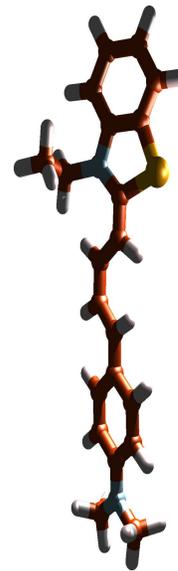
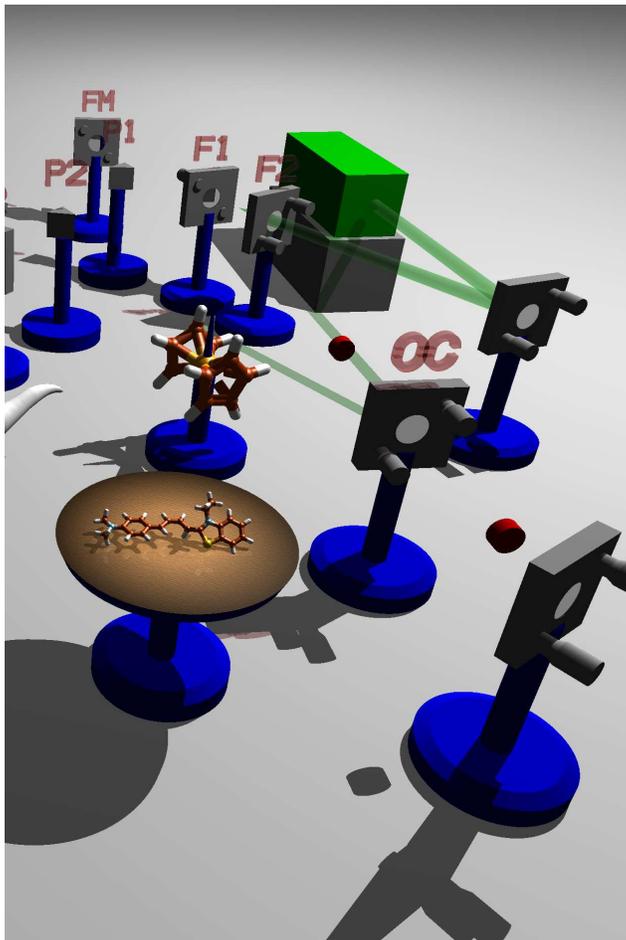


Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes Shift, Elektrontransfer und Wellenpaketbewegungen.



Dissertation an der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München

VORGELEGT VON

Erik Baigar

München, den 22. Mai 2003

Satz: Joe, Latex 2e, TeX V3.1415, dvips5.58f
Graphiken: Gnuplot3.7, Xfig3.2pl3c, xmgrV4 β
Auswertung: C, gcc2.7.2.1, Linux2.2, DigitalUnix, IRIX6.5.11
2. Januar 2004, Erik Baigar

Femtosekundenspektroskopie an
Farbstofflösungen:
Dynamischer Stokes Shift, Elektrontransfer und
Wellenpaketbewegungen.



Dissertation der Fakultät für Physik
an der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Erik Baigar

aus Marktoberdorf

22. Mai 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth
2. Gutachter: Prof. Dr. M.E. Michel-Beyerle

Prüfungskommission: Vorsitzender: Prof. Dr. T. Hänsch
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth
2. Berichterstatter: Prof. Dr. M.E. Michel-Beyerle
Prof. Dr. T. Gehren
1. Ersatzmitglied: Prof. Dr. P. Tavan
2. Ersatzmitglied: Prof. Dr. K. Karrai

Tag des Rigorosums: Keine besondere Vorliebe,
jeder Wochentag ist recht,
am besten Nachmittags,
Dekanat, Schellingstraße.

Kurzfassung

Die Femtosekundenspektroskopie ist ein modernes Werkzeug zur Untersuchung einer Vielzahl von sehr schnellen Prozessen in Physik, Chemie und Biologie. Die rasanten Fortschritte auf der apparativen Seite ermöglichen die Gewinnung neuer Informationen und diese liefern einen wesentlichen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der ablaufenden Vorgänge.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues *Femtosekundenspektrometer* mit höchster Zeitauflösung für den sichtbaren Spektralbereich aufgebaut. Dabei wurde durch den konsequenten Einsatz modernster Festkörperlasertechnologie eine Dauer der Lichtimpulse von bis zu 7 fs herab erreicht. Eine umfassende Impulscharakterisierung ermöglichte eine exakte Nullpunktsbestimmung und eine Zeitaufösung von unter 15 fs im Experiment. Durch die Rauscharmt konnte bei induzierten Transmissionsänderungen von unter 4 % äußerst hochfrequente Wellenpaketdynamik mit bis zu $1650 \frac{1}{\text{cm}}$ und Signalamplituden $< 0.2\%$ quantitativ erfaßt werden. Die verwendete Vielkanaldetektion und die durchstimmbaren, bis zu 200 nm spektral breiten Impulse, erlaubten die simultane Erfassung eines großen Teils des interessierenden Wellenlängenbereiches.

Mit dem neuen Femtosekundenspektrometer konnten verschiedene aktuelle Aspekte der Molekülphysik an Modellsystemen untersucht werden:

Der Prozeß der *Solvatation* wurde bei zeitaufgelösten Untersuchungen zum *dynamischen Stokes-Shift* an den Farbstoffen Styryl7 und Styryl8 beleuchtet. Die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, daß sowohl eine schnelle Komponente aus intramolekularem Kühlen in unter 1 ps, als auch eine langsame Solvatation mit einer Zeitkonstante im Bereich von 1 ps bis 5 ps zum Stokes-Shift beitragen. Eine in der Literatur diskutierte Isomerisierung der Farbstoffmoleküle als Ursache des dynamischen Stokes-Shifts konnte aufgrund der Meßergebnisse verworfen werden.

Als wichtige Klasse von Reaktionen wurden *Elektrontransferreaktionen* auf der sub-Pikosekundenzeitskala untersucht. An den Molekülen DMAO und JULO wurde der Einfluß von intramolekularen Freiheitsgraden in Form von unterschiedlich „flexiblen“ funktionellen Gruppen auf den Elektrontransfer beleuchtet. Ein Vergleich der Meßdaten mit Messungen aus der Literatur an ähnlichen aber kleineren Molekülen zeigte, daß die Freiheitsgrade keine signifikante Rolle beim Elektrontransfer spielen: Weder beim Hintransfer auf der 300 fs-Zeitskala noch beim 10 ps-Rücktransfer konnte ein Einfluß nachgewiesen werden.

Mit der höchstmöglichen Zeitaufösung wurde ein neues, einzigartiges *verbrücktes Elektrontransfersystem* mit definiertem Donor-zu-Akzeptor-Verhältnis studiert. Dabei konnte erstmals gezeigt werden, daß nicht nur bei Donor- oder Akzeptorüberschuß ein Elektrontransfer auf der < 100 fs-Zeitskala möglich ist, sondern auch im vorliegenden definierten Fall. Neben dem Elektrontransfer wurden an diesem System auch die kohärenten, durch den 7 fs kurzen Anregungs-Lichtimpuls initiierten, *Molekülschwingungen* mit Frequenzen im Bereich von $500 \frac{1}{\text{cm}}$ bis $1643 \frac{1}{\text{cm}}$ betrachtet. Durch klassische (Fit) wie auch neuartige Methoden der Auswertung (Sliding-Window-Fouriertransformation) in Kombination mit Resonanzramanmessungen und Modellrechnungen konnte ein Verständnis für die physikalischen Mechanismen gewonnen werden, die diese Molekülschwingungen im Transmissions-Abtastexperiment sichtbar werden lassen. Erstmals wurde in dieser Arbeit zudem gezeigt, daß transiente Brechzahländerungen in der Probe die in zeitaufgelösten Absorptionsmessungen erhaltenen Signale wesentlich beeinflussen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das Lasersystem	7
2.1	Impulsdiagnose ultrakurzer Laserpulse	8
2.1.1	Kurze Lichtimpulse	8
2.1.2	Interferometrische Autokorrelation	10
2.1.3	Hintergrundfreie Autokorrelation	13
2.1.4	Frequency Resolved Optical Gating (FROG)	14
2.1.5	Kreuzkorrelations-FROG	15
2.2	Der Titan:Saphir-Laser	16
2.3	Regenerative Verstärkung von Impulsen	21
2.3.1	Expander/Kompressor - Verlängerung der Impulse	22
2.3.2	Der Verstärker	24
2.3.3	Charakterisierung des Verstärkers	30
2.3.4	Ausblick, Stand der Technik	31
2.4	Strahllagestabilisierung	32
2.5	Wellenlängenkonversion - Parametrik	33
2.6	Impulskompression - Faser-Gitter-Prismenkompressor	39
2.6.1	Superkontinuum in Fasern	40
2.6.2	Faser-Gitter-Prismenkompressor: Aufbau und Justierung	41
2.7	Der Meßplatz	44
2.7.1	Aufbau	44
2.7.2	Spektrale Interferenz	49
3	Resonanzramanmessungen und Modellrechnungen	55
3.1	Resonanzramanmessungen	55
3.2	Modellrechnungen - Density Functional Theory	58
4	Experimente zum dynamischen Stokes-Shift	63
4.1	Die Styrylfarbstoffe 7 und 8: Aufbau, Eigenschaften, Rechnungen	66
4.1.1	Aufbau und Eigenschaften	67
4.1.2	DFT-Rechnungen	68
4.2	cw-VIS und Resonanzramanspektren	69
4.2.1	cw-Spektren: VIS, Fluoreszenz	69
4.2.2	Resonanzramanspektren	72
4.3	Femtosekundenmessungen an den Styrylfarbstoffen	73
4.3.1	Rohdaten zum Styryl7 in Acetonitril	73
4.3.2	Aufbereitung der Rohdaten	75
4.3.3	Aufbereitung der Daten zur Anisotropie	78
4.4	Interpretation der Femtosekundenmessungen	78
4.4.1	Interpretation - Styryl7	79
4.4.2	Interpretation - Styryl8	87
4.5	Styryl7, Styryl8 im Fluoreszenz-löschenden Lösungsmittel DMA	88
4.6	Zusammenfassung	89

5 Intermolekularer Elektrontransfer	91
5.1 Die Elektrontransfersysteme DMAO und JULO	92
5.1.1 Aufbau, Eigenschaften	92
5.1.2 DFT-Rechnungen	93
5.2 cw-Charakterisierung der Systeme	93
5.3 Kurzzeitmessungen an reaktiven/nichtreaktiven Systemen	96
5.4 Diskussion, Zusammenfassung	105
6 Wellenpaketdynamik und intramolekularer Elektrontransfer	107
6.1 Das Elektrontransfersystem Nilblau und Ferrocene-Nilblau	109
6.1.1 Eigenschaften, Aufbau, Synthese	109
6.1.2 DFT-Rechnungen	110
6.2 cw-Charakterisierung des Systems	112
6.3 Kurzzeitmessungen mit ultrahoher Zeitaufösung	114
6.3.1 Kinetik - Nb/EtOH \leftrightarrow FcNb/EtOH	114
6.3.2 Ursache oszillatorischer Beiträge zum Signal	121
6.3.3 Wellenpaketbewegung im Nb ⁺ und FcNb ⁺	123
6.3.4 Verzögert einsetzende Oszillationen	129
6.3.5 Transiente Brechzahländerungen	137
6.4 Zusammenfassung	141
7 Zusammenfassung und Ausblick	143
A Einsteinkoeffizienten, Energieeinheiten, Oxazin1, DMAO und DMA	147
B Meßplatz, Statistik und spektrale Interferenz	151
B.1 Statistische Methoden zur Diagnose und als Justierhilfe	151
B.2 Datenaufnahme zur spektralen Interferenz	153
C Materialeigenschaften: Kristalle, Lösungsmittel	154
D Weitere Ergebnisse von FROG-Messungen	160
E NOPA: Zahlenwerte für verschiedene Wellenlängen	161
F Resonanzramanlinien relevanter Moleküle	163
G Zeitkurven zu den Messungen am Nb⁺ und FcNb⁺	165
H FFT-Plots: Gesamtansichten	173
I Vorschrift zum Anionenaustausch an den Farbstoffen	177
J Poster: Ultraschneller Elektrontransfer	178
K Lebenslauf	179
L Danke...	180
Literaturverzeichnis	182

1 Einleitung

Seit dem Bau der ersten Spaltspektrographen 1802 durch Wollaston und der damit möglichen systematischen Untersuchung der Spektren verschiedener Lichtquellen hat das Gebiet der Spektroskopie nach zögerlichen Anfängen eine schnelle Entwicklung durchlaufen, deren Ende noch nicht absehbar ist.

Fraunhofer gelang 1814 die Entdeckung der nach ihm benannten Absorptionslinien im Sonnenspektrum und außerdem die erste quantitative Messung der Wellenlänge von Spektrallinien. Binnen der nächsten fünfzig Jahre entwickelte dann Bunsen die Methode der Spektralanalyse, mit der verschiedene Substanzen durch ihr charakteristisches Spektrum identifiziert werden konnten (Flammenfärbung). Zusammen mit Kirchhoff konnten auf diese Weise über 70 Linien im Sonnenspektrum bestimmten Elementen zugeordnet werden. Die Instrumente der damaligen Zeit waren, wie ein Auszug aus dem zeitgenössischen Meyerschen Konversationslexikon zeigt, einfache Prismenspektrographen:

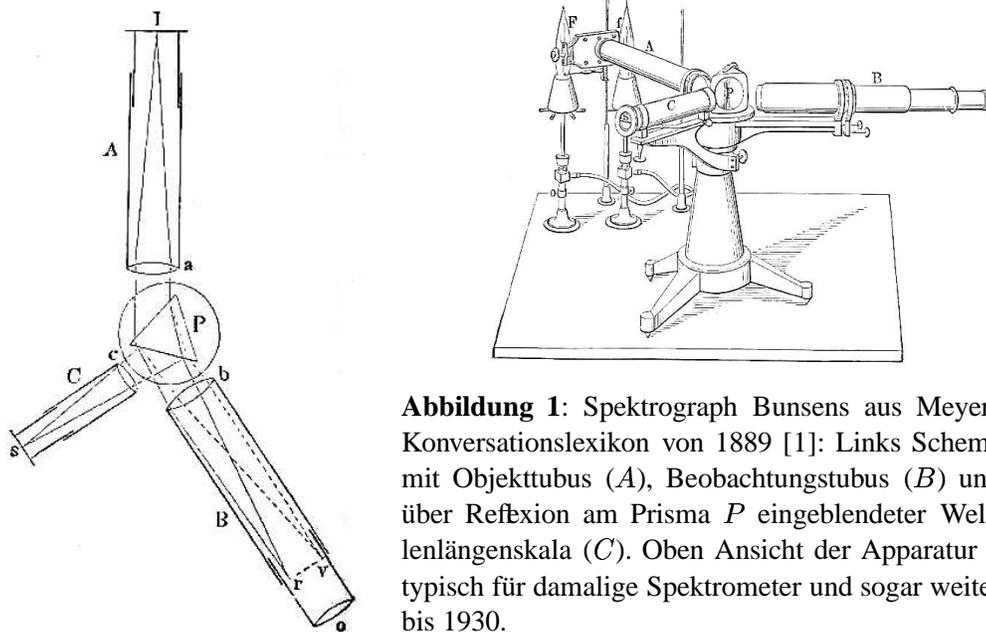


Abbildung 1: Spektrograph Bunsens aus Meyers Konversationslexikon von 1889 [1]: Links Schema mit Objektstutzen (A), Beobachtungsstutzen (B) und über Reflexion am Prisma P eingeblendeter Wellenlängenskala (C). Oben Ansicht der Apparatur – typisch für damalige Spektrometer und sogar weiter bis 1930.

Auch heute noch ist die klassische optische Spektroskopie in vielen Bereichen der Physik – wie zum Beispiel der Astronomie – die Standarduntersuchungsmethode. In den letzten fünfzig Jahren wurden zudem viele neue spektroskopische Methoden entwickelt, die mittlerweile einen integralen Bestandteil in vielen Bereichen darstellen, wie beispielsweise in der Umweltanalytik: Die Beobachtung des Fluoreszenzlichtes, also des Lichtes, das von einer beleuchteten Substanz emittiert wird, stellt eine der empfindlichsten Nachweismethoden für Schadstoffe dar. Aber auch eine ganz neue Klasse optischer Methoden in Form von *zeitaufgelöster Spektroskopie* hat sich nunmehr etabliert: Wurden früher zeitliche Änderungen der spektralen Eigenschaften mit dem Auge beobachtet, so bot sich durch die Verwendung von Blitzlampen zum „schlagartigen“ Zuführen von Energie in Form von Licht erstmals die Möglichkeit, auch schnelle chemische Reaktionen auf der Zeitskala von Nanosekunden¹ optisch zu beobachten (Nobelpreis

¹ Schon um 1875 gelang Ernst Mach mit elektrischen Funken als Beleuchtung die Aufnahme überschallschneller Phänomene, was einer Zeitauflösung im Mikrosekundenbereich entspricht – für die damalige Zeit eine beachtliche Leistung.

Eigen, Porter, Norrish, 1967, [2]).

Die Entdeckung des LASERs (Nobelpreis Townes, 1964²) führte durch die bis dahin unerreichte spektrale Reinheit³ zu entscheidenden neuen Impulsen bei Dauerstrichuntersuchungen. Aber auch zeitaufgelöste Verfahren erlebten einen Aufschwung durch die Möglichkeit, mit Lasern vermöge des Güteschaltens oder Modenkoppeln äußerst intensive und kurze Impulse zu erzeugen. Durch den enormen Fortschritt dieser Technologie gerade in den letzten zwanzig Jahren können nun routinemäßig optische Lichtimpulse erzeugt werden, die nur noch wenige Femtosekunden lang sind. Das entspricht einer geometrischen Länge von deutlich unter $10\ \mu\text{m}$ oder einigen Wellenlängen. Derartige Impulse stehen inzwischen für das gesamte infrarote (bis $\approx 10\ \mu\text{m}$), NIR, sichtbare und UVA Spektrum zur Verfügung — und der Wellenlängenbereich, in dem solche Impulse erzeugt werden können, wird stetig erweitert.

Das Prinzip optischer Untersuchungen mit ultrakurzen Lichtimpulsen besteht darin, daß ein Vorgang mit einem geeigneten kurzen Lichtimpuls ausgelöst wird: Eine chemische Reaktion wird gestartet oder das Molekül wird in einen angeregten Zustand gebracht. Die Veränderung der Probe wird dann untersucht, indem zum Beispiel eine einstellbar kurze Zeit später ein weiterer Impuls durch die Probe geschickt wird und der Einfluß der Probe auf diesen Abfrageimpuls in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung aufgezeichnet wird. Man nennt diesen Typ von Experiment *Pump-Probe-Experiment* (siehe Abbildung 2). Die einstellbare Zeitverzögerung

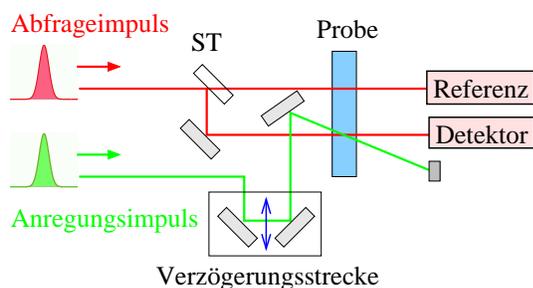


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Pump-Probe-Experimentes: Ein Anregungsimpuls (grün) startet den Prozeß. Ein schwacher Abfrage-Impuls (rot) untersucht die Transmissionsänderung der Probe. Der Referenzweig kann zur Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eingefügt werden.

zwischen dem anregenden und dem abfragenden Lichtimpuls wird experimentell realisiert, indem einer der beiden synchronen Lichtimpulse einen „Umweg“ laufen muß, dessen Länge mechanisch variiert werden kann. Derartige Experimente haben das neue Feld der *Femtochemie* (Nobelpreis A. Zewail, 1998, [3]) eröffnet, das seither ein Gebiet steter technischer und methodischer Weiterentwicklung darstellt:

In vielen chemischen Reaktionen, die durch Licht beeinflusst werden – wie beispielsweise im Falle der Erzeugung des Ozons in der Atmosphäre durch UV-Strahlung – haben die verschiedenen Reaktionspartner und die unter Umständen auftretenden Zwischenzustände unterschiedliche Spektren. So kann durch die Wahl der richtigen Abfragewellenlänge ganz gezielt ein bestimmter Reaktionspartner oder Zustand beobachtet werden. Ferner kann durch die Wahl der Pumpwellenlänge bestimmt werden, wieviel Energie auf ein Molekül beim Absorbieren des Photons übertragen wird. Gibt es eine Aktivierungsenergie für eine lichtgetriebene Reaktion, so kann diese durch Variation der Anregungswellenlänge untersucht werden. Neben dieser Standard Pump-Probe-Methode wurden noch viele weitere Verfahren erprobt, beispielsweise um das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz zu untersuchen (Kerr-gating, up-conversion), den

² Das Prinzip des LASERs (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) wurde für Mikrowellen bereits 1953 demonstriert und 1960 wurde das Patent für den Rubinlaser erteilt.

³ Es wurde möglich, die Frequenz eines Lasers im sichtbaren Spektralbereich (etwa 500THz) bei einer entsprechend kleinen Linienbreite auf besser als ein Hertz zu stabilisieren.

