriebenen Aufbau kommen die zwei Pulse, die miteinander gemischt werden, aus dem gleichen parametrischen Verstärker. Dies ist keine Notwendigkeit. Um die Qualität der Pulse im MIR nach dem Mischprozeß zu erhöhen, wurde die Bandbreite der Idler-Pulse beschränkt und die Pulsdauer damit verlängert. Man könnte sagen, daß sich die Bandbreite des Idler-Pulses sogar als hinderlich erweist, um komplexe Pulsformen in den MIR-Bereich zu transferieren. Alternativ ist es deshalb denkbar, den modulierten Signalpuls eines parametrischen Verstärkers mit einem Piko- oder Nanosekundenpuls eines zweiten Lasersystems zu überlagern, und so den Transferprozeß in einen gewünschten Spektralbereich zu bewirken.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Experimente zur Wechselwirkung von isolierten Molekülen mit intensiven Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot vorgestellt. Erstmals konnten unimolekulare Dissoziationsreaktionen durch selektive Schwingungsanregung mit Femtosekundenpulsen initiiert werden. Die Schwingungsanregung und Reaktion konnte darüber hinaus erstmalig durch geeignet modulierte Laserpulse kontrolliert werden. Ferner wurden neue Methoden zur programmierbaren Modulation der fs-Pulse im MIR dargestellt.

Zunächst wurde in einem zeitaufgelösten Zwei-Farb-Pump-Abfrage-Experiment die Zeitkonstante der intramolekularen Energieumverteilung von der OH- in die NO-Streckschwingung der Salpetersäure vermessen und ein in der Literatur diskutierter Wert von ≈ 15 ps bestätigt.

In Diazomethan (CH_2N_2) wurde mit fs-MIR-Pulsen bei $4.9 \mu\text{m}$ durch Anregung der asymmetrischen CNN-Streckschwingung in einem „ladder-climbing“-Prozeß bis $\nu \geq 5$ die Dissoziation des Moleküls in $\text{CH}_2 + \text{N}_2$ initiiert. Zusätzlich konnte hier durch Messung der Laser-induzierten Fluoreszenz des Produkts CH_2 die Reaktion in Echtzeit verfolgt werden. Neben einer mit der statistischen Energieumverteilung von der Anregungs- in die C-N-Reaktionskoordinate einhergehenden langsamen Zeitkonstante wurde eine schnelle Konstante von ≈ 500 fs für die Dissoziation gefunden, die aus einer direkten Einkopplung des molekularen Wellenpaketes in die Reaktionskoordinate resultiert.

In Chromhexacarbonyl ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) wurde durch selektive Anregung der asymmetrischen CO-Streckschwingung durch fs-Pulse bei $5 \mu\text{m}$ die Besetzung sehr hoher Schwingungsniveaus $\nu \geq 7$ erreicht, die zur Abspaltung eines CO führt. Bei diesem Testsystem wurde durch kohärente Kontrolle des Populationstransfers in hohe Schwingungsniveaus erstmalig die Ausbeute der Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ um mehrere Größenordnungen erhöht. Die dazu notwendige Optimierung der selektiven Schwingungsanregung erfolgt durch Pulse mit einem negativen linearen Chirp, was einer Anpassung der Frequenzabfolge des Laserfeldes an das anharmonische Potential der Schwingungsmode entspricht. Insbesondere wurde gezeigt, daß innerhalb des experimentell untersuchten Zeitfensters bis 1 ps die intramolekulare Energieumverteilung die selektive Anregung der Schwingungsmode noch nicht behindert und vernachlässigt werden kann. In einer theoretischen Simulation des Anregungsprozesses als Wechselwirkung eines eindimensionalen anharmonischen Oszillators mit dem Laserfeld wurde die experimentell gefundene Abhängigkeit von den Laser-Parametern Zentralwellenlänge, Vorzeichen und Ausmaß des Chirps, sowie Pulsenergie bestätigt.

Um den Einsatz von Rückkopplungsschleifen in Experimenten zur molekularen Grundzustandskontrolle zu ermöglichen, wurde ein neuer Ansatz zur Erzeugung modulierter Pulse im MIR realisiert, der auf Differenz-Frequenz-Mischung eines im Bereich des Nahinfraroten modulierten Pulses mit einem zweiten Laserpuls beruht. Damit konnten erstmalig Pulse mit programmierbaren Amplituden- und Phasenmodulationen, sowie Pulssequenzen mit einstellbarer relativer

Phase generiert werden.

Aus den vorgestellten Ergebnissen ergeben sich direkt nächste Schritte. Im Falle des Chromhexacarbonyls stellt sich die Frage, ob die Abspaltung des CO bereits während der Energieumverteilung im Molekül erfolgt, oder aber an deren Ende steht. Hierzu könnte ein zeitauflösender Nachweis des Dissoziationsproduktes CO über Laser-induzierte Fluoreszenz Aufschluß geben. Darüber hinaus könnte untersucht werden, ob die Rate der Reaktion beeinflusst wird, indem man neben der Anregung der CO-Streckschwingung, durch die effektiv Energie im Molekül deponiert wird, auch die dissoziierende Cr-C-Streckschwingung direkt anregt. Eine ähnliche Frage stellt sich für die zusätzliche Anregung der CH₂-Biegeschwingung in Diazomethan, durch die das molekulare Wellenpaket auf der Potentialfläche möglicherweise verstärkt um die dortige Barriere herumgeführt werden könnte. Für die Methode der indirekten Modulation der Infrarot-Pulse stellt sich zum Beispiel die Aufgabe, die Pulsenergien noch einmal um einen Faktor 5 zu erhöhen, um dann die Dissoziationsexperimente in einer Rückkopplungsschleife durchzuführen. Ebenfalls denkbar ist die Anwendung eines solchen Schemas auf molekulare Systeme, für die theoretische Rechnungen optimierte Pulse zur Kontrolle von Besetzungsverteilungen voraussagen.

Die hier vorgestellten Resultate zeigen, daß durch ultrakurze Laserpulse im mittleren Infrarot, wie sie durch die heutigen Lasersysteme bereitgestellt werden, Moleküle effizient in hohe Schwingungszustände angeregt werden können. Dieses Resultat eröffnet neue Perspektiven für die Femtochemie im Bereich der direkten Schwingungsanregung. Die Verwendung von Femtosekundenpulsen bedeutet, daß man ein Molekül auf oder sogar unterhalb einer Zeitskala anregt, auf der die intramolekularen Umverteilungsprozesse stattfinden. In einem ersten Ansatz der passiven Kontrolle wird das Molekül durch den Laserpuls ultraschnell präpariert, und die Entwicklung des Systems dann sich selbst überlassen. Die ultrakurzen Pulse erlauben aber darüber hinaus prinzipiell eine aktive Einflußnahme auf diese Entwicklung. Dies ist eine signifikante Verbesserung der Randbedingungen auf dem Wege zur Steuerung der Grundzustandsdynamik, die letztendlich zum Ziel haben muß, ein molekulares Wellenpaket kontrolliert in eine Reaktionskoordinate einzukoppeln, also das Molekül im Verlauf der Reaktion aktiv bis über den Übergangszustand zu begleiten. Zukünftige Experimente zur Grundzustandskontrolle sollten deshalb dahingehend konzipiert werden, daß durch Überlagerung zweier molekularer Freiheitsgrade die aktive Kanalisierung eines Wellenpaketes in die Reaktionskoordinate ermöglicht, und damit ein Mittel zur Kontrolle der Wellenpaketdynamik erlangt wird. Dabei muß nicht zwangsläufig im Vordergrund stehen, IVR-Prozesse zu vermeiden, sondern vielmehr, diese ebenfalls zu steuern und für die Reaktion geeignete Tendenzen zu verstärken. Ein ambitioniertes Ziel solcher Experimente, die direkt an die ursprüngliche Idee der Laserchemie anknüpfen und diese prinzipiell sogar realisieren würden, sollte dann insbesondere der kontrollierte Bruch wahlweise einer von zwei Bindungen eines Moleküls sein.

