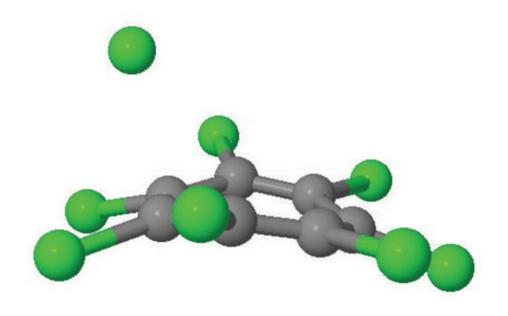
# Modell zur Beschreibung optischer Anisotropie sowie Ultrakurzzeitspektroskopie an Porphyrinen und perchloriertem Cycloheptatrien



Cuvillier Verlag Göttingen

# Modell zur Beschreibung optischer Anisotropie sowie Ultrakurzzeitspektroskopie an Porphyrinen und perchloriertem Cycloheptatrien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

#### DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der Universität Karlsruhe (TH) vorgelegte

DISSERTATION

von

Oliver Schalk

aus Marburg (Lahn)

Dekan : Prof. Dr. S. Bräse Referent : Prof. Dr. H. Hippler

Korreferent : Prof. Dr. M. M. Kappes Tag der mündlichen Prüfung : 14.12.2007

#### Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <a href="http://dnb.ddb.de">http://dnb.ddb.de</a> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008 Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-518-7

#### © CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Praeterea quoniam nequeunt sine luce colores esse neque in lucem existunt primordia rerum, scire licet quam sint nullo velata colore; qualis enim caecis poterit color esse tenebris? lumine quin ipso mutatur propterea quod

recta aut obliqua percussus luce refulget; pluma columbarum quo pacto in sole videtur, quae sita cervices circum collumque coronat; namque alias fit uti claro sit rubra pyropo, inter dum quodam sensu fit uti videatur

inter caeruleum viridis miscere zmaragdos. caudaque pavonis, larga cum luce repleta est, consimili mutat ratione obversa colores; qui quoniam quodam gignuntur luminis ictu, scire licet, sine eo fieri non posse putandum est.

De Rerum Natura, Titus Lucretius Carus, c.a. 95-55 v. Chr.

# Inhaltsverzeichnis

1	Zus	ammei	nfassung	1
2	Ein	leitung	; ;	3
3	Exp	erimei	ateller Aufbau	7
	3.1	Aufba	u der Lasersysteme	7
		3.1.1	Das Femtopower-System	7
		3.1.2	CPA 2210	8
	3.2	Freque	enzkonversionen	9
		3.2.1	Erzeugung höherer Harmonischer	9
		3.2.2	Nichtkollinear optisch parametrischer Verstärker	9
	3.3	Aufba	u der Experimente	10
		3.3.1	Anregungs-Abfrage-Experimente	10
		3.3.2	Photolyse-Experimente	12
4	Ani	$\mathbf{sotrop}$	ie 1	15
	4.1	Einfüh	rung	15
	4.2	Anfan	gsanisotropie	17
		4.2.1	Grundlagen des Modells	17
		4.2.2	Die Perrin-Gleichung	18
		4.2.3	Mehrfachprozesse	21
		4.2.4	Anfangsanisotropie im entarteten Fall	21
	4.3	Rotati	onsdiffusion	24
		4.3.1	Brownsche Rotationsdiffusion	24
		4.3.2	Grundlagen des Stufenmodells	27
		4.3.3	Vergleich von Anisotropie und Orientierungskorrelation	30
		4.3.4	Multiphotonen-Experimente	32
		4.3.5	Monte-Carlo-Simulationen	34
		4.3.6	Erweiterung auf nichtsphärische Moleküle	38
		4.3.7	Vergleich mit der Literatur	41
	4.4	Anisot	ropie entarteter Systeme	42
		4.4.1	Anpassung an bisherige Modelle	43
		119	Vorstellung eines neuen Modells	16