Realteil des Brechungsindex zu bestimmen (spektrale Interferenz) oder gezielt Quantenzustände zu beeinflussen (coherent control).

Aber auch auf der theoretischen Seite gab es in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte. So beschäftigt sich z.B. die Quantenchemie als Teil der theoretischen Chemie ebenso mit chemischen Bindungen und größeren Molekülen, wie es die Molekülphysik als Teil der theoretischen Physik tut. Viele Prozesse, die das „Funktionieren“ des täglichen Lebens garantieren, sind in diesem Grenzbereich zwischen Physik und Chemie beheimatet. Durch neue Rechenmethoden sowie durch die Verfügbarkeit leistungsfähiger Rechner hat dieses Gebiet einen enormen Aufschwung erlebt (Nobelpreis Kohn, 1998, [4]):

DMA:

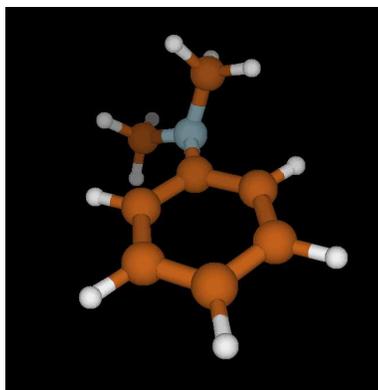
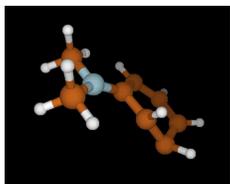
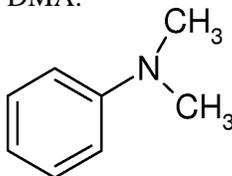


Abbildung 3: Geschätzte Geometrie eines DMA-Moleküles $C_8H_{11}N$ (links) und mit numerischen Methoden optimierte Geometrie (rechts: DFT, B3LYP, berechnet mit Gaussian98 [5]). Bindungslängen (vom Ring hin zu den Seitengruppen): $d_{CC}=1.405\text{\AA}$, $d_{CH}=1.10\text{\AA}$, $d_{CC(N)}=1.42\text{\AA}$, $d_{CN}=1.39\text{\AA}$, $d_{NC}=1.46\text{\AA}$.

Mit numerischen Methoden können derzeit nahezu beliebige Moleküle mit bis zu 100 Atomen erfaßt werden, und beispielsweise deren Geometrie, also Bindungslängen und -winkel, berechnet werden. Abbildung 3 zeigt dies am Beispiel des N,N-dimethylanilin-Moleküles (DMA), welches in der vorliegenden Arbeit häufig als Lösungsmittel Anwendung findet. Die Ergebnisse solcher Rechnungen stimmen in der Regel bis auf wenige Prozent mit experimentellen Ergebnissen, z.B. aus der Röntgenstrukturanalyse überein. Noch wichtiger für das Verständnis der ablaufenden Prozesse ist die Möglichkeit, neben der Geometrie auch die Molekülorbitale und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zu bestimmen. Letztendlich sind es nämlich diese, die mit ihren Wellenfunktionen ein Molekül zusammenhalten und für die Wechselwirkungen des Moleküles mit seiner Umgebung verantwortlich sind. Sie legen also die chemischen Eigenschaften des Moleküles fest. Aus den berechneten Elektronenverteilungen können die Ladungsverteilung eines Moleküles, dessen Dipol- und Multipolmomente und vieles mehr abgeleitet werden.

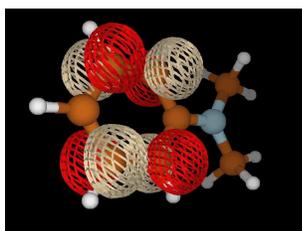
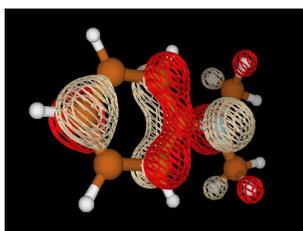


Abbildung 4: Besetztes (links) und energetisch nächst höher liegendes, unbesetztes Orbital (rechts) des DMA-Moleküles ($C_8H_{11}N$, Berechnet mit Gaussian98 [5]).

In Rahmen dieser Arbeit wurde am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik ein neues Lasersystem aufgebaut und erprobt. Dabei stand eine möglichst gute Zeitaufösung im sichtbaren Spektralbereich im Vordergrund, sowie die Möglichkeit, mit dem Abfragelichtimpuls einen spektralen Bereich von etwa 200 nm verteilt auf mehrere Kanäle simultan zu erfassen. Außerdem galt es, die Parameter des Femtosekundenspektrometers möglichst gut zu charakterisieren und Messungen mit einer Zeitaufösung von deutlich unter 20 fs durchzuführen. Zusätzlich zu den zeitaufgelösten Messungen wurden alle Probenmoleküle umfassend mit Dauerstrichmethoden charakterisiert (Absorptions- und Fluoreszenzspektren, Resonanzramanspektren) und quantenchemisch modelliert. Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei wie folgt:

Im ersten Teil (Kapitel 2) wird im Detail auf das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute *Femtosekundenspektrometer* und dessen Charakterisierung eingegangen. Dabei werden die grundlegenden Prinzipien erläutert, anschließend wird dann auf die experimentelle Umsetzung eingegangen. Zur Vereinfachung des weiteren Laborbetriebes werden hier die Meßtechnik und soweit möglich auch Erfahrungsregeln aus der täglichen Arbeit am System beschrieben.

Ein kurzes Kapitel (Kapitel 3) stellt die *Methodik zur Messung* der in dieser Arbeit präsentierten Resonanzramanspektren vor und gibt einen kurzen Einblick in die durchgeführten Rechnungen. Darauf schließt sich ein *erstes experimentelles* Kapitel (Kapitel 4) an, das sich mit einer speziellen Klasse von Farbstoffen beschäftigt, die einen außergewöhnlich großen Stokes-Shift zeigen. Das heißt, daß sich die Fluoreszenz nicht wie gewöhnlich direkt auf der „roten“ Seite des Absorptionsspektrums anschließt, sondern um viele 10 nm langwellig verschoben ist (siehe Abbildung 5). Eine große praktische Bedeutung haben solche Farbstoffe beispielsweise beim Bau von Farbstofffasern erlangt, da mit ihnen bei gegebener Wellenlänge eines

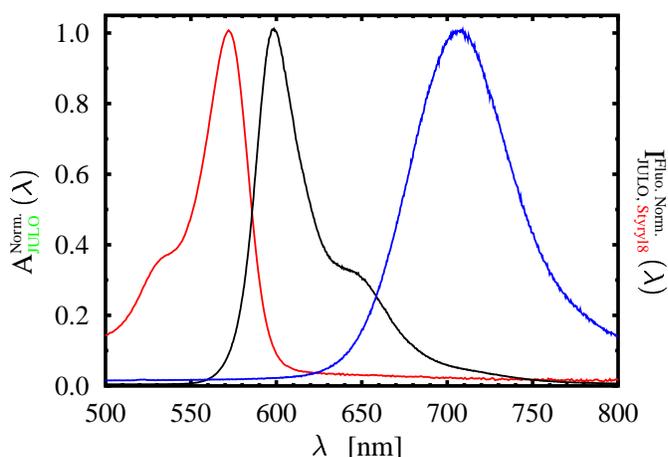
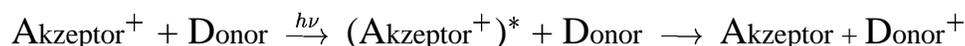


Abbildung 5: Gegenüber den meisten „normal“ fluoreszierenden Molekülen (z.B. JULO: Absorption rot, Fluoreszenz schwarz, siehe auch Kapitel 5) gibt es Moleküle, die einen starken Stokes-Shift > 120 nm zeigen (z.B. Styryl8: Fluoreszenz blau, siehe Kapitel 4), obwohl das Absorptionsmaximum dem von JULO sehr ähnlich ist.

Pumplasers (z.B. Nd:YAG, 532 nm) ein größerer Wellenlängenbereich nur durch ein Wechseln des Farbstoffes abgedeckt werden kann. Dieser Stokes-Shift ist, wie die zu beschreibenden Kurzzeitexperimente zeigen, nicht ein instantaner Prozeß, sondern ein dynamischer. Kurz nach der Absorption des Anregungsphotons fluoresziert der Farbstoff ohne abnormal großen Stokes-Shift, wie es bei den meisten anderen auch der Fall ist. Aber diese Fluoreszenzbande verschiebt sich dann auf der sub-Pikosekunden- und Pikosekundenzeitskala hin zu längeren Wellenlängen. Das Spektrum bleibt dann für viele 100 ps stationär, nur die Amplitude klingt ab. Die Messungen geben einen Einblick in die Dynamik und die Ursachen dieses Stokes-Shifts: Meist ist die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem durch die Anregung veränderten Molekül die Ursache für den Stokes-Shift. Für die beiden konkret untersuchten Moleküle wird in der Literatur

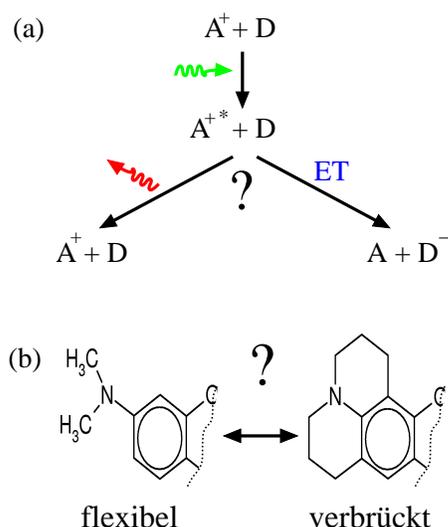
zusätzlich eine *Geometrieänderung* des Moleküles selbst postuliert und dies ist die Motivation für die Untersuchungen des 4. Kapitels.

Im weiteren Verlauf der Arbeit steht dann der *Elektrontransfer* im Zentrum, eine in vielen Bereichen wichtige chemische Reaktion. Ein positiv geladener Akzeptor, der durch Absorption eines Photons ($h\nu$) in einen angeregten Zustand gebracht wurde, „holt“ sich beispielsweise ein Elektron von einem geeigneten Donor:



Überleitend zum zweiten experimentellen Kapitel (Kapitel 5), werden zunächst Messungen an den Stokes-Shift-Systemen präsentiert, bei denen eine lichtinduzierte Elektrontransferreaktion nach obiger Gleichung durch Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels (DMA, siehe Abbildung 3) erzwungen wurde.

Diese Elektrontransferreaktion stellt einen strahlungslosen Prozeß zur Entleerung des angeregten Zustandes $A^{+*}D$ dar, der in Konkurrenz zur Fluoreszenz steht, so daß selbige unterdrückt wird (quenching). Dabei ist die Stärke der Unterdrückung ein Maß für die Geschwindigkeit der Elektrontransferreaktion (siehe nebenstehende Skizze (a)). Mit einer Diskussion der Auswirkungen dieser Reaktion auf das Verhalten des Stokes-Shifts schließt das erste experimentelle Kapitel.



Das *zweite experimentelle Kapitel* (Kapitel 5) beschäftigt sich anhand von zwei Molekülen näher mit intermolekularen Elektrontransferreaktionen und zwar speziell mit dem Einfluß von beweglichen Methylgruppen auf die Geschwindigkeit der Elektrontransferreaktion: Wie Teil (b) obiger Skizze zeigt, werden hierzu zwei Moleküle gegenübergestellt von denen eines statt der beweglichen Methylgruppen (DMAO, links) über eine verbrückte Ringstruktur verfügt (JULO, rechts). Ein Einfluß dieser beweglichen Methylgruppen wird vermutet, da die Fluoreszenzlebensdauer von Farbstoffen, die über derartige funktionelle Gruppen verfügen, unter bestimmten Bedingungen wesentlich kleiner ist als erwartet.

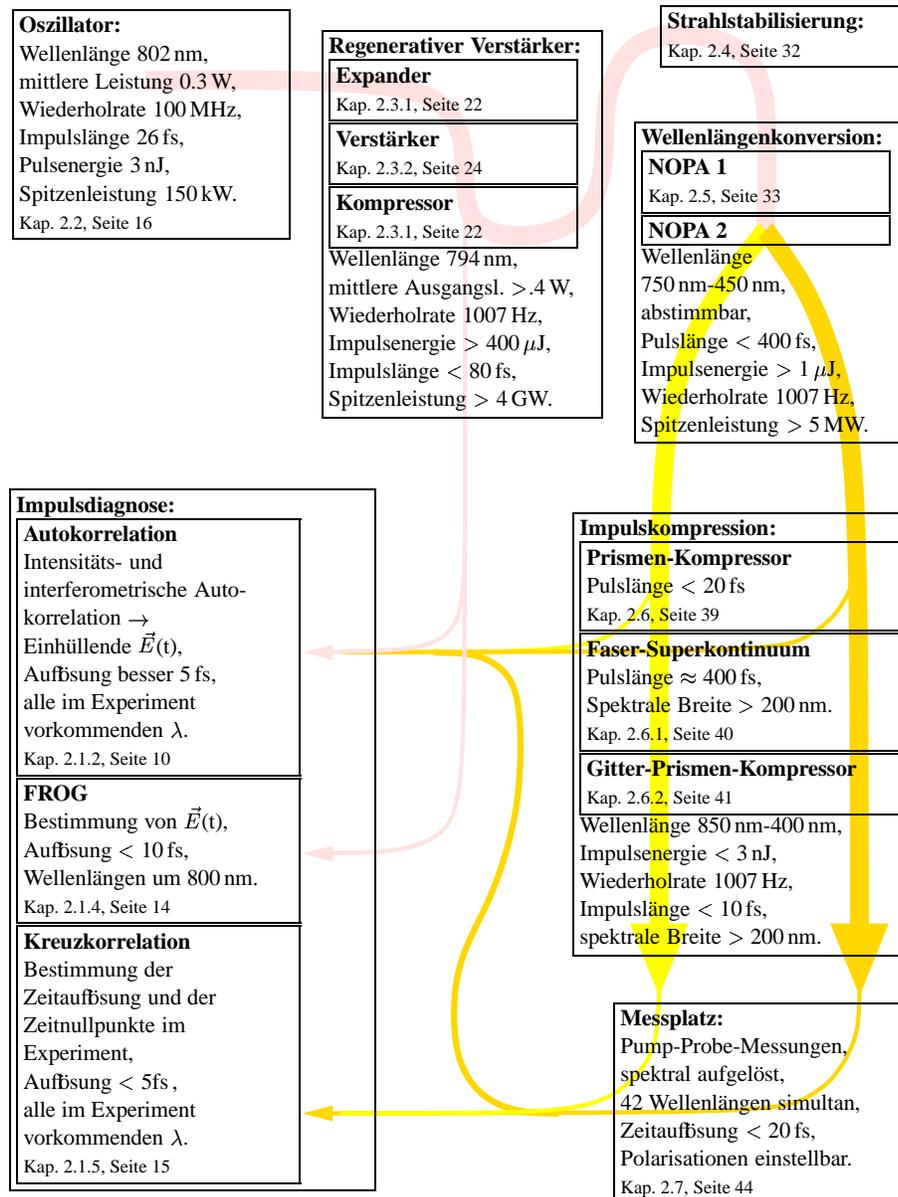
In einer der Messungen in diesem zweiten experimentellen Kapitel zeigen sich deutlich periodische Strukturen auf der sub-100 fs-Zeitskala bei den zeitaufgelösten Transmissionsmessungen. Diese werden durch Schwingungen des Molekülgerüsts hervorgerufen, die kohärent durch den Anregungsimpuls gestartet werden. Im *dritten und letzten experimentellen Kapitel* (Kapitel 6) stehen diese *Schwingungen* dann im Mittelpunkt:

Am Elektrontransfersystem Ferrocene-Nilblau und einem nichtreaktiven Referenzmolekül werden Messungen mit allerhöchster Zeitaufösung im Detail vorgestellt, bei denen die Schwingungen der Moleküle sehr deutlich und bis zu einer Periode von unter 20 fs nachweisbar sind. Eine quantitative Analyse sowie ein Vergleich mit unabhängig durchgeführten Resonanzramanmessungen erlaubt das Studium der Auswirkungen der durch Lichteinwirkung (d.h. elektronische Anregung in den S_1 -Zustand) geänderten Elektronenkonfiguration auf die Schwingungen

des Moleküles. Zudem kann durch einen Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen einer bestimmten gemessenen Frequenz eine konkrete Normalmode zugeordnet werden. Bei der Auswertung der Daten zeigt sich, daß transiente Brechzahländerungen, die bisher bei der Diskussion von Wellenpaketbewegungen vernachlässigt wurden, eine wesentliche Rolle spielen. Neben einer Präsentation und Interpretation der Daten wird in diesem Kapitel auch auf die Methoden zur Auswertung insbesondere der oszillatorischen Anteile in den Meßsignalen eingegangen.

2 Das Lasersystem

Folgendes Schema soll dem Leser einen groben Überblick über das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Lasersystem geben. Dieses Lasersystem diene bei den in den Kapiteln 4 bis 6 vorzustellenden Kurzzeitmessungen als Lichtquelle. Die Details des Aufbaus werden im Verlauf dieses Kapitels näher erläutert:



2.1 Impulsd Diagnose ultrakurzer Laserpulse

2.1.1 Kurze Lichtimpulse

Physikalisch können kurze Lichtimpulse als eine elektromagnetische Welle einer bestimmten Zentralfrequenz aufgefaßt werden, deren \vec{E} -Feld eine zeitlich veränderliche Einhüllende besitzt (Siehe Abb. 6): Für die zeitabhängige Intensität gilt dabei $I(t) \propto \langle \vec{E}^2(t) \rangle_t$, wobei $\langle . \rangle_t$ das Periodenmittel bezeichnet. Häufig wird die vereinfachende Annahme einer gaußförmigen Einhüllenden gemacht

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-2 \ln(2) \frac{t^2}{(\tau_p^{\text{FWHM}})^2}} \sin(\omega_0^p t), \quad (1)$$

was eine analytische Darstellung bei Rechnungen ermöglicht. In der Praxis stellt dies eine oft gültige Näherung dar. Dabei steht ω_0^p für die zentrale Frequenz, τ_p^{FWHM} bezeichnet die Impulslänge und die Polarisation „steckt“ in \vec{E}_0 . Das Spektrum eines derartigen gaußförmigen Impulses hat wieder eine gaußsche Form, und es gilt für das Bandbreiteprodukt der Zusammenhang⁴ $\Delta\omega_p^{\text{FWHM}} \tau_p^{\text{FWHM}} \geq 2\pi \cdot 0.4413$.

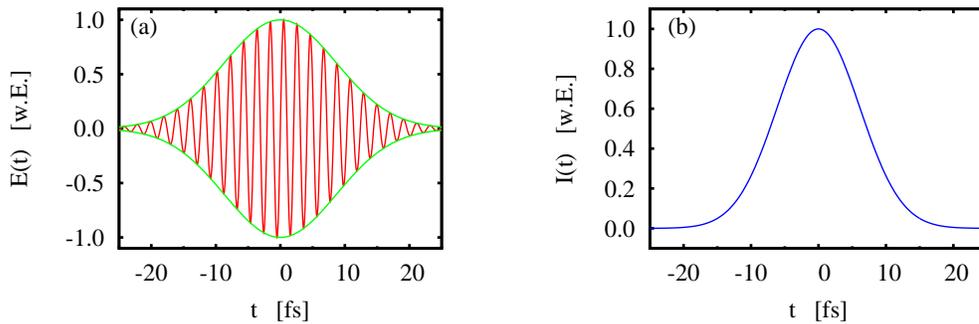


Abbildung 6: (a) Amplitude des elektrischen Feldes (rot) mit Einhüllender (grün). (b) zeigt die zeitabhängige Intensität (blau) eines kurzen Lichtimpulses aufgetragen gegen die Zeit, entsprechend einem roten sub-20 fs-Lichtimpuls.

Lichtimpulse breiten sich in dispersiven Medien nicht mit der Phasengeschwindigkeit $v_p(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)}$ sondern mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_g(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda) - \lambda \frac{d}{d\lambda} n(\lambda)} \quad (2)$$

aus [7, 8]. Dabei spielt also die wellenlängenabhängige Änderung des Brechungsindex des Mediums $\frac{d}{d\lambda} n(\lambda)$ eine entscheidende Rolle. Praktisch bedeutet dies, daß kurze und damit spektral breite Lichtimpulse im Verlauf ihrer Propagation durch Medien⁵ „auseinanderlaufen“ und damit länger werden (der in Abb. 6 skizzierte rote 20 fs-Impuls hat z.B. eine spektrale Bandbreite von 22 THz oder etwa 30 nm). Bei der formalen Erfassung dieses Effektes ist es hilfreich und

⁴ Das Bandbreiteprodukt gilt für Intensitätshalbwertsbreiten FWHM (Full Width Half Maximum). Für Bandbreiteprodukte bei anderen, nicht gaußschen Einhüllenden siehe z.B. [6].

⁵ Bei den im Experiment erzeugten Impulsen mit einer Länge unter 10 fs machen sich schon Luftwege von unter einem Meter durch die Dispersion der Luft bemerkbar.