Anhang

A Das Lasersystem

Für die in Kap. 1-4 beschriebenen Experimente galt es zu Beginn dieser Arbeit, die benötigte Femtosekudentechnologie inklusive der Diagnostik für den Bereich des mittleren Infrarot bereitzustellen.

Lasersystem: Im ersten Schritt werden mit einem Ti:Sa-Lasersystem bei 800 nm Zentralwellenlänge Pulse mit einer Dauer von 80 fs und Pulsenergien von maximal 2 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz erzeugt. Die Einzelkomponenten dieses Systems sind in Abb. A.1 skizziert: Der Ti:Sa-Oszillator *Tsunami* wird von einem Dauerstrich-Diodenlaser *Millenia* (beide Spectra Physics) mit 5 W bei 532 nm gepumpt und liefert fs-Pulse bei 800 nm mit 600 mW und 88 MHz Repetitionsrate. Eine Verstärkung der Pulse erfolgt durch „chirped pulse amplification“ in dem regenerativen Verstärker *Spitfire* (Spectra Physics), der wiederum durch einen Nanosekunden-Nd:YLF-Laser bei 527 nm (Quantronix 527 DQE) gepumpt wird. Der *Tsunami* und der *Spitfire* sind über einen Frequenzteiler (Stanford Research DG535) zur Synchronisierung gekoppelt. Die generierten Femtosekundenpulse werden kontinuierlich mit einem Autokorrelator (APE) charakterisiert.

Die Ausgangspulse bei 800 nm dienen als Pumppulse für zwei optisch-parametrische Verstärker

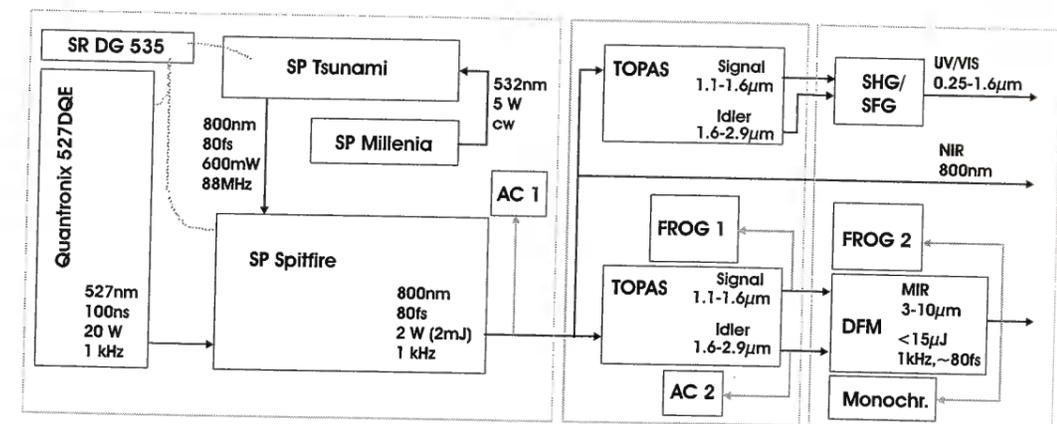


Abbildung A.1: Aufbau des Lasersystems. SP: Spectra Physics. AC 1/2: Autokorrelator für 800 nm / Idler. FROG 1/2: Pulscharakterisierung für Signal / MIR. Die Pulsenergien von Signal und Idlerpuls jeweils eines der zwei TOPAS-Systeme liegen mit 1 mJ Pumpenergie zusammen bei 250 μJ. Erläuterung des Systems: siehe Text.

TOPAS (Light Conversion). In diesen Einheiten werden ein Signal- und ein Idler-Puls gemäß $\omega_{Pump} = \omega_{Signal} + \omega_{Idler}$ generiert. Die Signalpuls-Wellenlängen liegen dabei im Bereich $1.1 - 1.6 \mu\text{m}$, und die des Idlers entsprechend bei $1.6 - 2.9 \mu\text{m}$. Die Länge der Signal- und Idlerpulse liegt bei 100 fs, und die Pulse sind nahezu Fourier-limitiert. Die Pulsenergien von Signal- und Idlerpuls variieren mit der Pulsenergie des Pumpulses und liegen zusammen in der Größenordnung von $100 - 500 \mu\text{J}$.

An die beiden *TOPAS*-Systeme schließen sich Einheiten zur Summen- und Differenzfrequenz-Mischung an. Über „Second Harmonic Generation“ (SHG) von Idler oder Signal, oder durch Summenfrequenzen von Pump, Signal und Idler können Pulse im gesamten Bereich von 250 nm bis $1.6 \mu\text{m}$ generiert werden. Durch Differenzfrequenz-Mischung (DFM) von Signal- und Idlerpuls wird der Bereich im mittleren Infrarot von $3 - 10 \mu\text{m}$ erschlossen. Die DFM verläuft entweder kollinear (Signal und Idler sind parallel), oder nichtkollinear (Signal und Idler verlaufen unter einem Winkel von etwa 5° zueinander). Für beide Varianten erfolgt der Mischprozess in einem Silbergalliumsulfid-Kristall (AgGaS_2 , Typ II) der Dicke 1 mm. Die Pulsenergien im MIR betragen z.B. bei $5 \mu\text{m}$ bis zu $15 \mu\text{J}$. Die Pulsdauer liegt in der Größenordnung von 100 fs. Das Gesamtsystem von *TOPAS*, UV-, VIS- und MIR-Erzeugung ist über Schrittmotoren PC-gesteuert einstellbar.

Diagnostik: Die Laserpulse wurden durch Messung des Spektrums, der Autokorrelation und z.T. durch SHG-FROG-Messungen (vgl. Kap. 4) charakterisiert. Die Einzelkomponenten sind im folgenden aufgeführt.

Messung des Spektrums:

- Monochromator(en): SpectraPro 300i bzw. 500i von Acton Research Corp. mit austauschbaren Gittern zur Messung von Spektren im Bereich von 400 nm bis $10 \mu\text{m}$.
- MIR-Detektoren: InSb/Si-Sandwichdetektor von Electro-Optical Systems Inc. mit einer cut-off-Wellenlänge bei $5 \mu\text{m}$; Mercury Cadmium Telluride-Detektoren (MCT) von Infrared Associates Inc. mit cut-off-Wellenlängen bei 7 und $12 \mu\text{m}$. Alle MIR-Detektoren sind Stickstoff-gekühlt.