		4.4.3	Diskussion der Ergebnisse	. 49		
	4.5	Anisot	ropie quasi-entarteter Systeme	. 51		
5	Ultı	raschne	elle Anregung von $\mathrm{CHTCl}_8$	57		
	5.1	Einfüh	nrung	. 57		
	5.2	Durch	führung der Experimente	. 59		
	5.3	Ergebi	nisse und Diskussion	. 60		
		5.3.1	Statische Messungen	. 60		
		5.3.2	Anregungs-Abfrage-Experimente	. 60		
		5.3.3	Quantenchemische Rechnungen	. 64		
		5.3.4	Anisotropie-Experimente	. 68		
		5.3.5	Diskussion der fs-Experimente	. 70		
		5.3.6	Photolyse-Experimente	. 72		
6	Det	ektion	dunkler Zustände von Porphyrinen	77		
	6.1	Einfüh	nrung	. 77		
	6.2	Theore	etische und experimentelle Grundlagen	. 79		
		6.2.1	Modelle zur Beschreibung der Absorptionsspektren von Porphyrinen	. 79		
		6.2.2	Quantenchemische Berechnungen	. 80		
		6.2.3	Nano- und Femtosekunden-Experimente	. 81		
		6.2.4	Synthese der Porphyrine	. 82		
		6.2.5	Durchführung der Experimente	. 83		
	6.3	Ergebi	nisse	. 84		
		6.3.1	UV-Vis- und Fluoreszenzspektren	. 84		
		6.3.2	Anregungs-Abfrage-Experimente und Messungen der transienten An-			
			isotropie	. 85		
	6.4	Diskus	ssion	. 91		
		6.4.1	Tetratolylporphyrin	. 91		
		6.4.2	Zink (II) Tetratolylporphyrin	. 96		
		6.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	. 98		
7	Aus	blick		101		
	7.1	Theore	etische Beschreibung der Anisotropie	. 101		
	7.2	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	7.3	Porph	yrine	. 102		
$\mathbf{A}$	Defi		en und Beweise zu Kap. 4	103		
	A.1	_	ung verschiedener Zustände			
	A.2	2 Zerlegung der Anregung in Legendre-Polynome				
	A.3	Beweis	s der Äquivalenz von $[n+m]$ - und $[m+n]$ -Experimenten	. 105		
		A.3.1	Rotation	. 105		
		A.3.2	Langzeitanisotropie im Fall entarteter angeregter Zustände	. 106		

	A.4	Anisotropie im Fall zweifach entarteter Zustände			
	A.5	Beweis von Gl. (4.34)			
	A.6	Die Po	blynome $\mathbf{Q_i}$	. 107	
		A.6.1 Grundlegende Beziehungen		. 107	
		A.6.2	Ableitung von Gl. (4.45) mit Hilfe der Gruppentheorie	. 108	
В	Anis	sotropi	ie entarteter Zustände	111	
	B.1	Dichte	matrixformalismus	. 111	
		B.1.1	Grundlegende Eigenschaften	. 111	
		B.1.2	Berechnung der Anisotropie im Dichtematrixformalismus	. 113	
	B.2	Das M	odell von Wynne und Hochstrasser	. 115	
	B.3	Anisot	ropie im Haken-Reineker-Strobl-Modell	. 116	
		B.3.1	Das Haken-Reineker-Strobl-Modell	. 116	
		B.3.2	Anwendung des HRS-Modells auf die Anisotropie zweifach entarteter		
			Systeme	. 119	
	B.4	Das M	Todell von Razi Naqvi und Dale	. 121	
$\mathbf{C}$	Syn	$_{ m thesen}$	und Spektroskopiedaten zu Kap. 5 und 6	123	
	C.1	Synthe	ese von perchloriertem Cycloheptatrien	. 123	
		C.1.1	$ Darstellung \ von \ 1,2,3,3,4,4,5,6,7-Nonachlorobicyclo[3,2,0] hept-2-en  . \\$	. 123	
		C.1.2	Darstellung von Perchlor[3,2,0]hepta-2,6-dien	. 123	
		C.1.3	Darstellung von Perchlorcycloheptatrien	. 124	
	C.2				
	C.3				
	C.4	4 Analyse der Messdaten			
	C.5	Model	l zur Interpretation der Zeitkonstanten	. 126	
	C.6	Photol	yse-Experimente von Porphyrinen	. 127	
		C.6.1	Tetratolylporphyrin	. 128	
		C.6.2	Zink (II) Tetratolylporphyrin	. 128	