üblich [9] die Phase der Lichtimpulse (hier in komplexer Darstellung) um die Zentralfrequenz herum in eine Taylorreihe zu entwickeln. Das Medium wird durch seine Wirkung auf die einzelnen Terme in dieser Entwicklung beschrieben:

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) &= \vec{\varepsilon}(t) e^{i(\omega_0 t + \phi(\omega))} = \vec{\varepsilon}(t) e^{i\omega_0 t} e^{i\phi(\omega)} && \text{mit} && (3) \\ \phi(\omega) &= \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \\ &\quad \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots && , \text{ wobei} \\ \beta_n &= \frac{d^n}{d\omega^n} \phi(\omega) \Big|_{\omega=\omega_0} . \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet $\vec{\varepsilon}(t)$ die im Vergleich zu ω_0 langsam veränderliche Einhüllende des elektrischen Feldes⁶. Ein durch ein Medium propagierender Lichtimpuls erhält auf seine spektralen Komponenten Phasenänderungen aufgeprägt, was zu einer Veränderung der Einhüllenden führt. Dabei ist natürlich die Änderung der absoluten Phase β_0 irrelevant, β_1 bedeutet nur eine zeitliche Verzögerung des Impulses, aber alle höheren Terme ($\beta_n, n > 1$) beeinflussen die zeitliche Form und damit in der Regel die Länge des Impulses. Für die meisten transparenten Medien im sichtbaren Spektralbereich (normale Dispersion) gilt: $\beta_n > 0, n = \{2, 3, 4\}$. Das heißt, daß rotes Licht stets schneller durch Glas propagiert als z.B. grünes (positive Dispersion). Ein anfangs kurzer Impuls, bei dem also alle Farben gleichzeitig ankommen, wird z.B. beim Passieren einer Glasplatte dadurch verlängert, daß nach dem Glas das rote Licht vorausläuft. Man sagt, der Lichtimpuls habe einen Chirp⁷. Um Lichtimpulse nach deren Durchgang durch Materie wieder optimal verkürzen zu können⁸, wurden Anordnungen mit Prismen [10] oder Gittern [11] vorgeschlagen. Beim Prismenkompressor (Abb. 7(a)) werden die langwelligeren Kompo-

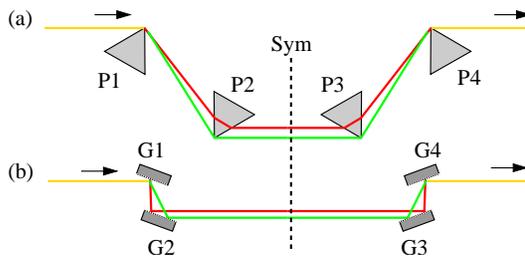


Abbildung 7: (a) Prismenkompressor: Langwellige Komponenten (rot) passieren in P2 und P3 mehr Glas und werden dadurch gegenüber kurzwelligen verzögert. (b) Gitterkompressor: kurzwelliges Licht (grün) darf „abkürzen“.

nenten verzögert, indem sie mehr Glas in P2 und P3 durchlaufen müssen. Die Größe dieser negativen Dispersion wird durch den Abstand der Prismen $d(P1, P2) = d(P3, P4)$ bestimmt, wobei der Kompressor in der Regel in der Symmetrieebene SYM zwischen P2 und P3 mit einem Spiegel gefaltet wird. Beim Gitterkompressor (Abb. 7(b)) wird eine negative Dispersion erreicht, indem die kurzwelligen Komponenten einen kleineren geometrischen Weg zurücklegen⁹ als die langwelligeren. Auch hier wird der Kompressor in der Regel zwischen G2 und G3 gefaltet (Einsparung zweier Gitter). Zur Trennung des ein- und auslaufenden Lichtes wird dann

⁶ Genau genommen bewegt sich diese informationstragende Einhüllende mit der Gruppengeschwindigkeit, während die Einzelkomponenten mit ihrer Phasengeschwindigkeit $v_p(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)}$ propagieren. Für sichtbare 10 fs-Lichtimpulse ist diese Näherung – und damit der einfache, dargestellte Formalismus – an der Grenze.

⁷ Chirp: Englisch Zwitschern

⁸ Die Verkürzung von chirpbehafteten Lichtimpulsen durch Kompensation des Chirps wird auch als **Kompression** von Lichtimpulsen bezeichnet.

⁹ Es ist nicht nur der geometrische Weg zu berücksichtigen, sondern es kommt noch ein linear vom Ort der Beugung am Gitter abhängiger Phasenterm (der sog. **Treacy-Term** [11]) hinzu. Ohne diesen würde das Gitter gar nicht beugen (\leftrightarrow Fermats Prinzip).

meist ein Höhenversatz benutzt¹⁰. Mit einem Gitterkompressor kann bei kleinen Abmessungen eine wesentlich größere negative Dispersion erzeugt werden als mit einem vergleichbaren Prismenkompressor (z.B. Kompression einer viele Kilometer langen Glasfaserstrecke [13]). Der Prismenkompressor erlaubt andererseits durch die Verwendung von Brewsterprismen wesentlich höhere Transmissionen und ist deshalb besonders für den Einbau innerhalb von Laserkavitäten geeignet. Folgende Tabelle faßt die Wirkung verschiedener Anordnungen nochmals zusammen:

	Glas (→ App. C, S. 154)	Prismen- kompressor	Gitter- kompressor	GTI [14] (s. Seite 53)	Pulseshaper [15, 16, 17]
β_2	+	-	-	±	±
β_3	+	-	+	+	±
β_4	+	-	+	+	±

Tabelle 1: Wirkung (Vorzeichen der Dispersion) verschiedener Anordnungen auf die einzelnen Phasenterme [9] eines Lichtimpulses. Beim GTI (**Gires-Tournois-Interferometer**) wird die Dispersion durch Vielstrahlinterferenz erzeugt (siehe Seiten 53, 40 sowie z.B. [14]). Als Weiterentwicklung der GTIs haben sich die „gechirpten Spiegel“ etabliert [18]: Bei diesen wird durch eine geeignete Abfolge der dielektrischen Schichten des Spiegels für verschiedene Farben eine unterschiedliche Eindringtiefe erreicht, wodurch bei der Reflexion ein definierter Chirp erzeugt wird. Der Pulseshaper (in einer 4- f -Anordnung wird z.B. mittels Gittern das einfallende Licht in seine Fourierkomponenten zerlegt, diese mit einem geeigneten aktiven Element wie LCD oder AOM in Phase und Amplitude beeinflusst und anschließend wieder vereinigt) ist in seiner Dispersion praktisch frei programmierbar (vgl. Seite 31 oder [15, 16, 17]).

Vor der Optimierung eines optischen Impulses, müssen seine Eigenschaften erst gemessen werden. Verschiedene im Rahmen der vorliegenden Arbeit dazu angewandte Verfahren sind Gegenstand der folgenden Unterkapitel:

2.1.2 Interferometrische Autokorrelation

Eine einfache und zugleich schnelle Methode zur Impulscharakterisierung und besonders zweckmäßig zur Grobjustierung ist die interferometrische Autokorrelation (iAK):

Ein einfallender Impulszug (siehe Abbildung 8) wird in einem modifizierten Mach-Zehnder-Interferometer am Strahlteiler $ST1$ in zwei etwa gleich intensive Impulszüge zerlegt und am Ausgang bei $ST2$ wieder vereinigt¹¹. Über das Katzenauge $K2$, das auf einem Piezotisch¹² montiert ist, kann die relative Verzögerung der beiden Impulszüge von -150 fs kontinuierlich und sehr genau bis +150 fs variiert werden. Bei kontinuierlicher Variation der Verzögerung entsteht ein Interferogramm, das mit einer Hilfsdiode D aufgenommen wird. Der andere Ausgang des

¹⁰ Eine Behandlung von Effekten höherer Ordnung, wie sie z.B. durch die Strahldurchmesser oder die Divergenz der Strahlenbündel entstehen, findet sich für beide Kompressortypen in [12].

¹¹ Hierbei muß darauf geachtet werden, daß das Licht in beiden Armen gleich viel Materie durchläuft, daß also die ohnehin relativ dispersionsarmen Strahlteiler (QS-Substrat 2 mm dick, Al-Schicht, $R = 50\%$) wie in Abb. 8 gezeigt, mit unterschiedlicher Orientierung eingebaut sind.

Es wurde viel Aufwand betrieben, um den Einfluß der Dispersion der Strahlteiler zu untersuchen und zu kompensieren, aber kein Konzept war hier wirklich erfolgreich (Siehe z.B. [19] mit zugehörigem Widerruf [20]).

¹² Physik Instrumente PI-780.20 mit integriertem LVDT-Sensor (Linear Variable Differential Transformer) zur Überwachung und Regelung der aktuellen Position mit einer Genauigkeit von ≈ 10 nm.

Interferometers wird durch den Spiegel $M3$ in einen mit $30\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ sehr dünnen, nicht-linearen BBO-Kristall¹³ gebündelt, der die zweite Harmonische erzeugt (\rightarrow [9], Kap. 3.3.2). Dabei ist die Intensität der entstehenden kurzwelligeren Strahlung proportional zum Quadrat der Intensität der einfallenden Strahlung ($\chi^{(2)}$ -Prozeß). Das kurzwellige Licht wird von der Fundamentalen durch das Quarzprisma P getrennt und in einem Photomultipliermodul¹⁴ PMT detektiert.

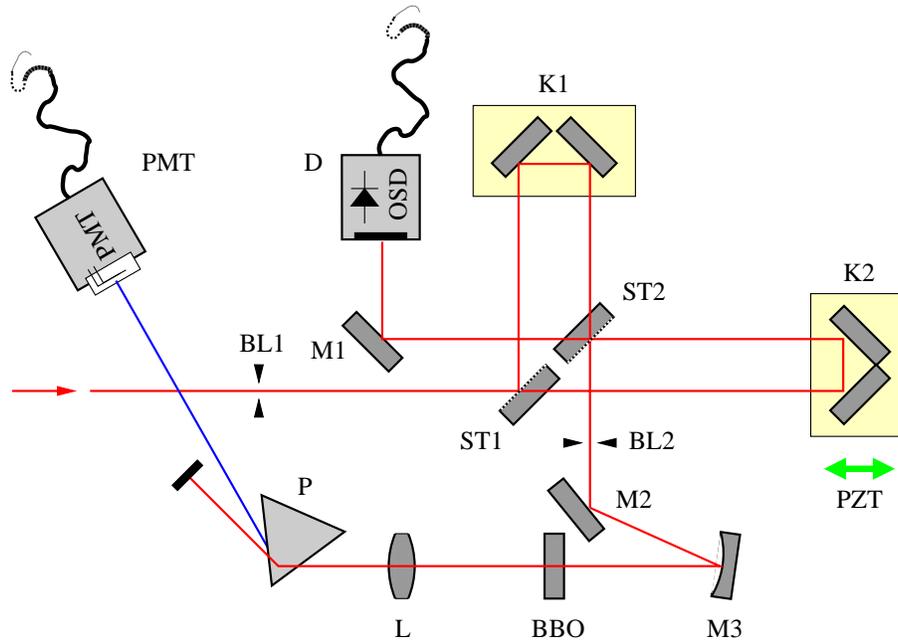


Abbildung 8: Typischer Aufbau eines interferometrischen Autokorrelators: Mach-Zehnder-Interferometer [21] aus den Strahlteilern $ST1$ und $ST2$ (2 mm Al Strahlteiler, QS-Substrat) sowie den Katzenaugen $K1$ und $K2$. Spiegel $M2$ und $M3$ ($R_{cc} = 100\text{ mm}$) zur astigmatismusarmen Fokussierung in den nichtlinearen BBO-Kristall. Nach der Kollimierungslinse L ($f = 50\text{ mm}$) Separation der Summenfrequenz von der Fundamentalen durch das QS-Prisma P . $K2$ auf Piezotisch zur Variation der Zeitverzögerung $\pm 150\ \mu\text{m}$, D Kontrolldiode, PMT Detektor für die zweite Harmonische.

Abbildung 9(a-d) zeigt die Signalentstehung bei verschiedenen Verzögerungszeiten: Für große Zeiten (a) erreichen die beiden Impulse den Kristall zu verschiedenen Zeiten. Es gibt keine Wechselwirkung und jeder wird für sich verdoppelt. Dies erzeugt einen Untergrund, der später auf 1 normiert wird. Kommen die beiden Impulse gleichzeitig an (c), so addiert sich das \vec{E} -Feld auf seinen doppelten Wert, die Intensität vor dem Kristall hat sich mithin vervierfacht, und da es sich um einen $\chi^{(2)}$ -Prozeß handelt, ist die Intensität der zweiten Harmonischen nun verglichen mit einem Impuls aus nur einem Arm 16-mal so hoch. Bezogen auf den Untergrund ist die Spitzenintensität also acht mal höher als der Untergrund. Für eine Zeitverzögerung, die einer halben Wellenlänge entspricht, ergibt sich destruktive Interferenz (d) und es wird kein Signal detektiert. Insgesamt ergibt sich das in Abbildung 9(e) rot dargestellte Signal in Abhängigkeit

¹³ Siehe Anhang C, Seite 154. Im roten Spektralbereich kommt ein 30° zur optischen Achse geschnittener Kristall ($d=30\ \mu\text{m}$) zum Einsatz, während im grünen und blauen ein 50° -Kristall ($d=50\ \mu\text{m}$) verwendet wird.

¹⁴ Hamamatsu H957W/R166-02 mit integriertem Hochspannungsnetzteil bis 1000 V.

von der Verzögerungszeit. Das Meßsignal ist das Integral über das Quadrat der untersten Kurven in Abbildung 9(a-d). Bestimmt man die Intensitätshalbwertsbreite der oberen oder unteren Einhüllenden, so errechnet sich die Pulslänge durch Entfaltung der beiden, als gaußförmig angenommenen Impulse (siehe Gl. (1)) zu $\tau_{iAK}^{FWHM} = 1.696 \tau_{Puls}^{FWHM}$ [22]. Ein Beispiel für eine Messung an einem optimal komprimierten 7 fs-Impuls zeigt Abbildung 9(f).

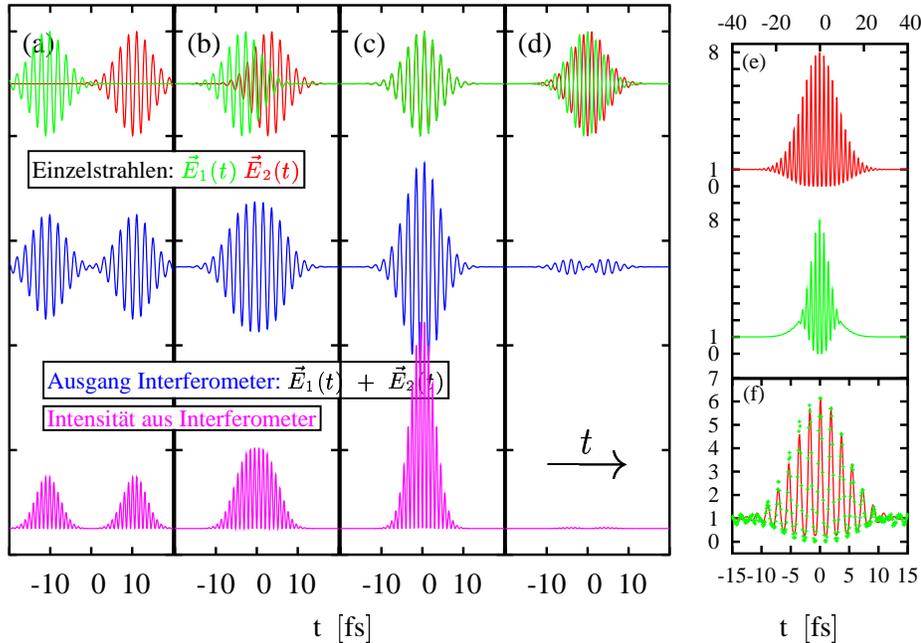


Abbildung 9: Signalentstehung im interferometrischen Autokorrelator: (a) beide Impulszüge (rot und grün) deutlich versetzt, (b) mit leichter Überlappung, (c) deckungsgleich und (d) destruktive Interferenz. Blau: Summe der beiden \vec{E} -Felder, Magenta: Intensität vor dem Kristall. (e) Autokorrelationskurven chirpfrei (rot) und mit $\beta_2 \neq 0$ (grün), sowie (f) eine Messung (grün) mit einem Fit (rot) für einen roten, 7 fs langen und optimal komprimierten Lichtimpuls.

Die interferometrische Autokorrelation erlaubt – sofern das Interferogramm bekannt ist (Hilfsdiode D) – prinzipiell die direkte Berechnung der Phase des \vec{E} -Feldes [23]. Dieser Algorithmus ist aber äußerst anfällig gegen Rauschen, so daß er in der Praxis kaum anwendbar ist. Dennoch kann man mit dem bloßen Auge an den Flanken der Autokorrelation bereits erkennen, ob ein Impuls optimal komprimiert ist 9(e,rot) oder linearen Chirp aufweist 9(e, grün, „hochgezogene Flanken“). Im Falle eines Chirps höherer Ordnung ergeben sich auch noch Nebenmaxima („Füße“) in der Einhüllenden.

Ein wichtiges Maß für die Justierung des Autokorrelators und die Kompression der Impulse ist das Verhältnis von maximaler Intensität zum Untergrund (Maximum 8, Werte von >6 deuten auf brauchbare Justierung und „gute“ Impulse¹⁵ hin). Außerdem ist die Eichung der Zeitachse bei diesem Typ von Autokorrelator trivial, da die Zentralwellenlänge der autokorrelierten Impulse zusammen mit der Interferenzstruktur direkt die Verzögerungszeit ergibt.

¹⁵ Durch Verkippen eines der beiden Strahlteiler im Interferometer entsteht wegen der fehlenden Parallelität der beiden Einzelstrahlen am Ausgang des Interferometers ein streifenförmiges Interferenzmuster (sofern sich die beiden Impulse überlappen). Betrachtet man dieses mit dem Auge, so können z. B. stark deformierte Wellenfronten der Impulse erkannt werden.

2.1.3 Hintergrundfreie Autokorrelation

Im oben beschriebenen und experimentell realisierten Autokorrelator erreicht man durch ein seitliches Verschieben von $K1$ (siehe Abbildung 10) einen Parallelversatz, so daß die beiden Strahlenbündel aus dem Interferometer sich unter einem von Null verschiedenen Winkel im Kristall überlagern. Dadurch entsteht keine Interferenz mehr und neben den frequenzverdoppelten Einzelstrahlen entsteht auch frequenzverdoppeltes Licht, das aus Impulserhaltungsgründen in Richtung der Winkelhalbierenden der beiden einfallenden Strahlen erzeugt wird¹⁶. Dieses kann durch eine Blende $BL3$ von den frequenzverdoppelten Einzelstrahlen getrennt werden. Damit entfällt der Untergrund, und man erhält sogenannte untergrundfreie Autokorrelationskurven (hfAK). Für die Impulslänge sowie die Breite der Autokorrelationskurve gilt nun der Zusammenhang $\tau_{\text{hfAK}}^{\text{FWHM}} = \sqrt{2} \tau_{\text{Puls}}^{\text{FWHM}} \approx 1.41 \tau_{\text{Puls}}^{\text{FWHM}}$ (siehe [6], gaußförmige Impulse Gl. (1)).

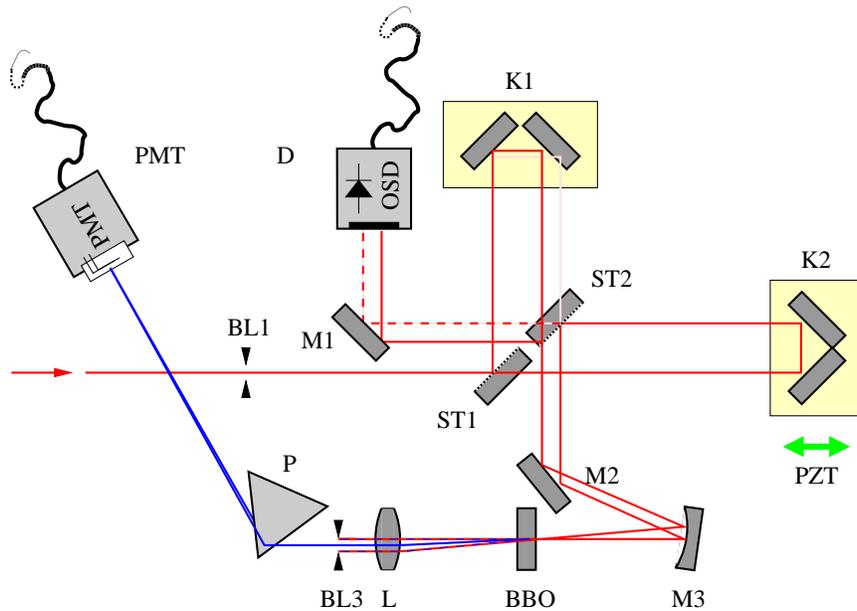


Abbildung 10: Intensitätsautokorrelator: Durch ein seitliches Verschieben von $K1$ (alter Strahlengang rosa) erhält man aus dem interferometrischen Autokorrelator (Abb. 8) einen Intensitätsautokorrelator. Nichtkollinearer Durchgang durch den BBO, Selektion der Summenfrequenz jetzt durch $BL3$ und das Prisma P .

Gegenüber der interferometrischen Autokorrelation bestehen die Vorteile in einem wesentlich unempfindlicheren Aufbau (keine interferometrische Genauigkeit erforderlich) sowie in der Möglichkeit, die Verzögerungszeit schneller zu variieren, da keine Interferenzstruktur aufgelöst werden muß. Außerdem ist ein größerer Dynamikbereich erreichbar. Andererseits gibt es auch Nachteile: So ist bei der untergrundfreien Autokorrelation die Zeitachse gesondert zu kalibrieren, da keine Interferenzstruktur zusammen mit der Wellenlänge dies automatisch tut. Ferner ist selbst eine qualitative Aussage über den Chirp unmöglich¹⁷.