Messung von Autokorrelationen/SHG-FROG (Aufbau s. Kap.4, Abschnitt 4.3, Abb. 4.8):

- Autokorrelatoren von APE GmbH für die Wellenlängenbereiche 750 – 850 nm (BBO-Kristall), $1.1 - 1.7 \mu\text{m}$ (BBO-Kristall), und $2.1 - 3.3 \mu\text{m}$ (KTP-Kristall).
- Autokorrelator (Eigenbau) für den Bereich $2.5 - 7 \mu\text{m}$. Kristall: $100 \mu\text{m}$ AgGaS_2 , Typ I, Schnittwinkel $\Theta = 32^\circ$, $\Phi = 45^\circ$ (Bezeichnung gemäß Ref. [117]). Strahlteiler: Gebedampfte CaF_2 Fenster (Janos Technologies Inc.). Detektor: MCT.
- SHG-FROG (Eigenbau) für $1.0 - 2.0 \mu\text{m}$. Kristall: $100 \mu\text{m}$ BBO, Typ I, Schnittwinkel $\Phi = 29^\circ$ (EKSMA Inc.). Strahlteiler für $1.0 - 1.5 \mu\text{m}$ und $1.5 - 2.0 \mu\text{m}$ mit $R = 50\% \pm 10\%$ (LaserOptik GmbH). Spektrometer: Si-basiertes Faserspektrometer mit 2064 Pixeln (Ocean Optics Inc.).
- SHG-FROG (Eigenbau) für $2 - 5 \mu\text{m}$. Kristall: $100 \mu\text{m}$ AgGaS_2 (EKSMA Inc.) Typ I. Strahlteiler: Gebedampfte CaF_2 Fenster (Janos Technologies Inc.). Spektrometer: Monochromator Oriel MS – 125 und InGaAs-Detektorzeile mit 256 Pixeln (Hamamatsu).

B UV-IR-Doppelresonanz-Dissoziation der Salpetersäure

In Kap. 1 wurde neben der erwarteten Dissoziation von HONO_2 durch eine IR+UV-Pulssequenz auch ein Signal bei umgekehrter Sequenz UV+IR gefunden (siehe Abb. 1.7). In diesem Anhang werden zusätzliche Messungen gezeigt und ein Vorschlag für den Reaktionsweg beschrieben.

Zunächst ist noch einmal hervorzuheben, daß das Signal mit dieser Sequenz ausschließlich dann auftritt, wenn auch der IR-Puls auf das Molekül trifft, denn wie in Abschnitt 1.3 ist die Hintergrund-Fluoreszenz durch UV-induzierte Dissoziation bereits abgezogen. Deshalb entsteht dieses Signal ebenfalls durch eine Doppelresonanz der eingestrahlten Laser-Felder mit dem HONO_2 -Molekül.

In Abb. B.1 A ist der Anstieg des Signals für negative Verzögerungszeiten in kleinere Zeitschritte aufgelöst; in Abb. B.1 B ist eine Kreuzkorrelationsmessung der UV- und IR-Pulse gezeigt. Die Anstiegszeit des Signals liegt im Bereich von 500 fs; die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation hat einen Wert von etwa 450 fs. Daraus folgt, daß der Anstieg des UV+IR-Signals zeitlich nicht aufgelöst werden kann. In Abb. B.2 A und B sind Fluoreszenzmessungen für eine Variation jeweils der UV- (A) und der IR-Pulsenergie (B) in doppelt-logarithmischer Auftragung gezeigt. Ebenfalls eingetragen sind Graphen der Steigung Eins. Für die UV- und die IR-Messung folgt der Anstieg des Signals in sehr guter Näherung diesen Hilfslinien. Für maximale IR-Pulsenergien scheint diese Steigung abzunehmen, was möglicherweise auf Sättigungseffekte der Obertonanregung im Fokusvolumen zurückzuführen ist. Insgesamt lassen die beiden Messungen die Schlußfolgerung zu, daß die Fluoreszenz durch Kombination beider Pulse in Ein-Photonen-Schritten erzeugt wird.

Eine mögliche Ursache dieses Signals ist in Abb. B.3 angedeutet. Beim Vergleich von Abb. 1.4 und Abb. 1.2 ist festzustellen, daß das Modell zur Dissoziation von HNO_3 in Abb. 1.4 vereinfacht wurde, indem nur eine Potentialfläche eines dissoziativen elektronischen Zustandes

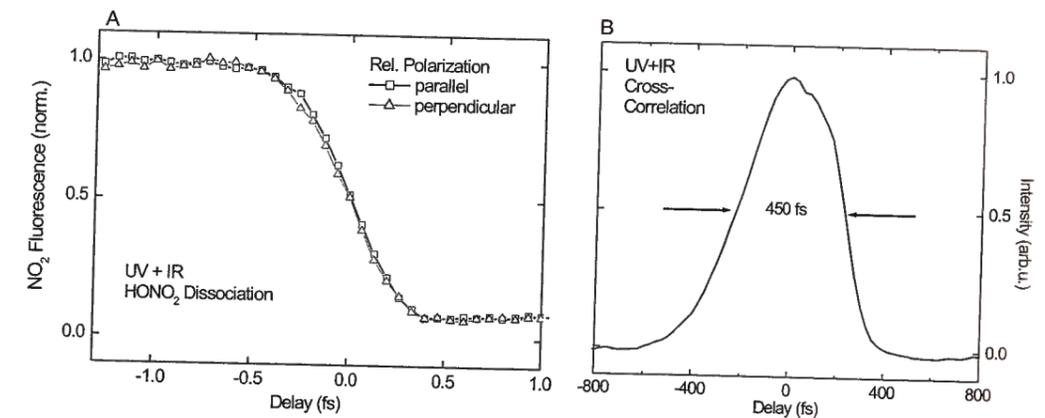


Abbildung B.1: A: Signalanstieg für die Pulssequenz UV+IR (vgl. Abb. 1.7) in höherer Zeitauflösung und variiert relativer Polarisation (parallel und senkrecht). Die Anstiegszeit des Signals liegt bei etwa 500 fs. B: Kreuzkorrelationsmessung des IR- und UV-Pulses in einem BBO-Kristall (Differenzfrequenz 266 nm-1440 nm → 326 nm, Kristalldicke $100 \mu\text{m}$.)