## Kapitel 1

# Zusammenfassung

Die Relaxationsdynamik photoangeregter Moleküle wirft auch nach Jahrzehnten intensiver Forschung noch immer ungelöste Fragen auf. Einige dieser Fragen, wie etwa die Rotationsdiffusion, das Dephasieren entarteter angeregter Zustände oder die Beschreibung von Systemen mit quasientarteten angeregten Zuständen können mit Messungen der optischen Anisotropie in der Ultrakurzzeitspektroskopie untersucht werden. Zur Beschreibung dieser Experimente wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals ein Ansatz entwickelt, von dem aus sämtliche angesprochenen Aspekte beschrieben werden können. Rotationsdiffusion wurde mit einem Stufenmodell behandelt, das für verschiedene Molekülgeometrien zwischen den Grenzen freier Rotation und hoher Viskosität interpolieren kann. Wie gezeigt, besitzen die Anisotropie und die Korrelationsfunktion im Fall der freien Rotation verschiedene Abklingverhalten und Langzeitgrenzwerte. Das Verhalten im Medium konnte mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen durch Variation des Energietransfers und der Winkelkorrelation bei Stoßprozessen beschrieben werden. Eine Erweiterung auf Multiphotonen-Experimente wurde gezeigt. Im Fall entarteter angeregter Zustände konnte die zeitliche Entwicklung der Anisotropie mit Hilfe des Ornstein-Uhlenbeck-Prozesses erklärt und ein Fehler in der bisherigen Behandlung lokalisiert werden. Die anomal hohe Anisotropie im Fall der Quasientartung wurde auf die Kopplung eines dunklen Zustands an den photolytisch angeregten Zustand in der Franck-Condon-Region zurückgeführt.

Ein Molekül, bei dem Quasientartung auftritt, ist Cycloheptatrien (CHT). Zum besseren Verständnis der Relaxationsdynamik dieses Moleküls wurde dessen perchlorierte Variante (CHTCl<sub>8</sub>) mittels ultraschneller, lösungsmittelabhängiger Anregungs-Abfrage-Spektroskopie, transienter Anisotropie, kontinuierlicher Photolyse sowie mit DFT-Rechnungen untersucht. Nach UV-Anregung in den 1A"-Zustand finden, analog zum CHT, zwei Konkurrenzreaktionen statt: Eine über zwei schnelle innere Konversionen ablaufende [1, 7]-Chlorwanderung sowie eine [4, 5]-Elektrozyklisierung zu Octachloro[3,2,0]-hepta-[2,6]-dien. Die erste Reaktion wurde durch Anregung mit einem Femtosekundenlaserpulses bei 263 nm untersucht. Anregungs-Abfrage-Experimente zeigten eine erste, lösungsmittelunabhängige Zeitkonstante von  $\tau_1^{\text{CHTCl}_8} = 140$  fs, die auf elektronischen Relaxation in den spektroskopisch dunklen 2A'-Zustand zurückzuführen ist. Eine zweite Zeitkonstante,

 $au_2^{\text{CHTCl}_8}$ , lag, abhängig von der Polarität des Mediums, zwischen 0,9 und 1,8 ps. Diese Abhängigkeit wurde mit mit einer [1,7]-Chlorwanderung während der inneren Konversion vom 2A' in den elektronischen Grundzustand erklärt, wobei das wandernde Chloratom teilweise negativ geladen war. Diese Ladungstrennung wurde mit DFT-Rechnungen bestätigt. Messungen der transienten Anisotropie zeigten nach Entfaltung einen Anfangswert von  $r_0 = 0,35$  und eine lösungsmittelunabhängige Zeitkonstante von  $au_1^a = 120$  fs, die mit Schwingungsbewegungen im angeregten Zustand erklärt werden konnte. Dabei fanden sich keine Hinweise auf eine Quasientartung. Nach kontinuierlicher UV-Bestrahlung von CHTCl<sub>8</sub> wurde Octachloro[3,2,0]-hepta-[2,6]-dien ebenfalls mit einer lösungmittelabhängigen Zeitkonstante aus dem dunklen 2A'-Zustand gebildet. Der Relaxationsmechanismus ist mit dem von CHT vergleichbar und stellt die erste fs-zeitaufgelöste Untersuchung einer Chlorwanderung in einer chemischen Reaktion dar.