¹⁶ Streng genommen handelt es sich dabei um Summenfrequenzzeugung, da aus jedem der beiden Einzelstrahlen ein Photon beiträgt (siehe [9], Kapitel 3.3.3).

¹⁷ Es besteht lediglich die Möglichkeit, aus der Divergenz des erzeugten Summenfrequenzlichtes Rückschlüsse auf den Chirp zu ziehen [24]. Ein praktisch anwendbares Verfahren wurde daraus bislang aber nicht entwickelt.

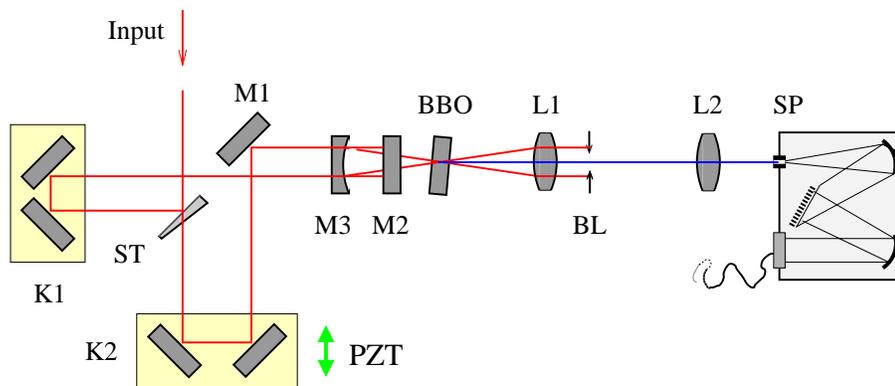


Abbildung 11: FROG-Messungen: Vereinfachter Intensitätsautokorrelator, sehr dünner (<0.7 mm, QS Substrat) Al-Strahlteiler ST und BBO-Kristall ($25 \mu\text{m}$, 30°). Detektion der Summenfrequenz mittels eines Spektrometers SP. L1 und L2: QS-Linsen der Brennweite $f = 60$ mm.

Beide oben beschriebenen Typen von Autokorrelator benutzen SHG¹⁸ in einem Kristall als Nichtlinearität. Vermehrt wurden bei geeigneten Wellenlängen und falls ausreichend Energie in den Impulsen zur Verfügung steht, Zweiphotonenprozesse direkt im Detektor durch Benutzung z.B. einer SiC-Diode [25, 26, 27] oder einer LED [28] als Detektor benutzt. Die Bedingung des Phasematching fällt damit weg, die Bandbreite wird erhöht und der Aufbau vereinfacht sich. Vor allem bei einem häufigen Wechsel der Wellenlängen stellt das eine interessante Alternative dar.

2.1.4 Frequency Resolved Optical Gating (FROG)

Modifiziert man den Aufbau eines hintergrundfreien Autokorrelators weiter, indem man das Spektrum des frequenzverdoppelten Lichtes mit einem Spektrometer aufnimmt [29, 30], so läßt sich durch einen iterativen Algorithmus die Phase des Lichtfeldes ausrechnen (z.B. [31]): Ausgehend von willkürlichen Werten für Phase und Amplitude des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ wird zunächst numerisch sichergestellt, daß es sich um Werte handelt, die mit den Maxwellgleichungen und dem Prinzip des konkreten FROGs konsistent sind. Nach einer Fouriertransformation wird die erhaltene Intensität $I(\omega)$ durch die gemessene ersetzt und die berechnete Phase $\phi(\omega)$ aus der Fouriertransformation wird beibehalten. Nach Rücktransformation wiederholt man die Prozedur, bis Konvergenz eintritt¹⁹. In seiner Urform [34] nutzte dieses Verfahren die polarisationsdrehende Wirkung des lichtinduzierten Kerr-Effektes, woher auch der Namensbestandteil „optical gating“ stammt [35]. Dieser Typ von FROG liefert sehr anschauliche Bilder, da direkt die zeitliche Abfolge der in einem Impuls enthaltenen Farben aufgenommen wird. Da es sich beim Kerr-Effekt um einen $\chi^{(3)}$ -Prozeß handelt, bedarf es allerdings auch sehr hoher Energien ($\approx 10 \mu\text{J}$) bei den zu untersuchenden Impulsen. Wird als nichtlinearer Prozeß wie in dieser Arbeit ein $\chi^{(2)}$ -Prozeß verwendet, so besteht immer Unklarheit über das Vorzeichen der Pha-

¹⁸ Second Harmonic Generation: Erzeugung der zweiten Harmonischen, Frequenzverdopplung.

¹⁹ Neben diesem einfachsten Verfahren gibt es weitere und wesentlich effektivere (z.B. Methoden basierend auf genetischen Algorithmen [32] oder generalisierten Projektionen [33]), von denen viele in dem kommerziellen Programm von de Long (FROG3.0) implementiert sind, das in dieser Arbeit zur Anwendung kam.

se²⁰. Meist kann diese Unklarheit aber durch eine gezielte Variation der Impulseigenschaften (Einbringen von Glas in den Strahlengang) schnell beseitigt werden.

Der praktisch realisierte FROG-Aufbau (Abb. 11) besteht im wesentlichen aus einem hintergrundfreien Autokorrelator, bei dem der AL-Strahlteiler gekeilt und äußerst dünn geschliffen wurde (<0.7 mm, $\approx 1^\circ$). Als Spektrometer zur Aufnahme des im $25 \mu\text{m}$ dicken BBO-Kristalles erzeugten Lichtes kam ein 10 cm Monochromator mit einer 256-elementigen CCD-Zeile²¹ zum Einsatz. Diese Zeile beschränkt durch ihre spektrale Charakteristik auch den nutzbaren Bereich des hier realisierten FROGs auf $\lambda > 650$ nm. Das stellt keine praktische Einschränkung dar, da der FROG hauptsächlich zur Charakterisierung des Verstärkers bei 794 nm sowie für Pulse-Shaping-Experimente benutzt wurde.

Inzwischen wurde FROG mit sehr vielen verschiedenen Nichtlinearitäten zum Gating demonstriert [36], darunter so exotischen wie z.B. dem Ramaneffekt [37]. Auch eine Anwendung des Verfahrens bei spektral sehr breiten Impulsen (Kontinua) wurde durch sehr dünne Kristalle²² oder den Kreuzkorrelations-FROG möglich [38]. Der Nachteil der FROG-Messungen gegenüber einer Autokorrelation ist allerdings eine erhöhte Meßzeit, vor allem bei geringen zur Verfügung stehenden Impulsenergien von <10 nJ. Ein relativ neues und sehr elegantes Verfahren, welches auf spektraler Interferenz basiert, keiner beweglichen Teile bedarf und leichter quantitativ auszuwertende Daten liefert, ist **Spectral Phase Interferometry for Direct Electric Field Reconstruction (SPIDER)** [39]. Für zukünftige Experimente stellt dieses Verfahren eine interessante Alternative dar.

2.1.5 Kreuzkorrelations-FROG

Die bislang beschriebenen Verfahren benutzen stets als Referenz- und Meßimpulse Repliken ein und desselben Impulses. Im Meßplatz eines Pump-Probe-Experimentes stehen aber zwei unabhängige Impulse zur Verfügung, deren relative zeitliche Lage variiert werden kann. Eine sehr elegante Methode der Impulscharakterisierung besteht nun darin, diese beiden Impulse zur Erzeugung der Summenfrequenz (SF) in einem Kristall zu benutzen. Z.B. geschieht die Charakterisierung der Abfrageimpulse sowie die gleichzeitige Bestimmung der wellenlängenabhängigen Nullpunkte für eine spätere Messung wie folgt: Man benutzt einen spektral schmalen und damit zeitlich „langen“ Pumpimpuls von etwa 50 fs Länge und nimmt einen Kreuzkorrelations-FROG (KK-FROG), d.h. $I_{\text{SF}}(t_{\text{Pump-Abfrage}}, \lambda_{\text{SF}})$, mit dem spektral breiten Abfrageimpuls auf. Mit Hilfe der bekannten Zentralwellenlänge der Pumpimpulse kann nun bestimmt werden, zu welchem Zeitpunkt $\Pi(\lambda_{\text{Abfrage}})$ die jeweilige Farbe ihre maximale Intensität hat²³. Daraus lassen sich wiederum zum einen der Chirp bestimmen und zum anderen die Abfrageimpulse optimal komprimieren. Durch geeignete Spalte in den Kompressoren wird nun

²⁰ $t \rightarrow -t$ ändert das Meßergebnis nicht. Aus diesem Grunde sind z.B. Autokorrelationskurven (hintergrundfrei und interferometrisch) auch immer symmetrisch!

²¹ Fairchild FCCD122 - die Steuerung und Analog-Digital-Wandlung geschieht über einen TMS320C5x Integer-Signalprozessor (Texas Instruments).

²² Es wurden sogar Kristalle verwendet, die Domänen mit unterschiedlichen Lagen der optischen Achsen haben, wodurch die Bandbreite der Summenfrequenzerzeugung erheblich gesteigert werden konnte [38]. Dies kann durchaus in Analogie zur Röntgenstrukturanalyse gesehen werden: Drehkristall \leftrightarrow Debye-Scherrer-Verfahren.

²³ Bei der Erzeugung der Summenfrequenz gilt $\lambda_{\text{SF}}^{-1} = \lambda_{\text{Anreg}}^{-1} + \lambda_{\text{Abfrage}}^{-1}$ (Energieerhaltung). Eine Modellfunktion für $I_{\text{SF}}(t_{\text{Pump-Abfrage}}, \lambda_{\text{SF}})$ nimmt in t -Richtung gaußförmige Kreuzkorrelationskurven an, deren Nullpunkte und Amplituden von λ_{SF} abhängen. Daraus kann dann $\Pi(\lambda_{\text{Abfrage}})$ berechnet werden. Durch das Anpassen einer Modellfunktion wird eine **wesentlich höhere Genauigkeit** erreicht ($\ll 10$ fs), als es die Verwendung von 50 fs-Impulsen vermuten lassen würde.

die Situation umgekehrt (Abfrageimpulse spektral schmal, Pumpimpuls spektral breit) und die Pumpimpulse können komprimiert werden. Vor und zwischen den Messungen wird jeweils ein KK-FROG aufgenommen, da $\Pi(\lambda_{\text{Abfrage}})$, bzw. ein daran angepaßtes Polynom, später zur Korrektur der Zeitnullpunkte benutzt werden kann.

Ein Beispiel für diese Vorgehensweise zeigt das Kapitel 2.6, das sich mit der Erzeugung von Impulsen von unter 10 fs Länge beschäftigt. Details der experimentellen Realisierung sind in Kapitel 2.7 zu finden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß für jeden Anwendungszweck die geeignete Charakterisierungsmethode zur Verfügung steht: Grobjustierung bei nicht zu kurzen Impulsen mit der hintergrundfreien Autokorrelation (schnelles Scannen, unkritischer Aufbau), Charakterisierung der kürzesten Impulse mit der interferometrischen Autokorrelation (Aussage über Chirp, Zeitskalierung automatisch), Arbeiten bei hohen Impulsenergien mit FROG (volle Charakterisierung des Lichtfeldes) und Optimierung der Messung mit Kreuzkorrelations-FROG (aussagekräftige Bilder bzgl. des Chirps, Bestimmung der Zeitnullpunkte, Justieren der Gitter-Prismen-Kompressoren).

2.2 Der Titan:Saphir-Laser

In jedem Femtosekundenlasersystem steht ganz am Anfang der Oszillator. Seine Aufgabe ist die Erzeugung der kurzen Laserimpulse, die dann später verstärkt und zu den benötigten Wellenlängen konvertiert werden.

Bereits in den 80er Jahren wurde durch die Erschließung der breitbandigen Farbstoffe als Lasermedium die Technologie zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse entwickelt [40]. In den darauffolgenden Jahren wurde diese dann verfeinert, wodurch selbst für heutige Maßstäbe recht kurze Laserpulse ([41]: Rhodamin6G-Farbstofffaser bei 620 nm, $\tau = 30$ fs) mit den Farbstofflasern erreicht wurden. Durch Verwendung verschiedener Farbstoffe (z.B. Rhodamin700, 40 fs bei 770 nm) oder von Intra-Cavity-Frequenzverdopplung [42] war bereits ein beachtlicher Teil des optischen Spektrums abgedeckt. Auch Techniken wie Cavity-Dumping oder Synchronpumpen [43] waren gut verstanden. Der Nachteil bei diesen farbstoffbasierten Lasersystemen bestand im hohen Wartungsaufwand sowie der geringen Stabilität. Ab Anfang der 90er Jahre löste dann der mit Titan dotierte Saphir²⁴ als breitbandiges Festkörper-Lasermedium die Farbstoffe mehr und mehr ab. Ein solcher Ti:Saphir-Laser (siehe Abbildung 12) ist auch das „Herz“ des hier beschriebenen Lasersystems:

Ein VerdiTM-Dauerstrichlaser²⁵ pumpt mit etwa 4.2 W einen 4 mm langen, mit 0.15 Gewichtsprozent Titan dotierten und im Brewsterwinkel geschnittenen Saphir-Kristall *K*. Zur Abfuhr der Wärme ist dieser Kristall mit einem Peltier-Element auf 17 °C temperaturstabilisiert. Die extrem breitbandige Emission von 650 nm bis 880 nm [44] führt nun zu Lasertätigkeit in dem x-förmig gefalteten Resonator, bestehend aus den Spiegeln *F1* und *OC* auf der einen Seite sowie *F2*, dem gefalteten Prismenkompressor (*FM*, *P1*, *P2*) und *HR* auf der anderen Seite. Zur Erzeugung einer ausreichenden Besetzungsinversion muß der Pumplaser mit *L1*, einer antireflexbeschichteten BK7 Bikonvexlinse mit 10 cm Brennweite, in den Kristall fokussiert werden²⁶. Zur Realisierung eines optimalen Überlapps der Resonatormode mit dem gepump-

²⁴ Im folgenden kurz Ti:Saphir, Ti:Sa oder Ti:Al₂O₃ genannt.

²⁵ Diodengepumpter Nd:VVO₄ Laser, Intra-Cavity frequenzverdoppelt, 5.5 W maximale Ausgangsleistung bei 527 nm, Hersteller: Coherent.

²⁶ Eine ausreichende Besetzungsinversion wird ab einer Pumpleistung von ca. $1 \frac{MW}{cm^2}$ erreicht. Man beachte außerdem, daß der Hohlspiegel *F2* wie eine Zerstreulinse wirkt.

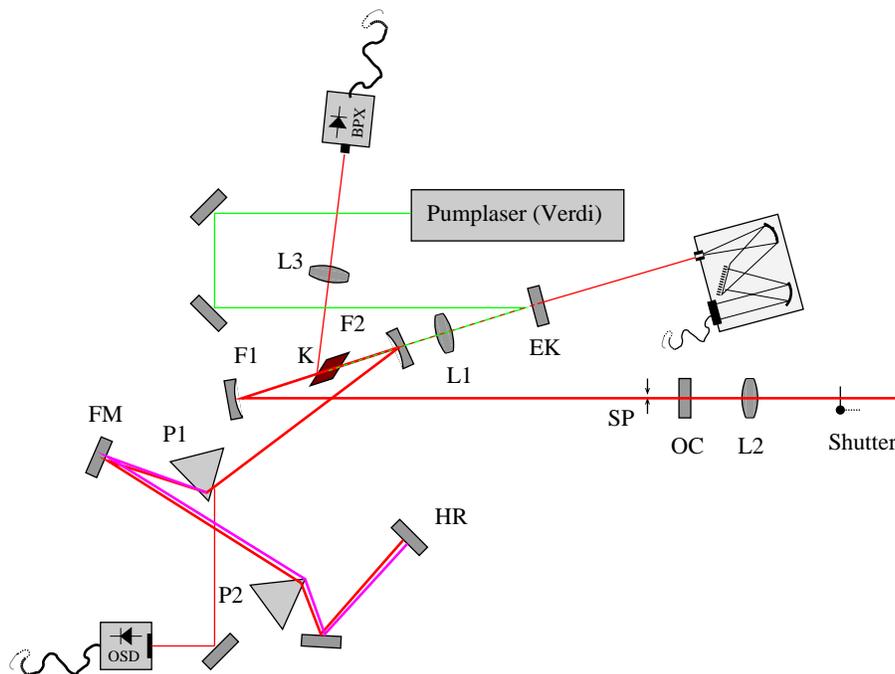


Abbildung 12: Schemazeichnung des Titan-Saphir Oszillators: K: 4 mm langer Ti:Sa-Kristall, L1: $f = 10$ cm Linse, F1 und F2: Faltungsspiegel $R_{CC} = 100$ mm, P1 und P2: Quarzprismen (60°) zur Chirpkompensation, L2: BK7-Linse ($f = 4$ m) zur Reduktion der Strahldivergenz, OC: Auskoppelspiegel ($R = 90\%$) und SP: Spalt für das Modelocking.

ten Volumen sind die Faltungsspiegel $F1$ und $F2$ gekrümmte Spiegel mit $R_{CC} = 100$ mm. Nun erzeugt der Durchgang des konvergenten Lichtbündels durch den im Brewsterwinkel geschnittenen Kristall einen Astigmatismus [45], der aber durch die richtige Wahl des Faltungswinkels des Resonators, im vorliegenden Fall 11° , weitgehend kompensiert werden kann [45]. Der aus den 60° Quarzprismen $P1$ und $P2$ bestehende Prismenkompressor mit einer Gesamtlänge von 532 mm dient der Kompensation der Dispersion der im Resonator befindlichen Komponenten. Die Armlängen des Resonators wurden für einen stabilen Laserbetrieb berechnet ($d_{K-OC} = 572$ mm, $d_{K-HR} = 888$ mm, $d_{Faltung} = 104$ mm, Theorie siehe [46]).

Der Titan:Saphir-Laser kann als Dauerstrichlaser oder im gepulsten Betrieb arbeiten. Wie der gepulste Betrieb erreicht und stabilisiert wird, soll im folgenden beschrieben werden:

Zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse müssen viele zehntausend Moden des Resonators simultan und phasenrichtig zueinander schwingen - die Moden müssen gekoppelt (engl. locked) sein. Dieses Modelocking geschieht in heutigen²⁷ Oszillatoren ausschließlich durch den Kerr-Effekt [48]: Befindet sich ein Impuls hoher Intensität im Resonator, so wird durch den Kerr-Effekt ($n(t) = n_1 + n_2 I(t)$) zusammen mit der gaußförmigen Intensitätsverteilung im Inneren des Kristalles eine transiente Linsenwirkung (Kerrlinse) induziert. Wie Rechnungen zeigen, wird dadurch der Bündeldurchmesser am Spiegel OC kleiner, wenn man die Kerrlinse durch eine leichte Vergrößerung (≈ 1 mm) des Faltungsabstandes kompensiert. Gleichzeitig verschiebt sich die Strahltaile im Kristall etwas in Richtung $F1$ (Kristallposition ebenfalls leicht anpassen) [49]. Bringt man nun noch einen Spalt SP direkt vor OC in den Resonator ein, so kann man

²⁷ „Frühe“ Ti:Saphir-Laser enthielten noch einen sättigbaren Absorber (Farbstoffjet) zur Unterstützung und zum Starten des Modelocking [47].

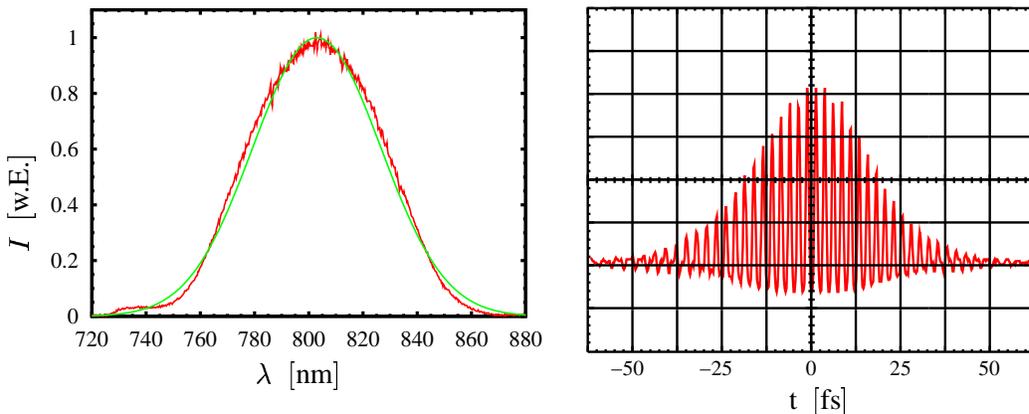


Abbildung 13: Spektrum (links, rot: Messung, grün: angepasstes gaußförmiges Spektrum, 47 nm FWHM) am Ausgang des Oszillators sowie eine interferometrische Autokorrelation (rechts), gemessen nach einem externen 99 cm langen Prismenkompressor bestehend aus Quarzprismen. Die Länge der Impulse beträgt 26 fs.

den Impulsbetrieb energetisch begünstigen²⁸ und stabilisieren. Der Prozeß des Modelocking ist im allgemeinen nicht selbststartend, sondern muß z.B. durch eine Längenvariation²⁹ des Resonators zusammen mit einer Erhöhung des Betrages der Dispersion³⁰ in Gang gesetzt werden. Einmal im Impulsbetrieb bleibt der Laser dann über Tage hinweg stabil in diesem Modus. Diese Art des Modelocking heißt in der Literatur Hard-Aperture-Kerrlense-Modelocking und führt durch den Spalt zu einer besseren Ausgangsmode (nahezu TEM₀₀ förmig) als Laserdesigns ohne Spalt³¹.