berücksichtigt wurde. Dies ist der S_2 Zustand, aus dem nach der Dissoziation elektronisch angeregtes NO_2^* resultiert, dessen Fluoreszenz detektiert werden kann. Wird allerdings nur die S_1 -Potentialfläche erreicht, so kann das Molekül zwar auch dissoziieren, es entsteht aber NO_2 im elektronischen Grundzustand, das mit dem verwendeten Fluoreszenznachweis nicht detektierbar ist. Der energetische Abstand zwischen S_1 und S_2 liegt nach theoretischen Rechnungen [57, 64] im Bereich von 1 eV; der IR-Anregungspuls von $1.4 \mu\text{m}$ entspricht 0.86 eV. Aufgrund der in den Rechnungen gemachten Annahmen in der Bestimmung der Potentialflächen ist jedoch nicht auszuschließen, daß der tatsächliche Verlauf der Potentialkurven abweicht [127]. Bemerkenswert ist, unabhängig von der exakten energetischen Lage, insbesondere die Potentialbarriere im S_1 -Zustand, die neben der Rechnung aus Ref. [57] auch in Ref. [64] gefunden wird. Aufgrund der oben vorgestellten Messungen wird deshalb ein Reaktionsweg für die UV+IR-Sequenz vorgeschlagen, der, wie im Falle der IR+UV-Sequenz, aus zwei Schritten besteht: 1.) Anregung des Moleküls in einen gebundenen S_1 -Zustand durch den UV-Puls, und 2.) Übergang von S_1 nach S_2 durch den nachfolgenden IR Puls. Dieses Schema ist in Abb. B.3 angedeutet, in dem zur Vereinfachung weiterhin die elektronische Potentialfläche zu S_2 ohne Potentialtopf, also ohne gebundene Zustände, angenommen wurde. Ein solches Schema scheint insbesondere aufgrund der gefundenen Ein-Photonen-Schritte in UV- und IR-Anregung realistisch. Ferner deutet der ultraschnelle Anstieg des Fluoreszenz-Signals auf eine dissoziative Koordinate in S_2 ohne Barriere hin, wie in Abb. B.3 angedeutet.

Die Potentialfläche zu S_1 muß nach diesem Reaktionsschema über eine Potentialbarriere, also über gebundene Zustände, verfügen, da das Signal der UV+IR-Sequenz über einen Bereich der Zeitverzögerung von mindestens 400 ps vorhanden ist. Dies wäre bei einem dissoziativen Potentialverlauf ohne Barriere in S_1 nicht möglich. Das gefundene Signal wäre dann ein erster experimenteller Hinweis auf die Existenz dieser Barriere.

Gebundene Zustände in S_1 müßten nun in einem UV-Absorptionsspektrum der Salpetersäure nachgewiesen werden können, wurden aber bisher nicht gefunden [128]. Eine Überprüfung der hier vorgeschlagenen UV+IR- Doppelresonanz ließe sich durch Wellenlängenvariation des

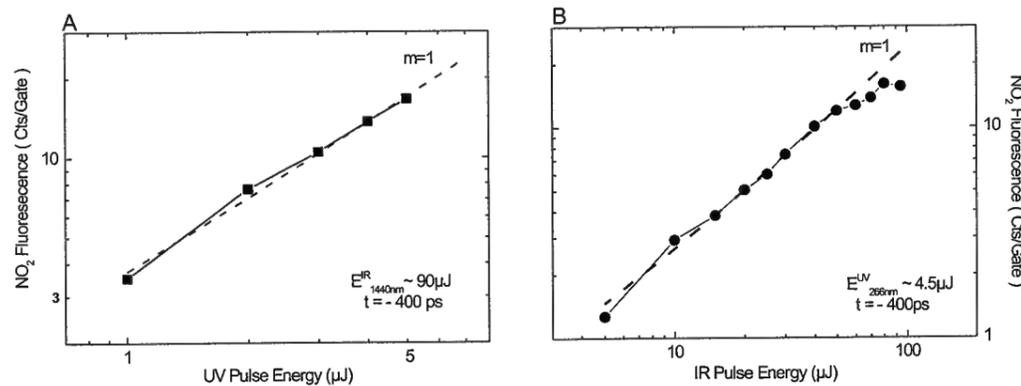


Abbildung B.2: Fluoreszenzsignal bei Variation von A: der UV-Pulsenergie und B: der IR-Pulsenergie, in doppelt-logarithmischer Auftragung. Beide Abhängigkeiten weisen eine Steigung von Eins auf. Damit gehen in die Dissoziation des HONO_2 -Moleküls durch die UV+IR-Sequenz beide Pulse als Ein-Photonen-Schritte ein.

UV-Pulses durchführen, da bei zu geringer Energie die S_1 -Fläche nicht mehr erreicht, und damit die Dissoziation des Moleküls verhindert würde. Die für ein solches Experiment benötigte durchstimmbare UV-Strahlungsquelle war zum Zeitpunkt der Durchführung der Experimente noch nicht vorhanden.

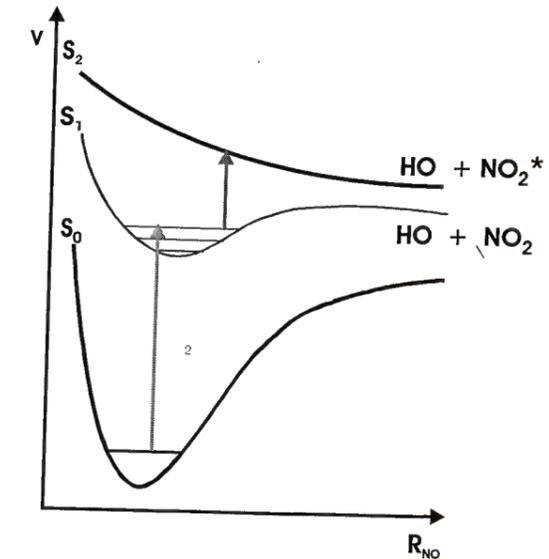


Abbildung B.3: Vorschlag zur Photodissoziation von HONO_2 durch eine UV+IR-Pulssequenz. Der UV-Puls regt den ersten Singulett-Zustand S_1 an, der über eine Potentialbarriere verfügt [57, 64]. Der nachfolgende IR-Puls bewirkt eine weitere Anregung $S_1 \rightarrow S_2$. Nach der nun folgenden Dissoziation ist NO_2 elektronisch angeregt und fluoresziert.

C Simulation der Multiphotonenanregung

Split-Operator-Methode

Für die Simulation der Laser-Molekül-Wechselwirkung in Kap. 3.3 wird die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Wechselwirkung des anharmonischen Oszillators mit dem beliebig moduliertem Laserfeld $\epsilon(t)$ berechnet [52]:

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \quad (\text{C.1})$$

mit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t). \quad (\text{C.2})$$

Eine Wellenfunktion wird hier dargestellt in einer Basis $|E_i\rangle$ aus Eigenzuständen zu den Eigenwerten des Hamiltonoperators \hat{H}_0 . Die Notation erfolgt als Vektor $\psi_i^E = \langle E_i|\psi\rangle$, so daß sich eine Matrixdarstellung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ergibt

$$i\partial_t\psi_i^E = E_i\psi_i^E + \epsilon(t) \sum_j \mu_{ij}\psi_j^E, \quad (\text{C.3})$$

wobei die E_i die Eigenenergien und (μ_{ij}) die Dipolmatrix des Systems darstellen. Durch die Wechselwirkung mit dem Laserfeld werden sich die Eigenenergien verschieben, die nach jedem Zeitschritt Δt neu bestimmt werden. In dieser Rechnung bedeutet das eine Verschiebung der Leiter und damit implizit eine Deformation des Potentials. Übergänge werden nur zwischen nächsten Nachbarn der Leiter berücksichtigt, d.h. die Einträge der Matrix (μ_{ij}) sind nur auf den Nebendiagonalen verschieden von Null (und haben die Werte aus Gl. 3.15).