Die Untersuchungen in CHTCl<sub>8</sub> verdeutlichen den entscheidenden Charakter, den dunkle Zustände auf den Verlauf photochemischer Reaktionen haben. Solche Zustände wurden auch für die Relaxationsdynamik von Porphyrinen nach Anregung in den S<sub>2</sub>-Zustand postuliert und im Rahmen dieser Arbeit erstmals direkt beobachtet. Dazu wurden 5,10,15,20-tetra-p-tolyl-21H,23H-porphyrin (TTP-H<sub>2</sub>) und Zink(II)5,10,15,20-tetra-p-tolyl-porphyrin (ZnTTP) mit Anregungs-Abfrage-Spektroskopie und transienter Anisotropie untersucht. Nach Anregung in die Q-Bande wurden NIR-Pulse zwischen 950 und 1350 nm verwendet, um die dunklen gerade-Zustände in der Nähe der Soret-Bande direkt anzuregen. Die Konstruktion transienter Spektren und Messungen der transienten Anisotropie lieferten die Anregungsenergie der untersten beiden dieser dunklen Zustände. Die experimentellen Ergebnisse lagen im Bereich der Voraussagen quantenchemischer Berechnungen.

#### Kapitel 2

# Einleitung

Eine der grundlegenden Fragen in der Naturwissenschaft lautet: Was passiert mit einem Molekül oder exakter, einem Ensemble an Molekülen in kondensierter Phase nach elektronischer Anregung? Welches sind die zugrundeliegenden Prozesse, die ein Molekül zurück in den Grundzustand führen? Und welche Effekte lassen sich dabei beobachten?

Eine grobe Übersicht über die verschiedenen Prozesse findet sich bereits 1935 bei A. Jabłoński. Wird ein Molekül photolytisch angeregt, behält es seine Kernkonfiguration in guter Näherung während des elektronischen Übergangs bei (Franck-Condon-Prinzip). Oft relaxiert das Molekül anschließend in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Niveaus\*  $(S_1)$ , von dem aus verschiedene Reaktionskanäle offen sind:

- (i) Rückkehr in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons (Fluoreszenz). Das Maximum des emittierten Lichts ist dabei gegenüber dem absorbierten Licht zu niedrigerer Energie verschoben (Stokes-Shift).<sup>6</sup>
- (ii) Rückkehr in den Grundzustand über eine innere Konversion. Dabei wird die elektronische Energie des Moleküls in Schwingungsenergie umverteilt.
- (iii) Intersystem crossing. Dabei gelangt das Molekül in einen Triplett-Zustand (oft  $T_1$ ), wonach die Rückkehr in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons erfolgt. Dieser Prozess ist meist deutlich langsamer als der in (i) beschriebene. Man spricht dabei in der Regel von Phosphoreszenz.
- (iv) Energietransfer (Anregungstransfer) auf andere Moleküle.<sup>7–9</sup>
- (v) Chemische Reaktionen.

Die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands hängt im wesentlichen von der Geschwindigkeit der inneren Konversion ab, da auch chemische Reaktionen, von wenigen Ausnahmen, wie etwa dem Protontransfer,<sup>10</sup> abgesehen, durch Rückkehr in den elektronischen Grundzustand ablaufen.

<sup>\*</sup>Lichtemission aus höheren Zuständen wird meistens nicht beobachtet (Kashas Regel),<sup>5</sup> da die innere Konversion aus höher angeregten Zuständen sehr schnell ist, oftmals im Bereich < 100 fs

Die wichtigste Rolle spielt dabei das Auftreten nicht-adiabatischer Effekte wie schwach vermiedene Kreuzungen oder konische Überschneidungen zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand. Die Existenz solcher Überschneidungen zweier Potentialenergiehyperflächen (PES) wurde erstmals von J. v. Neumann und E. Wigner postuliert<sup>11</sup> und schon bald als Ursache für eine schnelle Rückkehr des angeregten Moleküls in den Grundzustand akzeptiert. 12-14 Dabei ging man zunächst davon aus, dass sich die Potentialflächen berühren. 15 H. E. Zimmerman<sup>16</sup> und R. C. Dougherty<sup>17</sup> lieferten in diesem Rahmen eine Umformulierung der Woodward-Hoffmann Regeln, 18 die sie durch eine Berührung der PES auf einem symmetrieverbotenem Pfad der perizyklischen Reaktion interpretierten. Dadurch konnten sie die unterschiedlichen Reaktionspfade nach thermischer und photochemischer Anregung erklären. Später postulierte J. Michl die bis heute gängige Vorstellung einer konischen Überschneidung als "Trichter" und bemerkte, dass am Punkt der Überschneidung oftmals ein Biradikal vorliege. 19 Eine Berührung zweier Potentialflächen ist demnach äußerst selten, meist handelt es sich in diesem Fall um mehr oder weniger vermiedene Übergänge (z. B. Landau-Zener-Übergänge<sup>20–22</sup>), bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand der PES abnimmt.<sup>23,24</sup> Das Auftreten konischer Überschneidungen beschränkt sich dabei nicht auf die Anwesenheit von Symmetrien im Molekül<sup>25-27</sup> und kommt häufiger vor, als lange Zeit angenommen. Aktuelle Übersichten zum Stand der theoretischen Untersuchungen finden sich in Lit. 28 und 29. Ohne das Auftreten nicht-adiabatischer Effekte erhöht sich Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands merklich und die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzquantenausbeute nimmt zu.