Inzwischen gibt es weitere Verbesserungen wie z.B. selbststartende Designs mit sättigbaren, absorbierenden Spiegeln (SESAMs [51]), bessere Dispersionskompensation durch sogenannte gechirpte Spiegel [18] und auch eine Fülle neuer Lasermaterialien für andere Wellenlängen [52]. Auch ließen sich alle Verfahren, die seinerzeit für die Farbstofffaser entwickelt wurden, eins zu eins auf den Ti:Saphir-Laser übertragen (z.B. Intra-Cavity Frequenzverdopplung [53], Cavity-Dumping [54],...) aber nun verbunden mit allen Vorteilen der Festkörper-basierten Technologie. Abbildung 13 zeigt das Spektrum am Ausgang des Ti:Saphir-Lasers sowie eine interferometrische Autokorrelation (Kap. 2.1.2), gemessen nach einem externen 99 cm langen Quarz-Prismenkompressor zur Kompensation der Dispersion des Auskoppelspiegels und eines Teils des Kristalles. Die Länge der Impulse ergibt sich unter der Annahme gaußförmiger Impulse zu 26 fs, was mit der spektralen Halbwertsbreite von 47 nm zu einem Bandbreiteprodukt von

²⁸ Beträgt die Dauerstrichausgangsleistung des Lasers z.B. 300 mW, so erniedrigt sie sich unter Einbringen des Spaltes auf 180 mW, um dann im modelockten Betrieb bei gleichbleibender Spaltstellung wieder auf >250 mW zuzunehmen. Erfahrungsregel: Ein zu großer Spalt führt zu einer Beendigung des Modelocking, wenn die Dispersion im Resonator nach dem Starten vergrößert wird, um die kürzest möglichen Impulse zu erreichen (Bei herausgeschobenem Prisma liegt eine negative Gesamtdispersion vor, im optimalen Betrieb ist sie nahe Null). Ein zu kleiner Spalt hingegen führt oft zu einem „atmen“, d.h. einem periodischen Schwanken der Ausgangsleistung auf der 10 μ s-Zeitskala.

²⁹ Periodisches „Wackeln“ an HR mit einem Lautsprecher mit ca. 200 Hz.

³⁰ Kurzes Herausschieben von P2 erzeugt negative Gesamtdispersion.

³¹ Der Preis ist ein zusätzliches optisches Element (Spalt). Bei dem in [50] postulierten durch den Spalt verursachten höheren Rauschen des Oszillators (vor allem bei 100 Hz), dürfte es sich wohl um ein Artefakt durch den dort zum Pumpen benutzten Ar⁺-Laser handeln (Position oder Richtung des Ausgangsstrahlenbündels des Ar⁺-Lasers verändert sich periodisch mit der Netzfrequenz, vgl. später). Daher überwiegen die Vorteile, die ein Spalt mit sich bringt.

$\Delta\nu\Delta t = c\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\Delta t = 0.56$ führt. Dieser Wert liegt recht nahe dem theoretischen von 0.441 [22], was für eine sehr gute Pulsqualität spricht.

Zur Online-Diagnose und als Hilfe beim Justieren steht im Laser noch eine „langsame“ Diode OSD50, die den Oberflächenreflex vom Prisma *PI* zur Bestimmung der mittleren Leistung detektiert, zur Verfügung. Eine „schnelle“ Diode³² dient einer Minimierung der Puls-zu-Puls Schwankungen, zur Detektion von Doppelpulsen sowie zur Synchronisation mit dem weiteren Aufbau. Ein Spektrometer, welches über eine Faser angekoppelt ist und das durch die Spiegel *F2* und *EK* transmittierte Licht analysiert, erlaubt eine fortlaufende Kontrolle des Spektrums. Am Ausgang des Lasers befindet sich aus Laserschutzgründen noch ein elektromechanischer Verschluss (Shutter). Eine Linse aus BK7 mit 4 m Brennweite dient der Reduktion der Divergenz. Die Daten des Titan:Saphir-Oszillators nochmals im Überblick:

Pumpleistung	4.2 W	Pumpwellenlänge	527 nm
Mittlere Leistung	≈300 mW	Impulsenergie	3 nJ
Länge der Impulse	26 fs	Wiederholrate ³³	100.694973 MHz
Zentralwellenlänge	802 nm	Spektrale Halbwertsbreite	47 nm

In vielen Anwendungen spielt das Puls-zu-Puls-Rauschen des Oszillators eine entscheidende Rolle. Ursachen und Auswirkungen des Oszillatorrauschens in unserem Falle sollen im folgenden kurz erläutert werden:

Wird das Rauschen eines gepulsten Lasers untersucht, so wird meist die Ausgangsleistung mittels einer schnellen Photodiode in einen Strom gewandelt und der resultierende Impulszug mit einem Spektrumanalysator fourierzerlegt. Man erhält im Frequenzraum einen Kamm, wobei der Abstand der Maxima die Wiederholrate des Lasers widerspiegelt. Aus den Seitenbändern³⁴ einer „Zinke“ des Kamms erhält man Information über eventuelle Puls-zu-Puls-Schwankungen sowie aus der Form der Seitenbänder auch über das Vorhandensein eines zeitlichen Jitters [56]. Man benötigt hierzu allerdings einen sehr großen Dynamikbereich von >100 dB, und eine Messung der niederfrequenten Komponenten ist schwierig³⁵. Da in unserem Falle jedoch der Timing-Jitter in der Größenordnung einiger fs unbedeutend ist, und mithin die Form der Seitenbänder uninteressant ist, wurde zur Evaluierung des hier verwendeten Oszillators ein anderer Weg eingeschlagen:

Mittels zweier schneller Photodioden wurde gleichzeitig die Intensität der Pumplichtquelle (Diode A) sowie die Ausgangsleistung des Oszillators (Diode B) aufgenommen und einem Niederfrequenz-Spektrumanalysator³⁶ zugeführt. Dieser ist in der Lage, das Amplitudenrauschen bis 50 kHz direkt zu messen sowie eine Aussage über die Korrelation zwischen den

³² BPX65 mit einer kompakten selbst entwickelten Schaltung vorgespannt auf 50 V erlaubt eine Grenzfrequenz >300 MHz. Impedanz angepaßt für 50 Ω.

³³ Gemessen mit einem Frequenzzähler, der mit einem Quarzofen bestückt war: Die sich daraus ergebende Resonatorlänge von 1490 mm stimmt recht gut mit der mit dem Lineal geschätzten von 1460 mm überein, wobei hier natürlich die Wege im Glas/Kristall noch nicht berücksichtigt sind.

³⁴ Schwankungen des Lasers entsprechen im wesentlichen einer Amplitudenmodulation und erzeugen somit Seitenbänder neben dem Träger. Der Frequenzabstand vom Träger entspricht dabei der Frequenz der Modulation. Eine Asymmetrie der Seitenbänder deutet auf eine Korrelation zwischen den Amplitudenschwankungen und einem Timing-Jitter hin [55].

³⁵ Der verwendete Analysator muß dann eine extrem hohe Auflösung aufweisen, und derartig schmalbandige Filter sind sehr teuer.

³⁶ Wavetek/Rockland Cross Channel FFT Spectrum Analyzer, $f_g^0 = 50$ kHz, $f_g^1 = 4$ Hz.

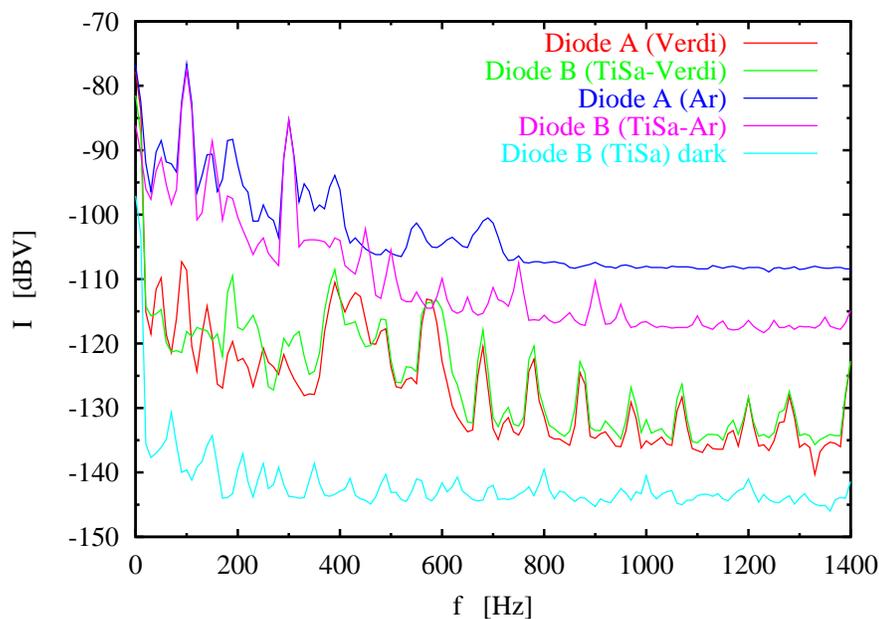


Abbildung 14: Rauschen des Oszillators (grün, rosa) bei Verwendung verschiedener Pumpquellen (rot: VerdiTM, lila: Ar⁺) im Vergleich zu den Pumpquellen selbst. Auffallend sind bei Verwendung des Argonionenlasers (lila, rosa) die starken Linien im unteren Frequenzbereich (Netzbrummen - siehe Text). Apparatebedingter Rauschuntergrund < -135 dBV (cyan). (0 dBV = 1 V, -135 dBV \approx 0.18 μ V)

beiden Dioden zu machen. Eine derartige vergleichende Messung für den VerdiTM sowie für einen Argonionenlaser³⁷ als Pumplichtquelle zeigt Abbildung 14. Die Belichtungsintensität auf beiden Photodioden war dabei so bemessen, daß im Leerlauf, d.h. bei Verwendung eines großen Abschlußwiderstandes ($R_a = 1 \text{ M}\Omega$), eine lichtinduzierte Spannung von jeweils 0.35 V an den Dioden anlag. Damit ist ein Sättigen³⁸ der Dioden bei der Messung ausgeschlossen und im Experiment wurde dann ein niederohmiger ($R_a = 50 \Omega$) Abschluß verwendet, um kurze Anstiegszeiten sicherzustellen.

Bei der Durchführung der Rauschmessungen zeigt sich durch die sehr hohe Empfindlichkeit des verwendeten Analysators, daß die Monitore im Labor eine signifikante Störquelle sind, die in den Powerspektren als Peaks bei den entsprechenden Zeilenfrequenzen nachweisbar sind.

Ferner zeigen die Messungen, daß das Rauschen des Oszillators im wesentlichen dem Rauschen der Pumplichtquelle folgt, die Korrelation zwischen beiden Dioden also hoch ist. Das ist bei den niedrigen Frequenzen auch zu erwarten³⁹. Der VerdiTM besticht durch sein um einen Faktor 10 niedrigeres Rauschen gegenüber dem Argonionenlaser, was sich auch direkt auf den Oszillator überträgt. Andererseits fallen beim Argonionenlaser die markanten Linien bei 50 Hz

³⁷ Large-frame Ar⁺-Laser: CoherentTM INNOVA 400-10 im multiline Betrieb.

³⁸ Würden die Dioden gesättigt betrieben werden, so würde der Gleichstromanteil dominieren und das schwache Rauschen nicht mehr sichtbar sein.

³⁹ Die Speicherzeit des Titan:Saphir-Kristalles beträgt etwa 3 μ s, so daß ab etwa 300kHz der Kristall optisch das Rauschen reduziert, was auch den in der Literatur [57] gezeigten Abfall des Rauschens hin zu höheren Frequenzen erklärt.

und 150 Hz auf, bei denen es sich um schlecht unterdrücktes Netzbrummen handelt⁴⁰. Eine genauere Analyse des Frequenzbereiches bis 200 Hz zeigt außerdem, daß das zur laufenden Optimierung der Ausgangsleistung des Lasers (PowertrackTM) verwendete Modulationssignal von 15 Hz⁴¹ ebenfalls leicht auf dem Ausgang und damit auch in der Oszillatorausgangsleistung nachweisbar ist. Für den Einsatz eines Oszillators als Seedquelle sind bei entsprechender Auslegung des Verstärkers (Sättigung der Verstärkung) Amplitudenschwankungen im Bereich von bis zu 1 % kein Problem, wenn damit nicht auch Änderungen der Impulseigenschaften einhergehen. Der praktische Betrieb zeigt, daß neben dem geringeren Rauschen des diodengepumpten Lasers weitere entscheidende Vorteile in seinem geringeren Wartungsaufwand, der geringeren Warmlaufzeit sowie seinem niedrigeren Energieverbrauch liegen.

Als Kuriosum sei zum Abschluß noch angemerkt, daß die Phase des elektrischen Feldes relativ zur Einhüllenden (siehe Abb. 6(a), Seite 8) bei derartigen modegelockten Lasern auf der μs -Zeitskala bis auf etwa $\frac{\pi}{10}$ konstant ist und durch aktive Regelung auch länger stabilisiert werden kann⁴². Dies entspricht einer absoluten Stabilität von etwa $150 \text{ as} = 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ [57].

2.3 Regenerative Verstärkung von Impulsen

Die Impulse aus dem Oszillator sind mit bis zu 3 nJ Impulsenergie und Spitzenleistungen in der Größenordnung von 100 kW ausreichend zur Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem BBO-Kristall. Andere nichtlineare Prozesse zur Erzeugung *abstimmbarer* Lichtimpulse, wie z.B. Kontinuumserzeugung oder parametrische Prozesse, erfordern jedoch wesentlich höhere Energien. Ein Versuch, die mittlere Ausgangsleistung eines Oszillators substantiell über 1 W zu bringen, führt meist zu einem Verlust des Modelockings. Niedrigere Wiederholraten, ermöglicht durch aktive Verfahren wie Cavity-Dumping (60 nJ Impulsenergie, bei 250 kHz, [59]) oder die Verwendung eines sehr langen Resonators (bis zu 50 nJ pro Impuls bei 10 MHz Wiederholrate [60]), bringen zwar bedeutend höhere Impulsenergien aber auch diese sind noch eine Größenordnung zu schwach.

In Anlehnung an die schon bei den Farbstofflasern verwendeten Verstärker (z.B. [61]) werden zur Lösung dieses Problems dem Oszillator meist Verstärker nachgeschaltet, wobei sich im wesentlichen zwei verschiedene Konzepte herauskristallisiert haben:

- Verstärkung in einem **Multipass-Verstärker**: Mittels eines Pulse-Pickers⁴³ werden einzelne Oszillatorimpulse ausgewählt und diese mehrfach über eine Anordnung von Faltungsspiegeln durch einen kurz zuvor gepumpten Ti:Sa-Kristall geschickt. Typische Werte sind dabei sechs bis 20 Durchgänge. Der Nachteil hierbei ist, daß die Impulse bei jedem Durchgang an leicht anderer Stelle sowie unter einem anderen Winkel durch den Kristall propagieren. Hieraus resultiert eine meist relativ inhomogene Mode des verstärkten Lichtes. Durch Einbringen einer Blendenschablone kann dieser Effekt verringert und außerdem die ASE⁴⁴ reduziert werden.

⁴⁰ Der Laser konsumiert immerhin 40 kW auf drei Phasen (deshalb 150 Hz) so daß die zur perfekten Siebung nötigen Kondensatoren unpraktikabel groß sein müßten. Auch die verwendete Kombination aus Ladedrossel, 1000 μF -Kondensator und Längsregler vermag das Netzbrummen nicht vollständig zu unterdrücken.

⁴¹ Siehe Coherents Entwicklungsreport zum PowerTrackTM ihrer Argonionenlaser [58].

⁴² Man kann dies durch interferometrische Korrelation zweier aufeinanderfolgender Impulse messen und durch winzige Variationen der Resonatorlänge beeinflussen.

⁴³ z.B. einer Pockelszelle, synchronisiert durch eine Photodiode.

⁴⁴ **Amplified Spontaneous Emission**: Das vom Kristall emittierte Fluoreszenzlicht wird ebenfalls verstärkt, räumt die „teuer aufgebaute“ Besetzungsinversion ab und erzeugt einen langen Impuls ($> 1 \mu\text{s}$) als Untergrund.

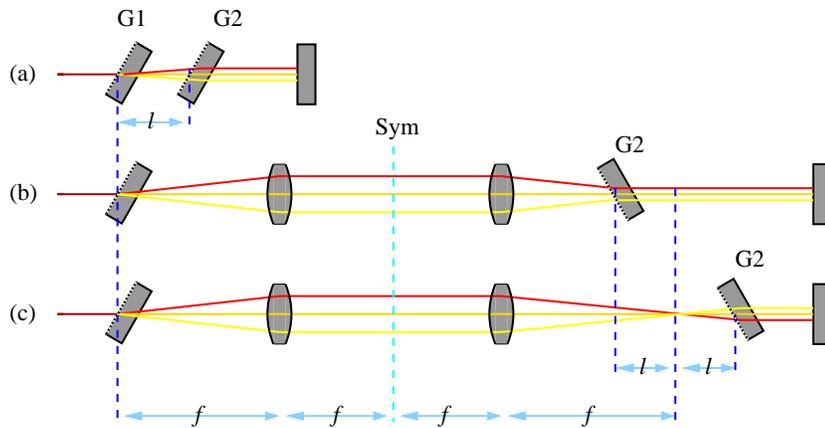


Abbildung 15: (a) Standard Gitterkompressor, Gitterabstand l . (b) Aufbau des Kompressors mit Teleskop in 4-f-Anordnung und (c) Aufbau des Expanders - dieser hat (bis auf die Linsen) dieselbe Dispersion wie Aufbau (a).

- **Regenerative Verstärkung** in einem Resonator: Ein Impuls des Oszillators wird aktiv mittels einer Pockelszelle in einen Resonator eingekoppelt, in dem sich ein gepumpter Ti:Sa-Kristall befindet. In diesem wird er bei jedem Umlauf verstärkt, bis die Besetzungsinversion im Kristall abgebaut ist (Sättigung der Verstärkung), worauf der Impuls wieder aktiv ausgekoppelt wird. Der Aufbau ist zwar komplizierter als eine Multipassanordnung, bietet dafür aber den Vorteil einer besseren Mode (Resonator!). Außerdem stellt die ASE kein Problem dar, da die Güte des Resonators erst mit Einkoppeln des Impulses hochgeschaltet wird. Typische Werte für die Anzahl der Umläufe sind 15 bis 22 Kristalldurchgänge.

Beide Varianten erfordern noch die künstliche Verlängerung der Impulse vor der Verstärkung zur Vermeidung nichtlinearer Effekte während des Verstärkungsprozesses sowie die Rekompensation der Impulse am Ausgang des Verstärkers. Da für die spätere Verwendung der Lichtimpulse (Kontinuumszerzeugung in Monomode-Glasfasern) eine gute Mode vorteilhaft ist, wurde für das in dieser Arbeit realisierte Lasersystem ein regenerativer Aufbau gewählt, der nun im Detail beschrieben werden soll.

2.3.1 Expander/Kompressor - Verlängerung der Impulse

Eine Möglichkeit zur reversiblen Verlängerung von ultrakurzen Lichtimpulsen besteht im Aufprägen eines definierten Chirps, der sich nach der Verstärkung wieder kompensieren lässt⁴⁵. Verschiedene Methoden zur Expansion von Impulsen wurden vorgeschlagen, am verbreitetsten sind aber Anordnungen mit Gittern, die zwar eine geringe Transmission⁴⁶ aufweisen, dafür aber hohe Expansionsgrade bei sehr kompaktem Aufbau ermöglichen:

Abbildung 15(a) zeigt einen Standardgitterkompressor (siehe auch Kap. 2.1.1, Seite 9) mit Transmissionsgittern, der wie gewohnt in der Mitte gefaltet ist, um mit nur zwei Gittern auszukommen. Die Dispersion dieser Anordnung ist durch die Gitterkonstante sowie den Gitterab-

⁴⁵ Daher heißt die Verstärkungsmethode auch **Chirped Pulse Amplification**.

⁴⁶ Gegenüber einer Transmission von nahezu 100 % von Brewsterprismen gehen bei der Beugung an einem sehr guten Gitter mindestens 15 % verloren.