Gl. C.3 wird numerisch mit der Split-Operator-Methode (SPO) gelöst, in der Terme in der 3. Ordnung in Δt vernachlässigt werden [129, 130]. Der Zeitentwicklungsoperator

$$U = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t\right\} \quad (\text{C.4})$$

wird in der Form

$$U(\Delta t) = X^T \exp\{i\epsilon(t)D^\mu\Delta t\}X + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (\text{C.5})$$

ausgedrückt, in der D^μ die diagonalisierte Dipolmatrix bezeichnet. Mit der zugehörigen Diagonalisierungsmatrix S gilt dann im SPO-Algorithmus

$$X = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\frac{E}{2}\Delta t\right\} \cdot S. \quad (\text{C.6})$$

Ein Zeitschritt von $\Delta t = 0.14$ fs erweist sich als ausreichend, um einerseits die Trägerwelle des Laserpulses abzutasten und um andererseits eine präzise Propagation zu beschreiben. Letztere vollzieht sich in einer Auswertung der Wellenfunktion für jeden Zeitschritt Δt . Um die durch die SPO-Methode implizierte Näherung zu überprüfen, wurden die Ergebnisse dieser Propagation gegen die Aussagen alternativer Methoden getestet (Chebyshev-Propagator, und beide Methoden in einer Gitter-Darstellung [129–131]) und die involvierte Näherung für gerechtfertigt befunden⁶.

⁶Die Einführung der SPO-Methode ist nicht zwangsläufig notwendig. Alternativ kann auch nach jedem Zeitschritt die Diagonalisierung der Matrix H erfolgen. In dieser Rechnung wurde die SPO-Methode aus Gründen der Effizienz gewählt.

Klettern der Schwingungsleiter in Zeitauflösung

In Abb. 3.5 des Kap. 3 wurde bereits exemplarisch eine sich in diesem Modell ergebende Besetzungsverteilung gezeigt. Eine damit verbundene Frage ist die nach der zeitlichen Entwicklung dieses Anregungsprozesses. In Abb. C.1 ist die Besetzungsverteilung des anharmonischen Oszillators, hervorgerufen durch einen auf 870 fs negativ chirpten Femtosekundenpuls mit 150 cm^{-1} Halbwertsbreite, für verschiedene Zeiten innerhalb der Pulsdauer gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der Prozess des Kletterns der Schwingungsleiter. Nach etwa der Hälfte des Laserpulses, also im Bereich des Intensitätsmaximums, stellt sich für den unteren Teil der Niveaus eine Besetzungsinversion ein. Das Maximum der Verteilung wird dann während der restlichen Dauer des Pulses weiter nach oben „geschoben“. Die charakteristische Verteilung wird hervorgerufen durch die Serie der „chirped adiabatic passages“, die in Kap. 3.3 kurz erläutert wurde. Nach oben gibt es für die Anregung eine durch das Spektrum des Pulses gegebene Grenze, über die hinaus keine Resonanz mit der Leiter mehr vorhanden ist.

In den durchgeführten Experimenten zur Dissoziation konnte die Populationsverteilung im Chromhexacabonyl am Ende des Laserpulses nicht gemessen, sondern nur die Dissoziation als Folge der hohen Anregung beobachtet werden. Neben dem im Ausblick (Kap. Zusammenfassung) genannten Vorschlag für ein Experiment zur zeitlich aufgelösten Dissoziation liegt eine andere Richtung für weitere Experimente in der Untersuchung solcher Besetzungsverteilungen. Ein solches Beispiel wurde bereits in Kap. 2, Abb. 2.2, mit der Absorptionsmessung des schwingungsangeregten Wolframhexacarbonyls in der Flüssigphase gegeben. Neben den Experimenten zur Besetzungsverteilung wäre es interessant, das theoretische Modell zu modifizieren. Insbesondere könnte anstelle der diskreten Energieniveaus eine endliche Bandbreite der molekularen Übergänge angenommen werden. In der Konsequenz würde dies zu einer Abschwächung der Kohärenz in der Molekül-Laser-Wechselwirkung führen, so daß sich überprüfen ließe, inwiefern sich die Besetzungsverteilungen dadurch verändern.

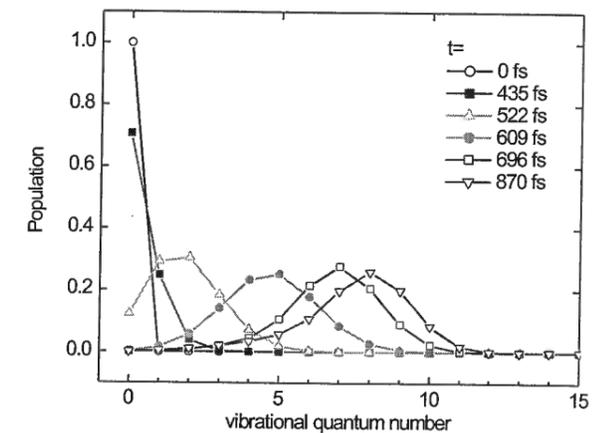


Abbildung C.1: Ergebnis der theoretischen Simulation des Kletterns einer Schwingungsleiter für verschiedene Zeiten t während eines resonanten Laserpulses. Die Leiter entspricht dem Modell aus Abschnitt 3.3. Der Laserpuls hat eine Halbwertsbreite von 150 cm^{-1} und wird durch negativen Chirp auf 870 fs gestreckt. Die Wechselwirkung und Besetzungsverteilung sind mit dem oben beschriebenen Modell bzw. durch die SPO-Methode berechnet.

Literaturverzeichnis

- [1] J.C. Polanyi. Some concepts in reaction dynamics. *Acc. Chem. Res.*, 5:161–168, 1972.
- [2] V.S. Letokhov. Use of lasers to control selective chemical reactions. *Science*, 180:451–458, 1973.
- [3] A.H. Zewail. Laser selective chemistry - is it possible? *Physics Today*, 30:2–8, 1980.
- [4] D. King. Infrared multiphoton excitation and dissociation. *Dynamics of the excited state*, John Wiley & Sons, New York:105–189, 1982.
- [5] J.G. Black, E. Yablonovitch, and N. Bloembergen. Collisionless multiphoton dissociation of SF₆: A statistical thermodynamic process. *Phys. Rev. Lett.*, 38:1131–1134, 1977.
- [6] N. Bloembergen and A.H. Zewail. Energie redistribution in isolated molecules and the question of mode-selective laser chemistry revisited. *J. Phys. Chem.*, 88:5459–5465, 1984.
- [7] R.D. Levine and K.L. Kompa. A new look at laser chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 27:91–93, 1994.
- [8] W.S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh. Coherent control of quantum dynamics: The dream is alive. *Science*, 259:1581–1589, 1993.
- [9] J. Maddox. Towards real-time molecular demolition? *Nature*, 360:103, 1992.
- [10] M. Dantus, M.J. Rosker, and A.H. Zewail. Real-time probing of „transition states“ in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 87:2395–2397, 1987.
- [11] A.H. Zewail. Femtochemistry. *J. Phys. Chem.*, 97:12427–12446, 1993.
- [12] A.H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:2586–2631, 2000.
- [13] S.A. Rice and M. Zhao. *Optical control of molecular dynamics*. John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [14] P. Gaspard and I. Burghardt. *Chemical reactions and their control on the femtosecond time scale: XXth Solvay conference on chemistry*, volume 101. John Wiley & Sons, New York, 1997.