Neben der Relaxationsdynamik, die oftmals durch die Populationsdynamik widergespiegelt wird, treten in Molekülen und Molekülensembles Kohärenzen auf, die durch die Nebendiagonalelemente einer Dichtematrix ausgedrückt werden können<sup>30</sup> (s. auch Kap. B.1). Kohärenzen entstehen in einem Molekül allgemein zwischen zwei Zuständen, wenn die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht. Neben der Anregung des Moleküls emittiert die Probe dann zusätzlich eine Polarisationswelle. Beide Effekte tragen zur Absorption des eingestrahlten Lichts bei und machen sich in der Form der Spektrallinien<sup>31–33</sup> und in zeitabhängigen Untersuchungen, wie beispielsweise Photon-Echo-Experimenten<sup>34,35</sup> oder Messungen der transienten Anisotropie,<sup>36–38</sup> bemerkbar. Der Zerfall der Kohärenzen wird durch Wechselwirkung mit dem Medium verursacht und als Dephasieren bezeichnet. Dephasieren ist dabei immer schneller als die Populationsrelaxation.<sup>30,39</sup>

Bei der Beschreibung der Relaxationsdynamik angeregter Moleküle gibt es nach wie vor ungelöste Fragen. Eine ist die Lokalisierung und Modellierung konischer Überschneidungen. Auf der theoretischen Seite ergibt sich das Problem, dass das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung die Rechnungen so aufwendig macht, dass mehratomige Moleküle nicht mit hinreichend guter Genauigkeit beschrieben werden können; auf der experimentellen Seite ist es bisher noch nicht gelungen, eine konische Überschneidung direkt zu beobachten. Oftmals sind die einzigen spektroskopischen Daten, die zur Verfügung stehen, die Lebensdauern der angeregten Zustände. 2005 wurden von Hippler et al. 40 Ultrakurzzeitmessungen der

transienten Anisotropie der [1,7]-Wasserstoffatomverschiebung von Cycloheptatrien (CHT) vorgestellt. Dabei fanden die Autoren anomal hohe Werte, die sie auf eine konische Überschneidung im Franck-Condon-Bereich zwischen einem optisch hellen und einem optisch dunklen Zustand und somit einem partiellen Mischen der beiden Zustände zurückführten. Diesen Effekt bezeichneten sie als "Quasientartung". Damit war es erstmals möglich, eine konische Überschneidung direkt im Experiment zu beobachten. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit beruht auf der theoretischen und experimentellen Weiterführung dieser Untersuchungen. In Kapitel 4 wird ein Modell zur Berechnung der Anisotropie vorgestellt. Da quasientartete Zustände ein System aus partiell entarteten Zuständen darstellen, muss ein Modell zur Beschreibung der Anisotropie in der Lage sein, die Grenzfälle der Nichtentartung und der Entartung angeregter Zustände zu beschreiben. Da kein bisher gängiges Modell beide Grenzfälle behandeln kann, wurde dazu ein neuer Ansatz entwickelt. Neben der Beschreibung der Quasientartung ist er in der Lage, weitere Probleme der Polarisationsdynamik zu behandeln. In Kap. 5 werden Messungen an perchloriertem CHT (CHTCl<sub>8</sub>) vorgestellt. Dieses System ist dem CHT ähnlich und zeigt lediglich aufgrund der höheren Masse des Chlors eine langsamere Dynamik. Daraus können Rückschlüsse auf das Verhalten von CHT gezogen werden.