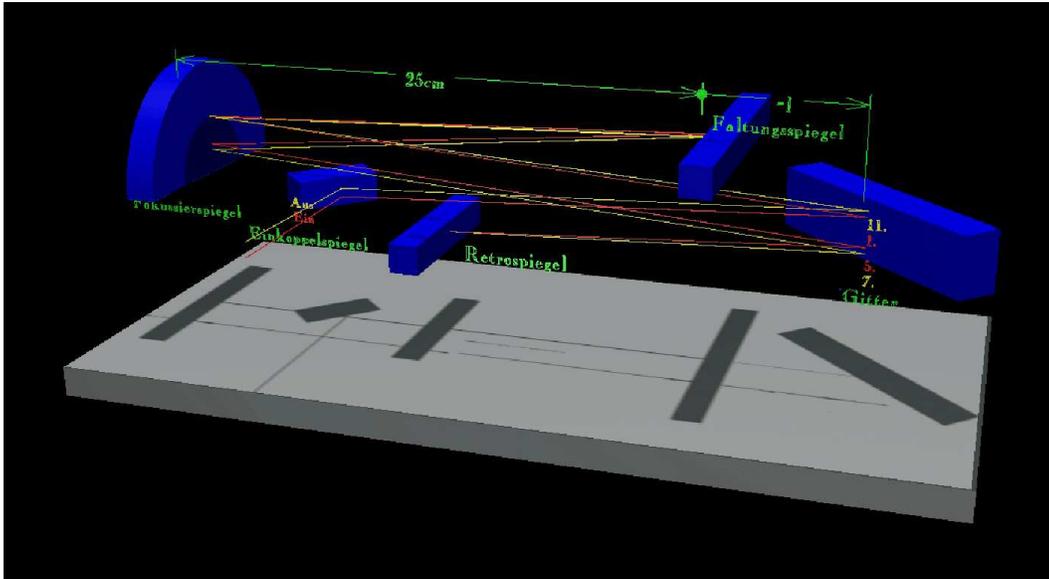


Abbildung 16: Zweifach gefalteter Aufbau des Expanders: Fokussierspiegel $R_{cc} = 50$ cm, $l \approx 7$ cm, Einkoppelung leicht von unten. Die Faltungsebene Sym aus Abb. 15 liegt beim untersten Spiegel.

stand gegeben. Damit ist allerdings nur eine negative GVD⁴⁷ realisierbar. Baut man jedoch ein Teleskop in 4-f-Anordnung ein, wie in Abb. 15(b) gezeigt, so kann man auch positive Dispersion erzeugen – mehr noch: Je nach Position des Gitters $G2$ kann die Dispersion kontinuierlich von positiven Werten (b) auf negative Werte (c) gebracht werden. Im speziellen Fall von (c) ist die Dispersion die gleiche wie beim in Abb. 15(a) gezeigten Aufbau (unter Vernachlässigung der Linsen).

Mathematisch ergibt sich die Dispersion β_2 eines Gitterkompressors zu

$$\beta_2 = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = -\frac{\lambda^3 l}{\pi c^2 d^2} \left[1 - \left(\frac{\lambda}{d} - \sin(\gamma) \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}.$$

Ein Einsetzen der im Experiment realisierten Werte ($\gamma \approx 34^\circ$, $\lambda = 800$ nm, $d = 0.71$ μ m, $l \approx 7$ cm) liefert $\frac{d^2\phi}{d\omega^2} \approx 1.9 \cdot 10^{-24} \frac{s^2}{m} \cdot l \approx 1.3 \cdot 10^{-25} s^2$. Weiter kann man unter der Annahme einer spektralen Breite der Impulse von 22 nm⁴⁸ die Länge⁴⁹ der expandierten Impulse zu etwa 8 ps abschätzen.

Im Experiment sind Expander und Kompressor nochmals an der mit Sym markierten Ebene gefaltet, und die Linsen sind durch einen sphärischen Hohlspiegel mit einem Krümmungsradius von 50 cm ersetzt. Man erreicht dadurch einen sehr kompakten Aufbau. Bei den Gittern handelt es sich um goldbeschichtete holographische Gitter (Zeiss) mit einer Gitterkonstante

⁴⁷ Abkürzung für Group velocity dispersion. Negative GVD bedeutet, daß langwelliges Licht gegenüber kurzwelligem verzögert wird.

⁴⁸ Durch Gain-Narrowing [62] nimmt während der Verstärkung die spektrale Breite des Lichtes kontinuierlich ab. Daher bestimmt die spektrale Breite am Verstärkeranfang die Untergrenze für die Impulslänge.

⁴⁹ Es ergibt sich ein $\Delta\omega$ von etwa $6 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$, entsprechend einer Gruppenlaufzeit von $6 \cdot 10^{13} \frac{1}{s} \cdot 1.3 \cdot 10^{-25} s^2 \approx 8$ ps.

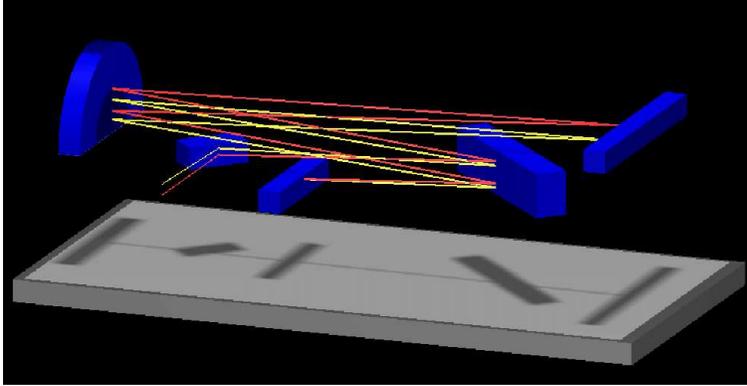


Abbildung 17: Aufbau des Kompressors: Verglichen mit dem Expander (Abb. 16) befindet sich lediglich das Gitter nun vor der Brennebene des Fokussierspiegels. Die vier Strahlengänge auf selbigem sind deutlich getrennt.

von $1400 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$, die in Littrowanordnung⁵⁰ benutzt werden. Bei dieser Wahl von Wellenlänge und Gitterkonstante treten nur die nullte sowie die erste Beugungsordnung auf. Dadurch wird ein höherer Wirkungsgrad möglich: Selbst bei den in Expander und Kompressor notwendigen vier Reflexionen am Gitter sind totale Transmissionen von $> 50\%$ realisierbar. Abbildung 16 zeigt eine Darstellung des Expanders zur Veranschaulichung des zweifach gefalteten Strahlenganges. Die Trennung von ein- und auslaufendem Licht geschieht wieder durch einen leichten Höhenversatz, wodurch z.B. zwei der vier Reflexe auf dem Hohlspiegel fast zusammenfallen, was andererseits beim Kompressor (Gitter vor dem Faltungsspiegel, siehe Abbildung 17) nicht der Fall ist.

Die Justierung der Expander-/Kompressorkombination geschieht, indem beim Expander ein beliebiger Abstand l eingestellt, der Littrow-Winkel aber möglichst genau justiert wird. Die verstärkten Impulse werden dann mit dem Kompressor unter gleichzeitiger Variation von l und γ optimal komprimiert⁵¹. Ein guter Startwert für l ist ein etwas kleinerer als der im Expander eingestellte, da die Impulse beim Durchlaufen der optischen Komponenten im Verstärker schon geringfügig kürzer werden.

2.3.2 Der Verstärker

Wie oben beschrieben geschieht die Verstärkung der Impulse, indem ein einzelner gechirp-ter Impuls des Oszillators in einen Resonator eingekoppelt wird (siehe Abbildung 18(a)), in welchem sich ein optisch gepumpter Ti:Sa-Kristall befindet (1). Einmal im Resonator, wird dieser mittels einer „Weiche“ geschlossen (2). Der Impuls propagiert nun im Resonator und wird bei jedem Umlauf um ca. einen Faktor 2.5 verstärkt. Nach etwa 17 Umläufen ist die Besetzungsinversion im Kristall abgeräumt und die Verstärkung sättigt. Nun wird die „Weiche“ wieder geöffnet (3) und der verstärkte Impuls ausgekoppelt (4). Durch Ausnutzen der Sättigung der Verstärkung kann das Puls-zu-Puls-Rauschen der verstärkten Impulse auf Werte nahe dem Rauschen des Pumplasers reduziert werden.

In Abbildung 18(b) ist die Funktionsweise der „Weiche“ veranschaulicht: Herzstück ist eine

⁵⁰ D.h. das gebeugte, spektral divergente Licht propagiert dem einfallenden Licht entgegen. Der Littrow-Winkel ($\gamma \approx 34^\circ$) ist sehr kritisch und durch ein „Ausspielen“ des Gitterwinkels gegen den Abstand l kann in gewissen Grenzen eine Kompensation nicht nur der zweiten, sondern auch der dritten Ordnung erreicht werden.

⁵¹ Bei einer Neujustierung mit Autokorrelationen oder dem FROG. Bei kleinen Korrekturen reicht meist ein Optimieren auf maximale Frequenzverdopplung in einem BBO-Kristall.

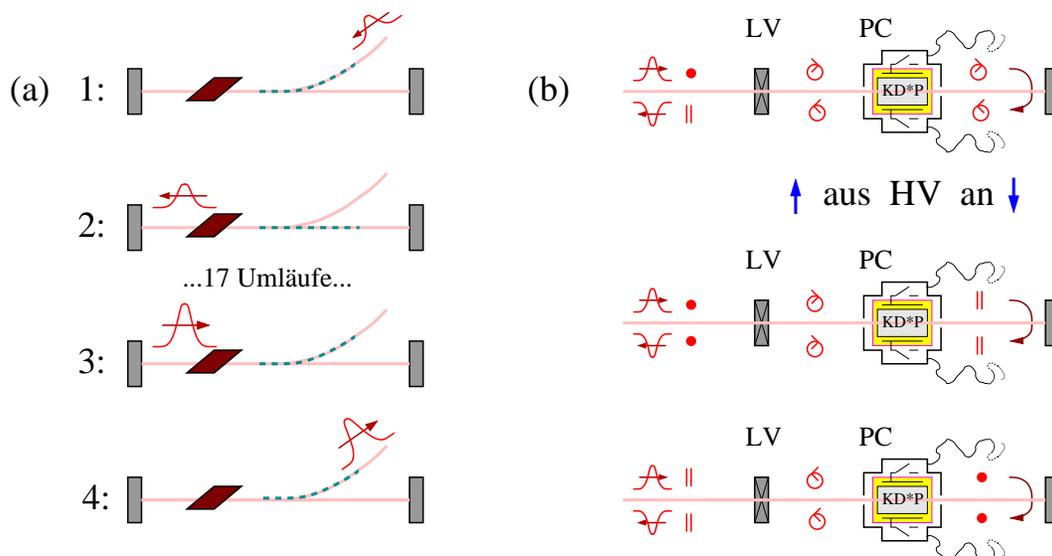


Abbildung 18: (a) Prinzip der regenerativen Verstärkung: Der Impuls wird in den Resonator eingekoppelt (1), dort verstärkt (2) und dann wieder aktiv ausgekoppelt (3) und (4). (b) Funktionsweise der „Weiche“ im Detail: $\lambda/4$ -Platte LV, Pockelszelle PC.

Pockelszelle (PC), die sehr schnell (<7 ns) von neutral auf $\lambda/4$ und wieder zurück geschaltet werden kann.

- In neutraler Stellung (keine Hochspannung) werden von links einfallende, senkrecht polarisierte Lichtimpulse durch das $\lambda/4$ -Plättchen (LV) zu zirkular polarisierten. Auf dem Weg durch die Pockelszelle passiert nichts, bei der Reflexion am Endspiegel wird der Drehsinn geändert, so daß nach einem zweiten Durchgang durch PC das Licht in LV zu liegend⁵² polarisiertem wird. Ebenso wird von links einfallendes, liegend polarisiertes Licht (Umkehrbarkeit der Lichtwege) auf senkrechte Polarisation gedreht.
- Mit anliegender Hochspannung jedoch (18(b) untere Bilder) wirkt PC ebenfalls wie eine $\lambda/4$ -Platte, so daß die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes bereits am Endspiegel um 90° gedreht ist und auf dem Rückweg wieder zurückgedreht wird.

Zusammenfassend kann die Kombination aus LV, PC und dem Endspiegel als ein Spiegel aufgefaßt werden, bei dem elektrisch bestimmt werden kann, ob er die Polarisation des Lichtes um 90° dreht oder nicht.

Der Gesamtaufbau des Verstärkerresonators wird wie in Abbildung 19 gezeigt gewählt: Ein Endspiegel besteht aus der LV-PC-Kombination, es befinden sich ferner der Kristall sowie ein Polarisator als Strahlteiler im Strahlengang. In neutraler Stellung werden alle einlaufenden Oszillatorimpulse – wie in Abbildung 19(HV aus) gezeigt – den Resonator einmal komplett durchlaufen und ihn dann wieder verlassen⁵³. Nun wird der Kristall durch einen gepulsten Laser optisch gepumpt. Danach wird die Hochspannung aktiviert, sobald sich ein Impuls im

⁵² Mit „liegend polarisiert“ wird Licht bezeichnet, dessen elektrisches Feld in der Tischebene oszilliert (auch waagrecht oder horizontal polarisiert). Ist das \vec{E} -Feld senkrecht zur Tischebene, wird das Licht als stehend, senkrecht oder vertikal polarisiert bezeichnet.

⁵³ Alle diese Impulse werden, falls der Kristall gepumpt ist, zweimal verstärkt.

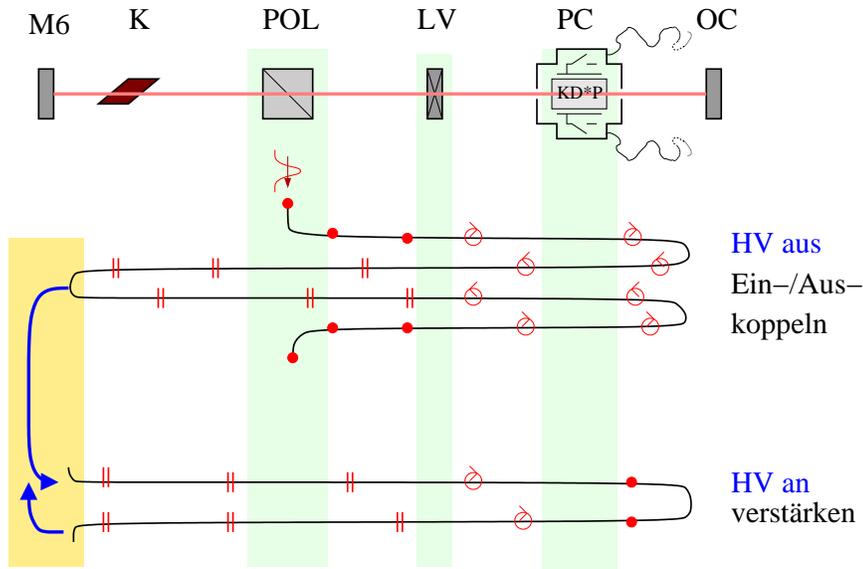


Abbildung 19: Prinzipieller Aufbau des Verstärkers (oben) und Funktionsprinzip bei der Verstärkung: Lichtweg ohne Hochspannung (mitte) und mit Hochspannung (unten) an der Pockelszelle. Befindet sich ein Lichtimpuls bei M6 (gelb unterlegt), so wird die Hochspannung eingeschaltet und damit der Impuls eingekoppelt (Wechsel vom oberen Lichtweg auf den unteren). Nach der Verstärkung wird die Hochspannung ebenso wieder abgeschaltet (Wechsel vom unteren auf den oberen Lichtweg).

Bereich von *K* und *M6* mit liegender Polarisationssebene befindet. Dieser Impuls bleibt im Resonator und wird, wegen seiner liegenden Polarisationssebene sowie dem im Brewsterwinkel geschnittenen Kristall, mit minimalen Verlusten verstärkt⁵⁴. Wird die Hochspannung abgeschaltet (der Impuls sollte sich dabei erneut auf der „Kristallseite“ befinden), so wird der verstärkte Impuls als senkrecht polarisierter Impuls ausgekoppelt. Die Impulse gelangen also auf demselben Weg in den Verstärker auf dem sie ihn um den Faktor 10^6 verstärkt auch verlassen. Wie geschieht hier die Trennung?

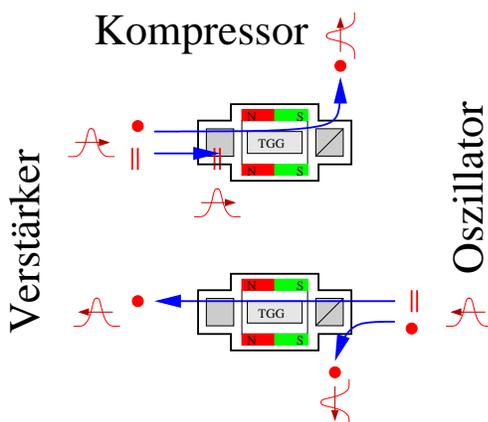


Abbildung 20: Der Faradayisolator ist die „Schaltzentrale“: Impulse vom Oszillator (unten) werden in der Polarisationssebene gedreht und gelangen zum Verstärker, die verstärkten Impulse werden zum Kompressor hin ausgeworfen (oben).

⁵⁴ Die währenddessen vom Oszillator einlaufenden Impulse durchlaufen den Resonator gar nicht, sondern werden sofort wieder ausgeworfen. Das unterschiedliche Verhalten PC(on)/PC(off) kann bei nicht gepumptem Kristall zur Justierung der Pockelszelle sowie der $\lambda/4$ -Platte verwendet werden.

Geeignetes Mittel ist ein Faradayisolator (siehe Abbildung 20): Durch ein starkes Magnetfeld ($\approx 1\text{ T}$) wird in einem nichtlinearen Kristall (TGG) die Umkehrbarkeit des Lichtweges aufgehoben (Photonen haben Spin 1). Der Faradayisolator ist an beiden Seiten mit einem Polarisator ausgerüstet,

- so daß von links vom **Verstärker** kommendes Licht transmittiert wird (Abb. 20(oben)). Falsch (senkrecht) polarisiertes Licht wird nach unten umgelenkt und geblockt. Im TGG-Kristall bleibt die Polarisation des Lichtes aus dem Verstärker dann unverändert [63] und es wird am Ausgangspolarisator zum Kompressor reflektiert⁵⁵.
- so daß von rechts vom **Oszillator** als liegend polarisiertes Licht kommende Impulse den ersten Polarisator gerade passieren, aber im TGG-Kristall auf senkrechte Polarisation gedreht werden. Daher durchqueren sie den zweiten Polarisator ebenfalls gerade und gelangen in der richtigen Polarisation (senkrecht) zum Verstärker.

Durch diese Wahl der Polarisationen und des Aufbaus kommt man mit einem Minimum an zusätzlicher, teurer und dispersiver Polarisationsoptik im Strahlengang aus.

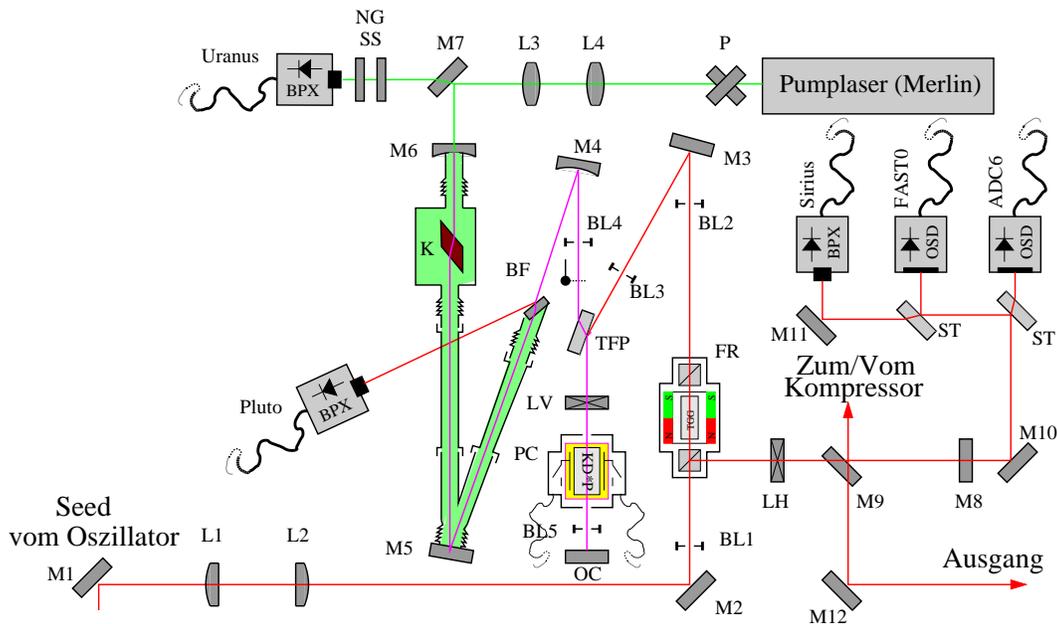


Abbildung 21: Vollständiger Aufbau des regenerativen Verstärkers inklusive Kompressor und Diagnosedioden⁵⁷. Beschreibung siehe Text.

⁵⁵ Genau genommen enthält der Isolator FR780BB von Gsänger Optoelektronik neben dem TGG-Kristall noch eine doppelbrechende Quarzplatte, so daß in Abb. 20 die Polarisation von links kommenden Lichtes durch die Platte zuerst um 45° vor- und dann durch den TGG-Kristall wieder zurückgedreht wird. Bei von rechts kommendem Licht wird die Polarisation zweimal um je 45° weitergedreht, also um 90° . Durch diesen Trick erreicht man eine höhere spektrale Bandbreite von über 100 nm [63].

⁵⁷ Die angegebenen Namen (Pluto,...) dienen lediglich einer einfacheren Handhabung des Systems im täglichen Laborbetrieb oder bezeichnen den Wandler (ADC, FAST(-Bus)) und den Kanal, über den die Dioden ausgelesen werden können.