- [15] D.J. Tannor and S.A. Rice. Control of selectivity of chemical reactions via control of wavepacket evolution. *J. Chem. Phys.*, 83:5013, 1986.
- [16] P. Brumer and M. Shapiro. Laser control of product quantum state populations in unimolecular reactions. *J. Chem. Phys.*, 84:4103–4108, 1986.
- [17] T. Baumert, J. Helbig, and G. Gerber. Coherent control with femtosecond laser pulses. *Adv. Chem. Phys.*, 101:47, 1997.
- [18] L. Zhu, K. Suto, J.A. Fiss, R. Wada, T. Seideman, and R.J. Gordon. Effect of resonances on the coherent control of the photoionization and photodissociation of HI and DI. *Phys. Rev. Lett.*, 79:4108–4110, 1997.
- [19] R.N. Zare. Laser control of chemical reactions. *Science*, 279:1875–1979, 1998.
- [20] R.S. Judson and H. Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1500–1502, 1992.
- [21] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *Science*, 282:919–922, 1998.
- [22] R.J. Levis, G.M. Menkir, and H. Rabitz. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *Science*, 292:709–713, 2001.
- [23] J. Herek, W. Wohlleben, D. Zeidler, R. Cogdell, and M. Motzkus. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417:533–535, 2002.
- [24] H. Rabitz, M. Motzkus, R. de Vivie-Riedle, and K.L. Kompa. Whither the future of controlling quantum phenomena? *Science*, 288:824–828, 2000.
- [25] A. Laubereau and W. Kaiser. Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light-pulses. *Rev. Mod. Phys.*, 50:607–665, 1978.
- [26] T. Elsaesser and W. Kaiser. Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 42:83–107, 1991.
- [27] A. Afnirud, C. Han, and R.M. Hochstrasser. Direct observations of ligand dynamics in hemoglobin by subpicosecond infrared-spectroscopy. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 86:8387–8391, 1989.
- [28] A. Tokmakoff and M.D. Fayer. Infrared photon-echo experiments-exploring vibrational dynamics in liquids and glasses. *Acc. Chem. Res.*, 28:437–445, 1995.
- [29] P. Hamm, S.M. Ohline, and W. Zinth. Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 106:519–529, 1997.
- [30] P. Hamm, M. Lim, and R.M. Hochstrasser. Non-Markovian dynamics of the vibrations of ions in water from femtosecond infrared three-pulse photon echoes. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5326–5329, 1998.

- [31] O. Golonzka, M. Khalil, N. Demirdöven, and A. Tokmakoff. Vibrational anharmonicities revealed by coherent two-dimensional infrared spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2154–2157, 2001.
- [32] M.F. Kropman, H.K. Nienhuys, and H.J. Bakker. Real-time measurement of the orientational dynamics of aqueous solvation shells in bulk liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, 88:077601, 2002.
- [33] D.J. Maas, D.I. Duncan, R.B. Vrijen, W.J. van der Zande, and L.D. Noordam. Vibrational ladder climbing in NO by (sub)picosecond frequency-chirped infrared laser pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 290:75–80, 1998.
- [34] S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, and P.B. Corkum. Efficient molecular dissociation by a chirped ultrashort infrared laser pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2355–2358, 1990.
- [35] J.S. Melinger, D. McMorro, and W.S. Warren. Selective excitation of vibrational overtones in an anharmonic ladder with frequency- and amplitude modulated laser pulses. *Phys. Rev. A*, 51:3366–3369, 1995.
- [36] B. Just, J. Manz, and I. Trisca. Chirping ultrashort infrared laser pulses with analytical shapes for selective vibrational excitations. *Chem. Phys. Lett.*, 193:423–428, 1992.
- [37] T. Witte, C. Bucher, F. Remacle, D. Proch, K.L. Kompa, and R.D. Levine. IR-UV double-resonance photodissociation of nitric acid viewed as molecular information processing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40:2512–2514, 2001.
- [38] L. Windhorn, T. Witte, J. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K.L. Kompa, and W. Fuß. Molecular dissociation by mid-IR femtosecond pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 357:85–90, 2002.
- [39] L. Windhorn, J.S. Yeston, T. Witte, W. Fuß, M. Motzkus, D. Proch, C.B. Moore, and K.L. Kompa. Getting ahead of IVR: A demonstration of mid-infrared induced molecular dissociation on a sub-statistical time scale. *eingereicht bei J. Chem. Phys.*, 2003.
- [40] T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K.L. Kompa. Controlling molecular ground-state dissociation by optimizing vibrational ladder climbing. *J. Chem. Phys.*, 118:2021–2024, 2003.
- [41] T. Witte, D. Zeidler, D. Proch, K.L. Kompa, and M. Motzkus. Programmable amplitude and phase modulated laser pulses in the mid-infrared. *Opt. Lett.*, 27:131–133, 2002.
- [42] T. Witte, K.L. Kompa, and M. Motzkus. Femtosecond pulse shaping in the mid-infrared by difference-frequency mixing. *Appl. Phys. B*, im Druck, 2003.
- [43] H. Haken and H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, 1992.
- [44] J.I. Steinfeld. *Molecules and Radiation*. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1989.
- [45] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, and W.L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, New Jersey, 1989.
- [46] A.D. Bandrauk. *Molecules in Laser Fields*. Marcel Dekker Inc., New York, 1993.