Eine weitere Frage, die noch immer nicht abschließend beantwortet werden kann, ist die nach dem Einfluss spektroskopisch dunkler Zustände auf das Relaxationsverhalten angeregter Moleküle. So verdanken die Woodward-Hofmann-Regeln, wie bereits erwähnt, ihre Gültigkeit gerade diesen nicht direkt beobachtbaren Zuständen. Beispiele stellen die [1,7]sigmatropen, suprafacialen Atomverschiebungen in CHT und CHTCl<sub>8</sub> dar; aber auch Konkurrenzreaktionen, wie die [4,5]-Elektrozyklisierung im Fall von CHT, laufen beim Übergang vom dunklen in den elektronischen Grundzustand ab. Damit bestimmt die Topologie der entsprechenden Potentialfläche die Produktausbeuten der Photoreaktion. Auch viele Relaxationsprozesse, die ohne chemische Reaktion ablaufen, lassen sich ohne die Existenz dunkler Zustände nicht erklären. Ein wichtiges Beispiel stellen Porphyrine dar. Nach Anregung in den S<sub>2</sub>-Zustand wird eine Relaxation über einen oder mehrere dunkle Zustände postuliert, die das Molekül entweder in den  $S_1$ -Zustand oder direkt in den schwingungsangeregten Grundzustand bringt. 41-43 Allerdings ist weder die exakte Lage dieser Zustände bekannt noch deren Existenz experimentell gesichert. Deshalb werden in Kap. 6 Experimente vorgestellt, in denen diese Zustände durch zeitaufgelöste VIS-Anregungs-NIR-Abfragespektroskopie direkt angeregt und durch Rekonstruktion transienter Spektren lokalisiert werden konnten.

## Kapitel 3

# Experimenteller Aufbau

Die hier vorgestellten Experimente wurden mit zwei verschiedenen Lasersystemen durchgeführt, (i) einem Kerr-Linsen modengekoppelten Laser, der durch ein Multipasssystem verstärkt wurde und (ii) einem Erbium dotierten Faserlaser ( $\operatorname{SErF}^{TM}$ ) mit regenerativem Verstärker. Beide Systeme sind auf passiv schwingungsgedämpften Tischen ("Honeycomb", Fa. Melles Griot bzw. Newport) aufgebaut. Im folgenden sollen sie zusammen mit dem Aufbau der Experimente vorgestellt werden. Das Kapitel ist wie folgt gegliedert: Abschnitt 3.1 liefert eine kurze Beschreibung der Funktionsweise der beiden Lasersysteme. Da es für Experimente von fundamentaler Bedeutung ist, die Wellenlänge der Laserpulse auf das zu messende System einstellen zu können, widmet sich Abschnitt 3.2 den in der Arbeit verwendeten Möglichkeiten der Frequenzkonversion. Der komplette Aufbau der Femtosekunden-Experimente und der übrigen durchgeführten Untersuchungen findet sich abschließend in Abschnitt 3.3

#### 3.1 Aufbau der Lasersysteme

Da die Erzeugung<sup>44–49</sup> und die Verstärkung<sup>49–51</sup> von Femtosekundenpulsen in der Literatur bereits ausführlich beschrieben wurden, soll in der Folge nur eine kurze Übersicht über die beiden verwendeten Lasersysteme gegeben werden. Eine detailliertere Beschreibung findet sich u.a. in Lit. 52.

#### 3.1.1 Das Femtopower-System

Das System Femtopower compact Pro der Fa. Femtolasers besteht aus einem Ti:Sa (Titan-Saphir)-Oszillator und einer Multipaßverstärkung, die mit einem Nd:YLF (Neodym: Yttrium-Lithium-Flourid)-Laser gepumpt wird. Zur Erzeugung der Femtosekundenpulse wird der Ti:Sa-Kristall, welcher als sogenanntes Kerr-Medium fungiert,<sup>49</sup> mit einem diodengepumpten Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser (Verdi, Fa. Coherent) angeregt. Als disperisive Elemente dienen phasenmodulierte Spiegel,<sup>53</sup> die in der Lage sind, die Dispersion zweiter und dritter Ordnung zu kompensieren. Der Oszillator erzeugt Pulse mit einer Länge von 10-11 fs (sech<sup>2</sup>-Form) bei einer Repetitionsrate von 77 MHz.<sup>48</sup> Die Einkopplung in den Multipassverstärker erfolgt über einen Faraday-Isolator (Fa. Gsänger), der Rückreflexe in den Oszillator verhindert.