Abbildung 21 zeigt den vollständigen, realisierten Aufbau des Verstärkers: Der Resonator, bestehend aus dem Spiegel $M6$ bis zum Auskoppelspiegel OC ⁵⁸ (Strahlengang im Resonator magenta eingezeichnet), befindet sich vom Endspiegel $M6$ bis zum Brewsterfenster BF (1 mm QS-Glas) im Vakuum⁵⁹. Zur Wartung können mit Faltenbälgen eingesetzte und mit O-Ringen gedichtete Rohrstücke schnell entnommen werden. Der Kristall befindet sich in einer Plexiglasbox und wird durch ein Peltierelement⁶⁰ auf $< -20^\circ C$ gekühlt. Eine Vakuumumgebung wurde gewählt, da eine tiefere Kristalltemperatur die Ausbildung einer thermischen Linse verringert [64] und zu einem höheren Gain führt. Außerdem ist das Risiko einer Zerstörung von Spiegeln durch die Abwesenheit von Sauerstoff⁶¹ und Staub reduziert.

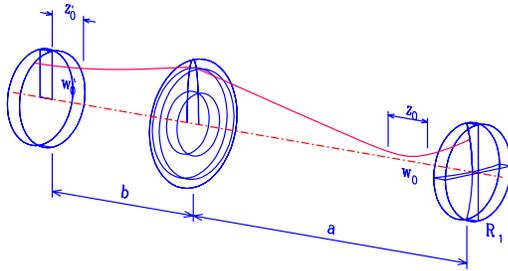


Abbildung 22: Intensitätsverteilung im Verstärkerresonator (zur Illustration als linearer Resonator mit Linse gezeichnet): Modendurchmesser bei der Pockelszelle $w_0' = 1.6$ mm, beim Kristall $w_0 = 0.5$ mm, Armlängen $a = 120$ cm und $b = 60$ cm.

Der Resonator wurde so berechnet, daß der Modendurchmesser bei OC und der Pockelszelle möglichst groß ($\beta \approx 1.6$ mm) und das Licht hier parallel ist. $M6$ und $M4$ sind gekrümmte Spiegel ($R_{cc}^{M6} = 75$ cm, $R_{cc}^{M4} = 200$ cm), wodurch der Modendurchmesser am Kristall verringert wird ($\phi \approx 0.5$ mm) und es somit leichter ist, mit dem Pumplaser⁶² eine Besetzungsinversion zu erzeugen. Das optische Pumpen geschieht von hinten durch den antireflexbeschichteten Spiegel $M6$, wobei mittels des Periskops P die Strahlhöhe des Pumplasers und vermöge des vergrößernden Teleskops $L3$ und $L4$ ($f^{L3} = 50$ mm, $f^{L4} = 40$ mm) die Mode angepaßt wird. Der im Prinzipschaltbild Abb. 19 als Würfel gezeichnete Polarisator zum Ein- und Auskoppeln der Impulse ist im Experiment als Dünnschichtpolarisator ausgebildet. Dadurch wird bei gleichbleibend hoher Transmission für das liegend polarisierte Licht während der Verstärkung (17 Umläufe!) die Dispersion verringert. Der Preis⁶³ hierfür ist eine verminderte Reflektivität

⁵⁸ Der Leser mag sich fragen, warum ein Auskoppelspiegel $R = 98\%$ eingebaut ist, während der Rest des Aufbaus auf minimale Verluste optimiert ist. Der Zweck des Auskoppelspiegels ist hier, daß im Falle von Wartungsarbeiten - wenn der Verstärkerresonator freilaufend mit der Pockelszelle als Güteschalter betrieben wird - ein Mechanismus zur Begrenzung der maximalen Intensität im Resonator existiert. Nur allzuleicht können sonst durch die resultierenden ns-Impulse Spiegel zerstört werden.

⁵⁹ Eine kleine Drehschieberpumpe evakuiert ständig das System auf einen Druck von unter 1 Torr (≈ 100 Pa). Zur Sicherheit (falls das Ölrückflußventil der Pumpe im Falle eines Stromausfalles nicht schließen sollte) befindet sich noch eine Druckflasche sowie ein Ölfilter in der Leitung. Außerdem kann das System über ein Nadelventil vor dem Öffnen kontrolliert mit Stickstoff geflutet werden.

⁶⁰ Mit einem zweistufigen 150 W-Element wird die Temperatur von einer selbstentwickelten Elektronik bei $\approx -20^\circ C$ auf $< 0.25^\circ C$ stabilisiert.

⁶¹ Die Alternative einer Stickstoffspülung wurde verworfen, da wegen des langen optischen Weges der Impulse im Resonator (≈ 40 m!) bereits kleinste Gas/Luftbewegungen zu einem erhöhten Rauschen führen.

⁶² Spectra-Physics MerlinTM, dauerstrich-lampengepumpter, akustooptisch gütegeschalteter und intra-cavity frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser. Pulslänge ca. 300 ns, bei bis zu 16 mJ Impulsenergie, nach Umrüstung **so-gar** CE-konform.

⁶³ Der TFP800 von Laser Components erreicht bei einem fachen Einfallswinkel von 72° eine P-Transmission von 99%. Erkauft wird das mit einer schlechteren Reflexion von nur 80% für das senkrecht polarisierte Licht [65].

für senkrecht polarisiertes Licht: Die Verstärkerausgangsleistung könnte um 20 % höher sein. Die Pockelszelle⁶⁴ befindet sich mit der selbstentwickelten Hochspannungselektronik⁶⁵ in einem hermetisch dichten, hartgelöteten Kupferkasten, der zusammen mit einer aufwendigen Befilterung durch Ferrite die Emission elektrischer Störungen weitgehend unterbindet⁶⁶. Eine weitere Maßnahme zur Reduzierung der elektrischen Störeinstrahlungen ist die galvanische Trennung der Meßelektronik von der restlichen Elektrik sowie die Vermeidung einer elektrischen Ankoppelung von Photodioden im „verseuchten“ Teil der Anlage: Photodioden nahe der Pockelszelle sind zu vermeiden und werden über 200 μm Standardglasfaser mit Licht versorgt.

Im Resonator befindet sich neben der $\lambda/4$ -Platte *LV* noch ein elektromagnetischer Shutter, um den Resonator während Wartungsarbeiten⁶⁷ oder der Warmlaufphase zu blocken.

Das Seedlicht wird vom Expander kommend nach einer Anpassung der Mode im verkleinerten Teleskop, bestehend aus den Quarzlinsen *L1* und *L2* ($f^{L1} = 200 \text{ mm}$, $f^{L2} = -100 \text{ mm}$) mittels *M2* und *M3* in den Verstärker eingekoppelt. Das zurückkommende verstärkte Licht wird dann, nachdem die Polarisierung mit der $\lambda/2$ -Platte *LH* wieder auf liegend gedreht wurde (Wirkungsgrad der Gitter besser!), mittels *M8* und *M9* in den Kompressor eingekoppelt, um diesen dann über *M9* hinweg zu verlassen.

Wie im Oszillator gibt es zur Online-Diagnose im Aufbau einige Kontrollioden, die wieder ausschließlich mit Transmissionsverlusten (z.B. *M8*) und Reflexen (*BF*) betrieben werden. Im täglichen Laborbetrieb erwies sich eine hohe Temperaturkonstanz (besser $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) der Laborluft als Voraussetzung für einen stabilen Betrieb des Lasersystems über mehrere Stunden hinweg. Da auch viele der Komponenten des Lasersystems Wärme produzieren, die abgeführt werden muß, sei das realisierte Kühlsystem kurz beschrieben:

Für höchste Temperaturkonstanz wurde ein Wasserkreislauf eingerichtet, dessen Temperatur durch Gegenkühlung mit dem $8 \text{ }^\circ\text{C}$ kalten Wasser der Hauskühlung auf die Umgebungstemperatur⁶⁸ geregelt wird. Wie Abbildung 23 zeigt, werden hiermit alle Wärmequellen gekühlt, wobei die Kühlplatte unter dem YLF-Laser gesondert zu erwähnen ist: Der komplette Kopf dieses Lasers erwärmt sich im Betrieb auf $29 \text{ }^\circ\text{C}$, was sich durch die damit verbundene ungleichmäßige Ausdehnung des Tisches verheerend auf die Experimente auswirkt. Dieser Effekt wird durch die zwischen Kopf und Tisch eingebaute Kühlplatte deutlich verringert. Außerdem sind im Labor zehn Temperatursensoren zur laufenden Überwachung der kritischen Temperaturen installiert, und die Luftklimatisierung des Labors wird durch zwei zusätzliche 3 kW Luft-Kühler unterstützt.

⁶⁴ Gsänger LM8IM, $U_{\lambda/4} = 3.2 \text{ kV}$, KD*P in Immersionsöl, Fenster und Kristall gekeilt, Außenseite der Fenster AR-beschichtet für 1064 nm (für 800 nm auch brauchbar) [66].

⁶⁵ Fünf MOS-FETS werden von einer Avalanche-Stufe über einen Koppeltrafo simultan geschaltet, so daß bei Verwendung selektierter Bauteile bis zu 5 kV in 5 ns geschaltet werden können.

⁶⁶ Hier werden in $\approx 5 \text{ ns}$ ca. 4000V an eine Kapazität (den KD*P-Kristall) angelegt und wieder abgeschaltet. Das erzeugt kräftige Störungen bis in den GHz-Bereich, die eine Hauptstörquelle bei der späteren Detektion von wenigen Photonen sind (entsprechend der Detektion weniger pC elektrischer Ladung).

⁶⁷ Bei einer Grundjustierung wird zuerst der Resonator *M6-OC* freilaufend justiert, dann *BF*, *TFP* und *PC* eingebaut (Andreaskreuz!), wobei zwischendurch immer auf optimale Lasertätigkeit optimiert wird. Die Laserschwelle liegt mit allen Komponenten im Resonator deutlich unter 2 kW elektrischer Pumpleistung am Merlin (entsprechend etwa 2 W optischer am Verstärkerkristall) [67].

⁶⁸ Höchste Stabilität des Systems wird nur erreicht, wenn Temperaturgradienten vermieden werden. Daher wird das Kühlwasser für die einzelnen Komponenten (\rightarrow Abb. 23) auf die Labortemperatur, die also die Leitgröße ist, temperiert.

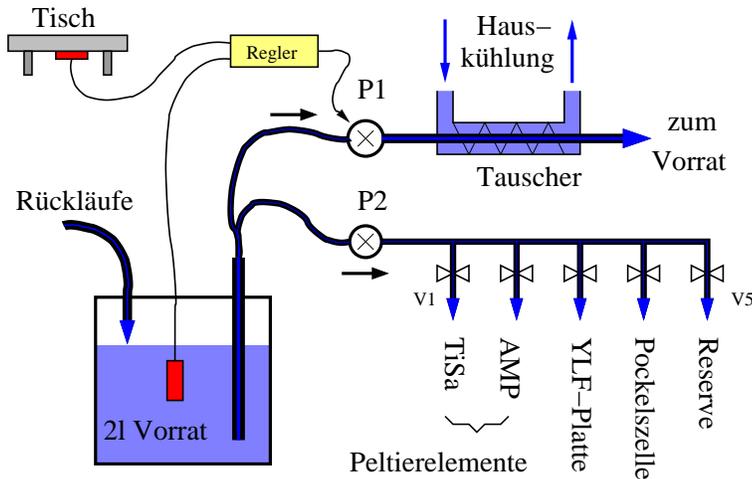


Abbildung 23: Kühlung und Temperaturregelung des Verstärkers: Die zu kühlenden Teile werden durch P2 mit Wasser aus dem Vorratsbehälter versorgt. P1 pumpt bei Bedarf Wasser durch den von der Hauskühlung gegengekühlten Wärmetauscher, wobei die Regelung versucht, die Temperatur des Vorratsgefäßes ständig auf Raumtemperatur (genauer: Temperatur der Tischunterseite) zu halten.

2.3.3 Charakterisierung des Verstärkers

Die Charakterisierung des Verstärkers erfolgte während und nach der Justierung über den in Kapitel 2.1.4, Seite 14 beschriebenen FROG-Aufbau. Abbildung 24 zeigt eine FROG-Trace sowie die daraus rekonstruierten Impulsformen:

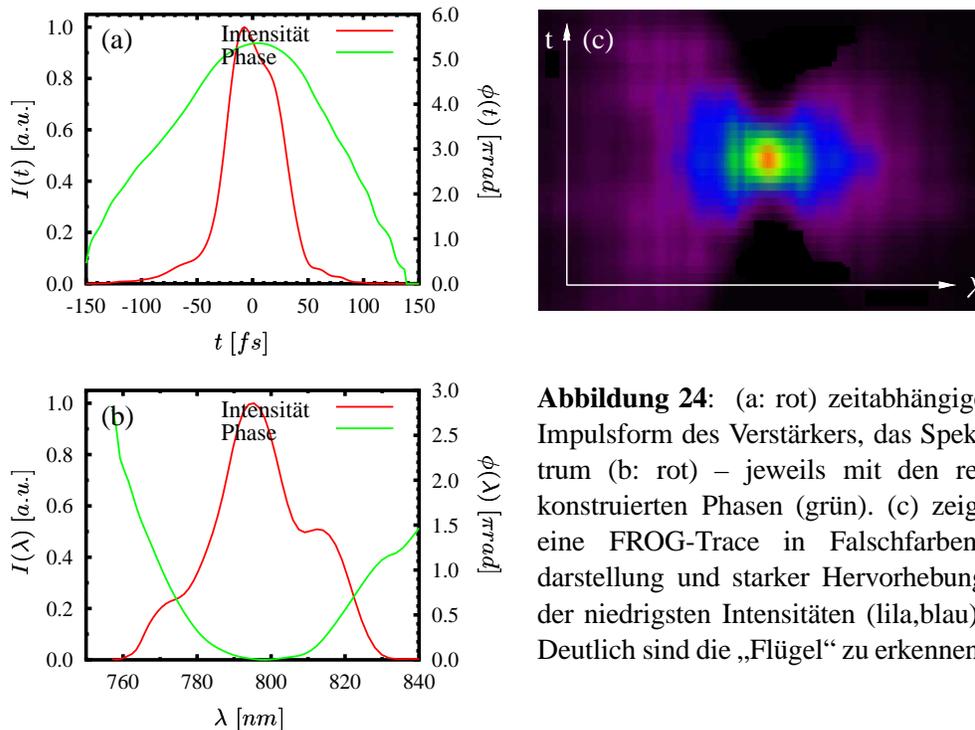


Abbildung 24: (a: rot) zeitabhängige Impulsform des Verstärkers, das Spektrum (b: rot) – jeweils mit den rekonstruierten Phasen (grün). (c) zeigt eine FROG-Trace in Falschfarbendarstellung und starker Hervorhebung der niedrigsten Intensitäten (lila,blau): Deutlich sind die „Flügel“ zu erkennen.

In (a) ist die rekonstruierte, zeitabhängige Intensität der Ausgangsimpulse zusammen mit dem zeitlichen Phasengang abgebildet. Die Länge der Impulse ergibt sich zu unter 80 fs. In (b) ist das Spektrum zusammen mit dessen spektralem Phasengang gezeigt – die Modulation im Spektrum ist für die leicht asymmetrischen „Füße“ bei den Impulsen verantwortlich. Für die Experimente spielen diese jedoch keine Rolle, da sie beim folgenden nichtlinearen Verdopplungsprozeß aufgrund ihrer niedrigen Intensität völlig verschwinden. Der Phasengang im zentralen Bereich des Spektrums kann als nahezu konstant angesehen werden. An der „flügelförmigen“ Intensitätsverteilung für die Randwellenlängen (Abb. 24(c)) ist leicht zu erkennen, daß der Restchirp im Ausgang des Verstärkers durch die mit einem einfachen Gitterkompressor nicht komprimierbaren Terme höherer Ordnung ($\beta_n, n > 2$) zustandekommt. Der Impuls hat bei seiner Verstärkung immerhin ca. 15 cm Saphir und weit über 25 cm anderweitiger (*PC, TFP, BF*) Materie passiert, was für diesen inkompressiblen Restchirp verantwortlich ist. Im Anhang D auf Seite 160 sind noch weitere FROG-Messungen mit Impulsformen gezeigt, die auf fehlerhafte Justierung oder defekte Komponenten hindeuten. Folgende Tabelle faßt die Parameter des regenerativen Verstärkers nochmals kurz zusammen:

Pumpleistung (Merlin)	7 W	Pumpwellenlänge	527 nm
Länge der Pumpimpulse	300 ns	RMS Rauschen über 1000 Schüsse	<0.2 %
Seed bei 802 nm	300mW	Transmission Expander/Kompressor	45 % ..50 %
Mittl. Ausgangsleistung	>300 mW	Wiederholrate	1007 Hz
Impulslänge	<80 fs	RMS Rauschen über 300 Schüsse	<0.3 %
Zentralwellenlänge	794 nm	Impulsenergie	$\approx 300 \mu\text{J}$
Strahldurchmesser	$\approx 3 \text{ mm}$	Spitzenleistung	>3.5 GW

2.3.4 Ausblick, Stand der Technik

Das hier vorgestellte Lasersystem wurde weniger auf eine hohe Leistung oder möglichst kurze Impulse hin optimiert. Vielmehr lag der Schwerpunkt auf einem niedrigen Schuß-zu-Schuß-Rauschen, einer guten Mode der Ausgangsimpulse und einer hohen Langzeitstabilität. Die Erzeugung von kurzen Impulsen wurde ganz bewußt nicht angestrebt: Für die folgende Wellenlängenwandlung (siehe Kapitel 2.5) sind zu kurze Lichtimpulse (<60 fs) aus dem Verstärker eher nachteilig, da sie die Verstärkungsbandbreite der NOPAs einschränken. Um dennoch einen Eindruck vom derzeit technisch machbaren zu vermitteln, sei kurz der Stand der Technik umrissen:

Mittlerweile gibt es sowohl regenerative Verstärker (z.B. RegATM von Coherent, CPA2001TM von Clark MXR) als auch Multipass-Verstärker (z.B. Alpha10TM von BMI/Soliton) mit Pulsenergien im Bereich von 1 mJ, Pulslängen von 100 fs sowie der Standardwiederholrate von 1 kHz kommerziell zu kaufen. Stand der Technik sind derzeit jedoch verstärkte Impulse mit herab bis zu 20 fs bei 1 mJ Pulsenergie [68]. Was möglichst hohe Feldstärken anbelangt, so sind durch dreistufige Multipass-Verstärkung bis zu 30 TW Spitzenleistung bei 30 fs Pulslänge und Wiederholraten um 10 Hz [62, 69] erreicht worden.

Ein wesentlicher Fortschritt hin in Richtung zu wartungsarmen Systemen bei gleichzeitiger Verkürzung der Pulsdauer ist das Einbringen eines Pulseshapers als aktives Element in den Expander: Die im Expander aufgeprägte Phasenänderung wird mitverstärkt, so daß der Kompressor am Ausgang bei geeigneter Wahl des Phasenganges sehr kurze Impulse erzeugen kann.

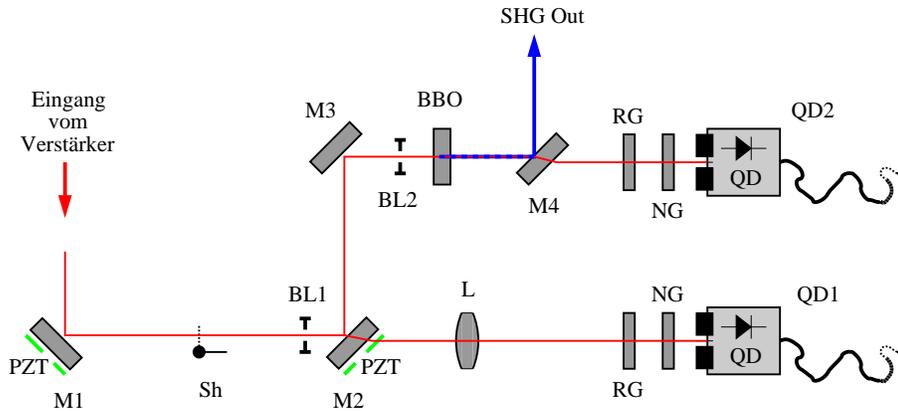


Abbildung 25: Aufbau der Strahlstabilisierung: Vermöge der piezo-bestückten Spiegel M1 und M2 sowie den Quadrantendioden QD1 und QD2 kann die Lage des Strahlenbündels auf wenige μm überwacht und stabilisiert werden (siehe Text). Der Kristall BBO erzeugt das später benötigte blaue Pumplicht und ist aus Platzgründen hier eingebaut.

Außerdem kann ein Algorithmus [70] die Pulslänge so ständig optimieren. Dieses Prinzip wurde bereits mit einem LCD-Display [71], einem deformierbaren Spiegel [72] sowie einem akustooptischen Modulator demonstriert. Ein ganz neuer, eleganter Ansatz mit einem kollinearen akustooptischen Modulator⁶⁹ [73] wird sicher in naher Zukunft Einzug in die kommerziellen Systeme halten. Bei diesen aktiven Methoden zur Impulskompression wurden routinemäßig Pulslängen bis unter 20 fs erreicht.

Aber auch im Bereich der Faserlaser und Faserverstärker sind unterdessen mittlere Leistungen im Bereich $>1\text{ W}$ (IMRA) und Impulslängen unter 100 fs erreichbar. Es steht somit zu erwarten, daß in wenigen Jahren die Femtosekundentechnologie als Plug-and-Play-Lösung zur Verfügung stehen wird.