- [47] J. Manz and L. Wöste. *Femtosecond Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, 1995.
- [48] A. Douhal and J. Santamaria (Editors). *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast dynamics in molecular science*. World Scientific, New York, 2002.
- [49] R.D. Miller, M. Murnane, N.F. Scherer, and A.M. Weiner. *Ultrafast Phenomena XIII*. Springer, Berlin, 2003.
- [50] P.W. Atkins and R.S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York, 3rd edition, 1997.
- [51] E.B. Wilson, J. Decius, and P. Cross. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill, London, 1955.
- [52] C. Cohen-Tannoudji. *Quantum Mechanics*, volume 1+2. John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [53] D.J. Nesbitt and R.W. Field. Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular energy redistribution. *J. Phys. Chem.*, 100:12735–12756, 1996.
- [54] K.K. Lehman and G. Scholes. Intramolecular dynamics from eigenstate-resolved infrared spectra. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 45:241–274, 1994.
- [55] P.M. Felker and A.H. Zewail. Direct observation of nonchaotic multilevel vibrational energy flow in isolated polyatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 53:501–504, 1984.
- [56] H. Eyring and M. Polanyi. Über einfache Gasreaktionen. *Z. physik. Chem., Abt. B*, 12:279–311, 1931.
- [57] Y.Y. Bai and G.A. Segal. Electronic potential energy surfaces of nitric acid. *J. Chem. Phys.*, 92:7479–7483, 1990.
- [58] F. Assenmacher, M. Gutmann, F. Noack, V. Stert, and W. Radloff. Femtosecond photodissociation dynamics of HNO_3 after excitation of the S_3 -state at 200 nm. *Appl. Phys. B*, 71:385–390, 2000.
- [59] P.F. Zittel and D.D. Little. Photodissociation of vibrationally excited hydrogen bromide. *J. Chem. Phys.*, 71:713–722, 1979.
- [60] P.F. Zittel and D.D. Little. Photodissociation of vibrationally excited ozone. *J. Chem. Phys.*, 72:5900–5905, 1980.
- [61] P.F. Zittel and D.D. Little. Photodissociation of vibrationally excited CH_3Br . *Chem. Phys.*, 63:227–236, 1981.
- [62] A. Sinha, R.L. Vander, and F.F. Crim. The vibrationally mediated photodissociation dynamics of nitric acid. *J. Chem. Phys.*, 91:2929–2938, 1989.
- [63] D. Bingemann, M. P. Gorman, A.M. King, and F.F. Crim. Time-resolved vibrationally mediated photodissociation of HNO_3 : Watching vibrational energy flow. *J. Chem. Phys.*, 107:661–664, 1997.
- [64] M. Oppel. Quantenchemische und quantendynamische Rechnungen zur Schwingungsanregung und Photodissoziation von HNO_3 durch ultrakurze Laserpulse. *Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (Fachbereich Chemie)*, 1998.
- [65] A.A. Stern and J.T. Mullhaupt. The physicochemical properties of pure nitric acid. *Chem. Rev.*, 60:185–207, 1960.
- [66] F. Melen and M. Herman. Vibrational bands of $\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$ molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21:875, 1992.
- [67] D.J. Maas, D.I. Duncan, A.F.G. van der Meer, W.J. van der Zande, and L.D. Noordam. Vibrational ladder climbing in NO by ultrashort infrared laser pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 270:45–49, 1997.
- [68] S.M. Arrivo, T.P. Dougherty, W.T. Grubbs, and E.J. Heilweil. Ultrafast infrared spectroscopy of vibrational CO-stretch up-pumping and relaxation dynamics of $\text{W}(\text{CO})_6$. *Chem. Phys. Lett.*, 235:247–254, 1995.
- [69] M. Klessinger and J. Michl. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH Publishers, New York, 1995.
- [70] K.E. Lewis, D.M. Golden, and G.P. Smith. Organometallic bond dissociation energies: laser pyrolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and $\text{W}(\text{CO})_6$. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:3905–3912, 1984.
- [71] B.E.A. Saleh and M.C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [72] L.H. Jones, R.S. McDowell, and M. Goldblatt. Force constants of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten from the vibrational spectra of isotopic species. *Inorganic Chemistry*, 8:2349–2363, 1969.
- [73] C. D'Ambrosio, W. Fuß, K.L. Kompa, and W.E. Schmid. Multiphoton dissociation in a focused Gaussian beam. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5:1540–1544, 1988.
- [74] W. Fuß. Rate equations approach to the infrared collisionless multiphoton excitation. *Chem. Phys.*, 36:135–144, 1979.
- [75] A.J. Grimley and J.C. Stephenson. Evidence for sequential reactions in the CO_2 laser induced multiphoton dissociation of acetic anhydride and acetic acid. *J. Chem. Phys.*, 74:447–452, 1981.
- [76] J.S.J. Chou, T.E. Adams, and E.R. Grant. Evidence for the primary decomposition of propylene oxide to singlet methylene. *J. Chem. Phys.*, 77:1886–1890, 1982.
- [77] R.A. Kaindl, D.C. Smith, M. Joschko, M.P. Hasselbeck, M. Woerner, and T. Elsaesser. Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88-Mhz repetition rate. *Opt. Lett.*, 23:861–863, 1998.
- [78] A. Papakondylis and A. Mavridis. A theoretical investigation of the structure and bonding of diazomethane, CH_2H_2 . *J. Phys. Chem. A*, 103:1255–1259, 1999.
- [79] D.W. Setser and B.S. Rabinovitch. Singlet methylene from thermal decomposition of diazomethane. *Can. J. Chem.*, 40:1962, 1962.

- [80] C.B. Moore and G.C. Pimentel. Solid infrared spectra, assignment, and vibrational potential function of diazomethane. *J. Chem. Phys.*, 40:342–355, 1964.
- [81] L. Allen and J.H. Eberly. *Optical Resonance and Two-Level Atoms*. Dover Publications, New York, 1987.
- [82] G.M.H. Knippels, A.F.G. van der Meer, R.F.X.A.M. Mols, P.W. van Amersfort, R.B. Vrijen, D.J. Maas, and L.D. Noordam. Generation of frequency-chirped pulses in the far-infrared by means of a sub-picosecond free-electron laser and an external pulse shaper. *Opt. Comm.*, 118:546–550, 1995.
- [83] J.C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, New York, 1996.
- [84] N. Demirdöven, M. Khalil, O. Golonzka, and A. Tokmakoff. Dispersion compensation with optical materials for compression of intense sub-100-fs mid-infrared pulses. *Opt. Lett.*, 27:433–435, 2002.
- [85] W. Wolfe and G.J. Zissis. *The Infrared Handbook*. Environmental Research Institute of Michigan, 3rd ed. edition, 1989.
- [86] V.D. Kleiman, S.M. Arrivo, J.S. Melinger, and E.J. Heilweil. Controlling condensed-phase vibrational excitation with tailored infrared pulses. *Chem. Phys.*, 233:207–216, 1998.
- [87] G.L. Lamb. Analytical description of ultrashort optical pulse propagation in a resonant medium. *Rev. Mod. Phys.*, 43:99–124, 1971.
- [88] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, New York, 1992.
- [89] M.M.T. Loy. Observation of population inversion by optical adiabatic rapid passage. *Phys. Rev. Lett.*, 32:814–817, 1974.
- [90] C. Liedenbaum, S. Stolte, and J. Reuss. Inversion produced and reversed by adiabatic passage. *Phys. Rep.*, 178:1–24, 1989.
- [91] J.S. Melinger, A. Hariharan, S.R. Gandhi, and W.S. Warren. Adiabatic population inversion in I₂ vapor with picosecond laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 95:2210–2213, 1991.
- [92] J.S. Melinger, S.R. Ghandhi, A. Hariharan, D. Goswami, and W.S. Warren. Adiabatic population transfer with frequency-swept laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 101:6439–6454, 1994.
- [93] R.P. Feynman, F.L. Vernon, and R.W. Hellwarth. Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems. *J. Appl. Phys.*, 28:49, 1957.
- [94] F.H.M. Faisal, R. Wallenstein, and H. Zacharias. Three-photon excitation of Xenon and Carbon Monoxide. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1138–1141, 1977.
- [95] Y. Zhao and O. Kühn. Selective infrared laser pulse control of H and CO branching in the ground-state photodissociation of HCoCO₄. *Chem. Phys. Lett.*, 302:7–14, 1999.
- [96] J. Botina, H. Rabitz, and N. Rahman. A simplified approach to optimally controlled quantum dynamics. *J. Chem. Phys.*, 104:4031–4040, 1996.