Eine Pockels-Zelle (Fa. Lasermetrics) dient zur Pulsselektion. Beide Instrumente fungieren neben einem Glasblock durch ihre Dispersion gleichzeitig zur Pulsstreckung.

Der Verstärkerkristall, ebenfalls ein Ti:Sa-Kristall, wird durch den gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser mit einer Zentralwellenlänge von 527 nm angeregt. Die Ausgangsleistung dieses Lasers beträgt 9 W bei einer Pulslänge von 100 - 500 ns und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Der fs-Puls des Oszillators wird mit einer Linse in den Kristall fokussiert und insgesamt neun mal leicht versetzt hindurchgeführt. Ein Signal des Anregungspulses wird über einen Schmitt-Trigger an die Pockels-Zelle weitergeleitet, die daraufhin den Seed-Puls so polarisiert, dass er von einem anschließend im Strahlengang stehenden Glan-Taylor-Prisma entweder durchgelassen oder blockiert wird. Die Pockels-Zelle wird nach dem vierten Umlauf durch den Verstärkerkristall durchlaufen. Dieser Aufbau ermöglicht eine effektive Verstärkung der Ausgangspulse um einen Faktor von etwa 150.000.

Die anschließende Pulskompression wird mit einem System aus Prismen und phasenmodulierten Spiegeln erreicht und liefert Pulsdauern von etwa 30 fs (Gauß) bei einer maximalen Energie von 1 mJ/Puls und einer Zentralwellenlänge von 795 nm.

#### 3.1.2 CPA 2210

Der CPA 2210 der Fa. Clark-MXR besteht aus einem ringförmigen Faseroszillator zur Generierung der Femtosekundenpulse, die anschließend in einem regenerativen Verstärker verstärkt werden. Der Kern der Faser hat einen Durchmesser von 2,5  $\mu$ m. Als aktives Medium dient eine 1,13 m lange Standard-ZBLAN-Faser (ZBLAN: ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF), die mit  $\mathrm{Er^{3+}}$ -Ionen dotiert ist und eine positive Dispersion von  $(0, 100 \pm 0, 010)~\mathrm{ps^2/m}$  aufweist. Zur Dispersionskontrolle wird eine 3,37 m lange Standardfaser mit einer negativen Dispersion von -0,022 ps<sup>2</sup>/m verwendet. Der Unterschied des Brechungsindex zwischen Kern und Mantel beträgt 0,035. Ein polarisationssensitiver Isolator mit einem 5,3 mm langen YIG-Kristall (YIG: Yttrium-Eisengranat, Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) sorgt dafür, dass sich die Pulse nur in eine Richtung in der Ringfaser ausbreiten können; ein Satz Wellenplättchen stellt die Polarisation des propagierenden Lichts ein. Die dotierte Faser wird von einem MOPA ("masteroscillator/power amplifier") mit einer Wellenlänge von 982 nm und einer Ausgangsleistung von 0,9 W gepumpt, dessen Licht über einen WDM-Koppler ("wavelength division multiplex coupler") aus einer Flexcor-1060-Faser in den Resonator gelangt. Die Auskopplung geschieht mit einem 90/10-Faser-Koppler. Eine 169 cm lange Corning-SMF28-Faser dient anschließend zur Pulskompression. Die Zentralwellenlänge des ausgekoppelten Pulses liegt bei 1550 nm und wird in einem KTP-Kristall (KTP: Kaliumtitanylphosphat, KTiOPO<sub>4</sub>) auf 775 nm frequenzverdoppelt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Lit. 54 und 47.

Nach Streckung mit Reflexionsgittern wird der Seedpuls über zwei Glan-Taylor Polarisatoren in den regenerativen Verstärker<sup>49,55</sup> eingekoppelt. Der Verstärker ist ein Resonator mit einem von einem gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Ausgangsleistung 10,7 W) gepumpten Ti:Sa-Kristall als Verstärkungsmedium. Nach mehreren Umläufen wird die Polarisation des verstärkten Pulses durch eine Pockels-Zelle so gedreht, dass er durch