- [97] M.V. Korolkov, J. Manz, G.K. Paramonov, and S.A. Rice. Theory of laser control of vibrational transitions and chemical reactions by ultrashort infrared laser pulses. *XXth Solvay Conference on Chemistry: Advances in Chemical Physics*, 101:327–343, 1997.
- [98] A.M. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Rev. Sci. Instrum.*, 71:1929–1960, 2000.
- [99] J.X. Tull, M.A. Dugen, and W.S. Warren. High-resolution, ultrafast laser pulse shaping and its applications. *Adv. Magn. Res. Opt. Reson.*, 20:1–65, 1997.
- [100] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, and G. Vdovin. Pulse compression by use of deformable mirrors. *Opt. Lett.*, 24:493–495, 1999.
- [101] R. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A.M. Weiner, and M. Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:2086–2094, 2000.
- [102] E.B. Treacy. Optical pulse compression with diffraction gratings. *IEEE J. Quantum Electron.*, 5:454–458, 1969.
- [103] F. Eickemeyer, R.A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, and A.M. Weiner. Controlled shaping of ultrafast electric field transients in the mid-infrared spectral range. *Opt. Lett.*, 25:1472–1474, 2000.
- [104] M. Hacker, T. Feurer, R. Sauerbrey, T. Lucza, and G. Szabo. Programmable femtosecond laser pulses in the ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18:866–871, 2001.
- [105] M.M. Wefers and K.A. Nelson. Generation of high fidelity programmable ultrafast optical waveforms. *Opt. Lett.*, 20:1047–1049, 1995.
- [106] M.M. Wefers and K.A. Nelson. Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12:1343–1362, 1995.
- [107] M. Wefers and K. Nelson. Space-time profiles of shaped ultrafast optical waveforms. *IEEE J. Quant. Electr.*, 32:161–172, 1996.
- [108] W. Lauterborn, T. Kurz, and M. Wiesenfeld. *Coherent Optics: Fundamentals and Applications*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [109] M. Groenewolt. Aufbau eines Pulsshapers zur kohärenten Kontrolle von Molekülen. *Diplomarbeit, LMU München (Fachbereich Chemie) und MPI f. Quantenoptik*, 2002.
- [110] D. Zeidler. Coherent control of molecular dynamics with shaped femtosecond pulses. *Doktorarbeit, LMU München (Fachbereich Physik) und MPI f. Quantenoptik*, 2002.
- [111] D. Zeidler, S. Frey, K.L. Kompa, and M. Motzkus. Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. *Phys. Rev. A*, 64:023420, 2001.
- [112] T. Hornung. Amplituden- und Phasenmodulation von ultrakurzen Lichtpulsen mit einer Flüssigkristallmaske. *Diplomarbeit, LMU München (Fachbereich Physik) und MPI f. Quantenoptik*, 1999.

- [113] A.M. Weiner and D.E. Leard. Generation of terahertz-rate trains of femtosecond pulses by phase-only filtering. *Opt. Lett.*, 15:51–53, 1990.
- [114] D. Zeidler, T. Witte, D. Proch, and M. Motzkus. Optical parametric amplification of a shaped white-light continuum. *Opt. Lett.*, 26:1921–1923, 2001.
- [115] T. Elsaesser, A. Seilmeier, W. Kaiser, P. Koidl, and G. Brandt. Generation of tunable picosecond pulses in the medium infrared using AgGaS₂ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 44:355–359, 1984.
- [116] P. Hamm, R.A. Kaindl, and J. Stenger. Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources. *Opt. Lett.*, 25:1798–1800, 2000.
- [117] V.D. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, and D.N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, volume 64 of *Ser. Opt. Sciences*. Springer, Berlin, 1997.
- [118] R. Trebino, K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, J.N. Sweetser, M.A. Krumbuegel, and B.A. Richman. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Rev. Sci. Instrum.*, 68:3277–3295, 1997.
- [119] R. Trebino. *Frequency-Resolved-Optical-Gating: The Measurement of Ultrashort Light Pulses*. Kluwer Academic, New York, 2002.
- [120] B.A. Richman, M.A. Krumbuegel, and R. Trebino. Temporal characterization of mid-IR free-electron-laser pulses by frequency-resolved optical gating. *Opt. Lett.*, 22:721–723, 1997.
- [121] Q. Wu and X.C. Zhang. Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 71:1285–1286, 1997.
- [122] D.T. Reid, P. Loza-Alvarez, C.T.A. Brown, T. Beddard, and W. Sibbett. Amplitude and phase measurement of mid-infrared femtosecond pulses by using cross-correlation frequency-resolved optical gating. *Opt. Lett.*, 25:1478–1480, 2000.
- [123] B. Schmidt, G. Stobrawa, M. Hacker, and T. Feurer. Lab2 femtosecond simulation package. *Institute for Optics and Quantumelectronics, Universität Jena*, 2000.
- [124] A.V. Smith. *SNLO Nonlinear Optics Code*, volume 87185-1435. Sandia National Laboratories, Albuquerque, N.M., 1999.
- [125] G. Veitas, R. Danielius, and E. Schreiber. Efficient generation of $< 3 \text{ cm}^{-1}$ bandwidth mid-IR pulses by difference-frequency mixing of chirped pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 19:1411–1418, 2002.
- [126] F. Eickemeyer, M. Woerner, A.M. Weiner, R. Hey, and T. Elsaesser. Coherent nonlinear propagation of ultrafast electric field transients through intersubband resonances. *Appl. Phys. Lett.*, 2:165–167, 2001.
- [127] M. Oppel. Personal communication. 2001.
- [128] F. Biau. Nitric acid vapour absorption cross-section spectrum and its photodissociation in the stratosphere. *J. Photochem.*, 2:139–149, 1973.

- [129] R. Kosloff. Time-dependent quantum mechanical methods for molecular dynamics. *J. Phys. Chem.*, 92:2087–2100, 1988.
- [130] A. Hofmann. Ultraschnelle molekulare Quantendynamik durch konische Durchschneidungen. *Doktorarbeit, LMU München (Fachbereich Physik) und MPI f. Quantenoptik (MPQ-Report 266)*, 2001.
- [131] T. Hornung. Optimal control with ultrashort laser pulses: Theory and experiment. *Doktorarbeit, LMU München (Fachbereich Physik) und MPI f. Quantenoptik (MPQ-Report 275)*, 2002.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. K.L. Kompa danke ich für die große Unterstützung und das stetige Interesse an den Fortschritten der Experimente, und natürlich für die sehr guten Forschungsmöglichkeiten.

Herrn Prof. J. Feldmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank richtet sich an Marcus Motzkus und Detlev Proch, die über die gesamte Zeit in zahlreichen Diskussionen konzeptionell und fachlich unermüdlich mit Rat und Tat zur Seite standen und damit diese Arbeit wesentlich vorangebracht haben.

Bei Dirk Zeidler und Christoph Gebhardt bedanke ich mich für die sehr konstruktive Zusammenarbeit und für ihre jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft. Beiden verdanke ich darüber hinaus viele fröhliche Stunden auch außerhalb des beruflichen Bereichs.

Für die erfolgreiche Zusammenarbeit und für die Kooperation im täglichen Laboralltag bedanke ich mich bei Lars Windhorn, Thomas Hornung, Jake Yeston, Wendel Wohlleben, Matthijs Groenewolt und Tiago Buckup. Werner Fuß und Regina de Vivie-Riedle danke ich für die vielen Hinweise im Bereich der physikalischen Chemie.

In technischen Dingen war die Hilfe von Karl Bauer und seinen Kollegen unverzichtbar. Vielen Dank dafür! Ebenso danke ich der Werkstatt, dem Einkauf, und der Verwaltung für ihre Hilfe.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich auch sonst in jeder Hinsicht unterstützt haben.