2.4 Strahlgestabilisierung

Die Erfahrung beim Aufbau des Experimentes zeigte, daß sich bereits leichte Variationen der Strahlage nach dem Verstärker, z.B. durch leichte Veränderungen der Labortemperatur, sehr nachteilig auf das Experiment auswirken⁷⁰. Um diese Störgröße zu eliminieren, wurde zwischen Verstärker und dem weiteren Aufbau eine Strahlgestabilisierung eingebaut (siehe Abb. 25):

Das Ausgangsstrahlenbündel des Verstärkers verläuft über zwei mit je zwei Piezoelementen (PI, P-820.10, Niederspannungsstapelpiezoelemente, max. $20\ \mu\text{m}$ Stellweg.) bestückte Spiegel (M1 und M2). Ferner wird über zwei Quadrantendioden, die über einen geeigneten AD-Wandler⁷¹ bei jedem Schuß ausgelesen werden, die aktuelle Strahlage erfaßt. Um nicht zusätzliche Komponenten in den Strahlengang einbringen zu müssen, wurde das Signal für die Quadranten-

⁶⁹ Das ist der einzige Ansatz zur aktiven, adaptiven Impulsformung, der gänzlich ohne Gitter oder Prismen auskommt - die Erzeugung einer Fourierebene, in der die Farben einzeln zugänglich sind, entfällt hier gänzlich.

⁷⁰ Der Kerndurchmesser der später zur Verkürzung der Impulse verwendeten Glasfaser beträgt nur ca. $5\ \mu\text{m}$, und diesen Kern gilt es über Stunden hinweg zu treffen.

⁷¹ Ladungssensitiver AD-Wandler mit schnellem Sample-and-Hold-Glied: Typ 2249W, 12 Kanäle, 10 Bit. Wegen des zum Auslesen des Wändlers benutzten Bussystems (CAMAC-Bus) werden diese Wandler oft umgangssprachlich als CAMAC bezeichnet.

dioden aus „Verlustlicht“ gewonnen, das die Spiegel $M2$ und $M4$ transmittiert, wobei die Intensität durch Graufilter (NG) angepaßt und das Umgebungslicht durch den RG780 Filter geschwächt wurde. Ferner wird mittels der durch die Linse L realisierten Abbildung⁷² erreicht, daß eine Rückwirkung des Regelkreises ($QD2 \leftrightarrow M2$) auf den Regelkreis ($QD1 \leftrightarrow M1$) ausgeschlossen ist. Umgekehrt ist das jedoch nicht der Fall. Die Regelung geschieht mittels eines PI-Reglers⁷³ auf einem Rechner, der - potentialfrei an die Synchronisationselektronik des Verstärkers angekoppelt - über selbstentwickelte DA-Wandler und Piezotreiber die Spiegel steuert. Der Shutter Sh dient zum automatischen Blocken des Strahles bei der Bestimmung des Untergrundes von AD-Wandler und Quadrantendioden. Der 2 mm dicke und in einem Winkel von 30° zur optischen Achse geschnittene BBO -Kristall erzeugt durch Frequenzverdopplung das später zum Pumpen der parametrischen Verstärker benötigte blaue Licht und ist aus Platzgründen hier eingebaut.

Im praktischen Einsatz wird der Laser zunächst auf die beiden Blenden $BL1$ und $BL2$ gelegt, danach erfolgen die Untergrundbestimmung und eine Feineinstellung mittels der Quadrantendioden (Piezos in Mittelstellung), worauf der Regelkreis aktiviert werden kann. Der zur Verfügung stehende Weg der Piezos von $\pm 10 \mu\text{m}$ reichte normalerweise für ca. 8 h aus.

2.5 Wellenlängenkonversion - Parametrik

Während noch vor zehn Jahren in Experimenten mit gepulsten Lasern Licht einer gewünschten Wellenlänge durch Kontinuumserzeugung gefolgt von einer Verstärkung in Farbstoffmultipassanordnungen generiert wurde [74, 75], so sind heute parametrische Verfahren (z.B. **Optical Parametric Amplification**) Stand der Technik. Diese benutzen die Wechselwirkung von intensivem Pump-Licht mit einem Festkörper, um in einem parametrischen Prozeß die Photonen gewünschter Energie zu erzeugen⁷⁴:

Vom Nachweis der Gitterstruktur der Kristalle (Laue, 1912) dauerte es bis 1951, bevor Huang die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und den „Gitterwellen“ formal richtig beschrieb (Polaritonen). In den folgenden Jahren wurde dann intensiv an der Erfassung von anisotropen und aus vielatomigen Molekülen bestehenden Kristallen gearbeitet. Wegen der hohen Intensitäten, die zur Sichtbarmachung dieser Wechselwirkung nötig sind, blieb ein experimenteller Nachweis bis zur Entwicklung des LASERs aus.

Die Grundidee bei den optisch parametrischen Prozessen ist, daß intensives Licht durch sein lokales elektrisches Feld $\vec{E}(t)$ über die induzierte nichtlineare Polarisation des Mediums zur Verstärkung eines schwachen Lichtfeldes ausgenutzt wird. Je nach Anordnung, ob mit oder ohne Resonator⁷⁵ für das zu verstärkende Licht, ob mit oder ohne Seed⁷⁶, ob kollinear oder

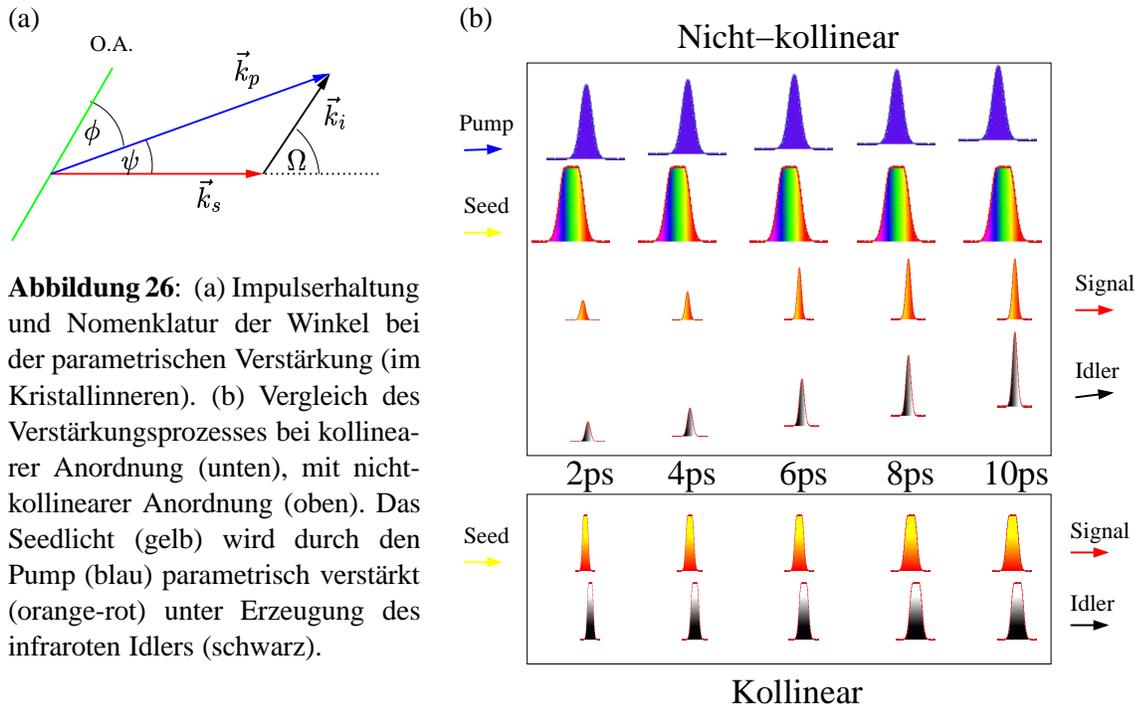
⁷² $f = 5 \text{ cm}$, BK7. Die Oberfläche des Spiegels $M2$ wird etwas vergrößert auf $QD1$ abgebildet.

⁷³ Korrelationsanalysen zeigten, daß der I-Anteil sehr träge gehalten werden muß, um ein Schwingen zu unterbinden: Eine Zeitkonstante im Bereich von 10 s führte zum kleinsten Rauschen bei der Messung und ist dennoch ausreichend, um Langzeitdrifts zu eliminieren. Diese Untersuchungen wurden in realer Meßsituation sowie mit einer dritten, unabhängigen Quadrantendiode durchgeführt.

⁷⁴ Ein parametrischer Prozeß des täglichen Lebens ist z.B. das Schaukeln: Hier wird durch eine periodische Variation der Pendellänge, die normalerweise ein fester Parameter ist, die Amplitude der Schwingung vergrößert.

⁷⁵ Die Verwendung eines Resonators erlaubt durch Ausnutzung mehrerer Durchgänge auch bei relativ niedrigen Intensitäten schon parametrische Verstärkung. Sie ist allerdings in der Regel nur für ns-Impulse geeignet.

⁷⁶ Bietet man dem Kristall Photonen der gewünschten Wellenlänge an (Seed = Engl. Same), anstatt auf deren spontane Entstehung aus den Vakuumfluktuationen zu warten, so hat man meist den Vorteil einer besseren Mode, einer höheren Frequenzstabilität sowie eines geringeren Rauschens.



nichtkollinear⁷⁷ können verschiedenste Anforderungen erfüllt werden.

Eine Beschreibung der parametrischen Verstärkung im Photonenbild ist der Zerfall eines kurzwelligen Pumpphotons p in zwei langwelligere Photonen, die als Signal s und Idler i bezeichnet werden. Im folgenden wird vorausgesetzt, daß zum Pumpen blaues Licht verwendet wird und daß wir an den Signalphotonen im sichtbaren Spektralbereich interessiert sind. Für den Prozeß muß die Energieerhaltung $E_p = E_s + E_i$ erfüllt sein, d.h. bei einer vom vorhandenen Lasersystem vorgegebenen Pumpwellenlänge λ_p sowie einer gewünschten Farbe λ_s ist die Wellenlänge der Idler-Photonen gegeben durch

$$\lambda_i = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s}} \quad (4)$$

Eine weitere zu erfüllende Bedingung ist die Impulserhaltung $\vec{k}_p = \vec{k}_i + \vec{k}_s$, siehe Abbildung 26(a). Diese einschränkende Bedingung wird auch als Phasematching oder Phasenanpassung bezeichnet. Wegen der positiven Dispersion des verwendeten nichtlinearen Mediums und der damit wesentlich kleineren Geschwindigkeit der Pumpphotonen verglichen mit den entstehenden Signal- und Idlerphotonen kann sie nur durch Verwendung doppelbrechender Medien und verschiedener Polarisierungen erfüllt werden. Im kollinearen Fall, d.h. paralleler Wellenvektoren \vec{k}_p , \vec{k}_i und \vec{k}_s , gibt es bei gegebenem nichtlinearem Medium und gegebenen Wellenlängen genau eine Möglichkeit, den Kristall für optimale Phasenanpassung zu orientieren. Bei diesem sogenannten kollinearen Phasematching besteht der Nachteil darin, daß Signal- und Idlerphotonen im Kristall mit unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten propagieren. Daher können z.B.

⁷⁷ Eine nichtkollineare Anordnung scheint auf den ersten Blick komplizierter, da bei Änderung der Wellenlänge viele Winkel angepaßt werden müssen, erlaubt aber die Erzeugung kürzerer Impulse als eine kollineare (siehe später).

die vorauslaufenden Teile des schnelleren Idlers ihrerseits als Seed wirken und Signalphotonen erzeugen. Das Resultat sind verlängerte und mangels geeigneten Chirps unkomprimierbare Impulse (vgl. Abb. 26(b), unten). Dieses Problem kann mit einer nichtkollinearen Anordnung elegant umgangen werden: Man geht zu einer nichtkollinearen Anordnung über (Abb. 26(b), oben) und wählt die Geometrie so, daß die Projektion der Gruppengeschwindigkeit des Idlers auf die Richtung des Signals genau der Gruppengeschwindigkeit des letzteren entspricht. Dies führt durch die unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen der Strahlen zwar zu Randeffekten (Intensitätsverlust), die aber wegen der Kürze der Wechselwirkung im Kristall sowie wegen der im allgemeinen kleinen Winkel vernachlässigt werden können.

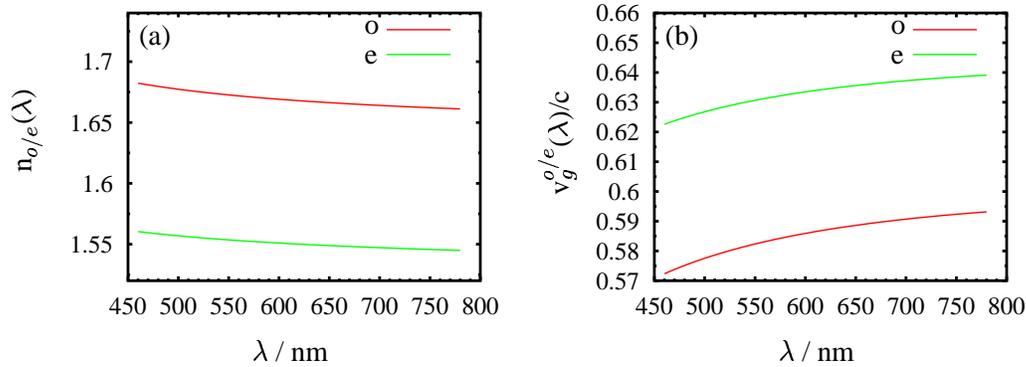


Abbildung 27: (a) wellenlängenabhängige Brechzahlen im nichtlinearen Medium BBO (siehe Anhang C, Seite 154) sowie (b) die Gruppengeschwindigkeiten $v_g^{o/e}(\lambda)$ jeweils für ordentlich (rot) und außerordentlich (grün) polarisiertes Licht.

Im konkret vorliegenden Fall kam als nichtlineares Medium BBO zum Einsatz. In der verwendeten Typ-I Phasenanpassung wurden die Polarisierungen so gewählt, daß Signal und Idler ordentlich polarisiert sind (\perp zur optischen Achse). Der Pumpstrahl ist außerordentlich (\parallel zur opt. Achse) polarisiert. Ausgehend von den wellenlängenabhängigen Brechungsindizes, die man für den negativ einachsigen BBO aus der zugehörigen Sellmeierformel (siehe Anhang C, Seite 154) erhält, können die Gruppengeschwindigkeiten für ordentlich (o) und außerordentlich (e) polarisiertes Licht berechnet werden [8]:

$$v_g^{o/e}(\lambda) = \frac{c}{n_{o/e}(\lambda) - \lambda \frac{d}{d\lambda} n_{o/e}(\lambda)} \quad (5)$$

Brechzahlen und Gruppengeschwindigkeiten in Einheiten von c sind in Abbildung 27 gegen die Wellenlänge aufgetragen. Soll nun aus den Pumpphotonen, deren Wellenlänge apparatbedingt auf 396 nm festgelegt ist, gemäß Abbildung 26(a) ein Signalphoton der Wellenlänge λ_s erzeugt werden, kann aus der Energieerhaltung (Gl. 4) die Wellenlänge der Idlerphotonen (λ_i , siehe Abb. 28, links) berechnet werden. Ferner bedeutet die Bedingung, daß die Gruppengeschwindigkeiten von Signal und Idler in Richtung des Signalstrahles gleich sein sollen, nichts weiter, als daß für den Winkel Ω ⁷⁸ zwischen ihnen

$$v_g^s = v_g^o(\lambda_s) \stackrel{!}{=} \cos(\Omega) v_g^{o/e}(\lambda_i) = \cos(\Omega) v_g^i \quad (6)$$

⁷⁸ Dieser und die folgenden Winkel beziehen sich auf das Kristallinnere und müssen ggf. erst mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz auf externe Winkel umgerechnet werden!

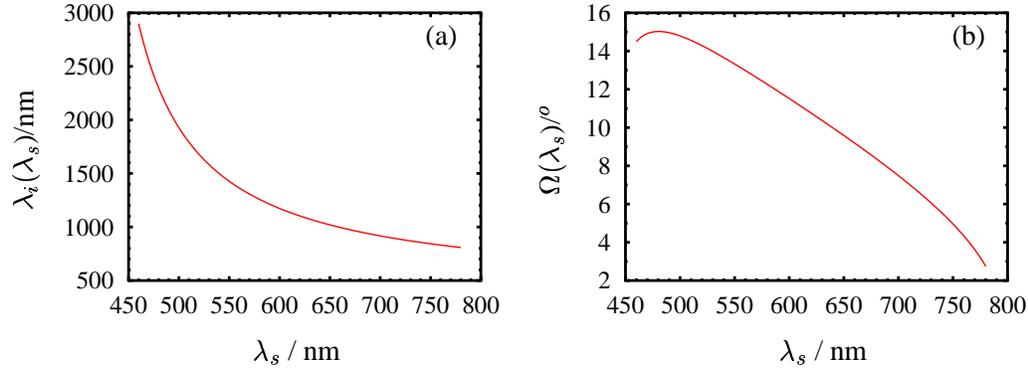


Abbildung 28: (a) Idlerwellenlänge λ_i bei gegebener Signalwellenlänge λ_s (Energieerhaltung, Gl. 4) und (b) Winkel $\Omega(\lambda_s)$ zwischen Signal und Idler für Gleichheit der Gruppengeschwindigkeiten in Richtung Signal (Lösung von Gl. 6).

gelten muß. In Abbildung 28 ist rechts die Abhängigkeit dieses Winkels von der gewünschten Signalwellenlänge λ_s dargestellt. Nun ist noch die Bedingung des Phasematching zu erfüllen, wozu als Freiheitsgrad der Winkel ϕ (vgl. Abb. 26(a)), also die Orientierung der optischen Achse und damit des Kristalles relativ zu den Strahlen dient. Dessen Abhängigkeit von der gewünschten Signalwellenlänge λ_s ist in Abbildung 29 links aufgetragen und damit hat man für jedes λ_s eindeutig bestimmte Winkel. Diese lassen sich vermöge des Snelliusschen Brechungsgesetzes auf externe Winkel α und β umrechnen, die dann als Startwerte bei der Justierung der Apparatur dienen können (siehe Abbildung 29 für Werte der Winkel sowie 30 für deren Nomenklatur). Ein „Feintuning“ ist hierbei wegen der nichtlinearen Natur der Prozesse trotzdem notwendig.

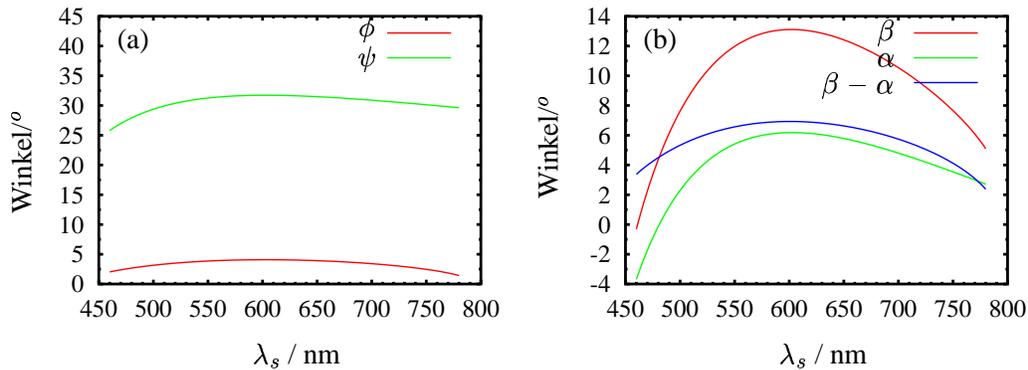


Abbildung 29: Interne (a) und externe Winkel (b) bei den hier verwendeten Noncollinear Optical Parametrical Amplifiers (NOPAs) (BBO-Schnittwinkel $\Theta = 28^\circ$), siehe Abbildungen 26(a) sowie 94 auf Seite 162.

Bleibt abschließend zu erwähnen, daß bei geeigneter Wahl des Schnittwinkels des BBO-Kristalles, also des Winkels zwischen der optischen Achse und der Oberflächennormalen, über einen sehr großen Bereich die Phasenfehlpassung $\Delta \vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_i - \vec{k}_s$ minimal ist⁷⁹. Dies erlaubt bei geeigneter Justierung der Anordnung die Verstärkung eines großen Teils des sicht-

⁷⁹ $\Delta \vec{k}(\lambda_s) = 0$ ist durch die Bedingung für den Winkel Ω , Gleichung 6, automatisch erfüllt [76].

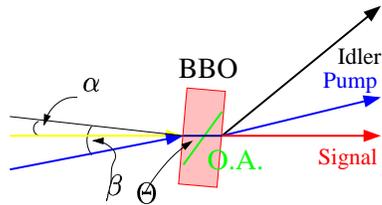


Abbildung 30: Aus den Winkeln im Kristallinneren lassen sich mit Hilfe des Brechungsindex und des Snelliusschen Gesetzes die zum Justieren relevanten äußeren Kristallwinkel berechnen.

baren Spektrums. In der Praxis ist es zweckmäßig, bereits Photonen der gewünschten Wellenlänge λ_s anzubieten (Seed), wodurch der Verstärkungsprozeß kanalisiert wird. Diese Photonen stammen meist aus einer Kontinuumserzeugung in Saphirscheiben. Aufgrund des Chirps dieses „Weißlichtes“ [77] kann die Farbe der Seedphotonen über die relative Lage zwischen Pump- und Seedstrahl eingestellt werden, da nur dort eine Verstärkung stattfindet, wo sich Pumpimpuls und Seedlicht überlappen.

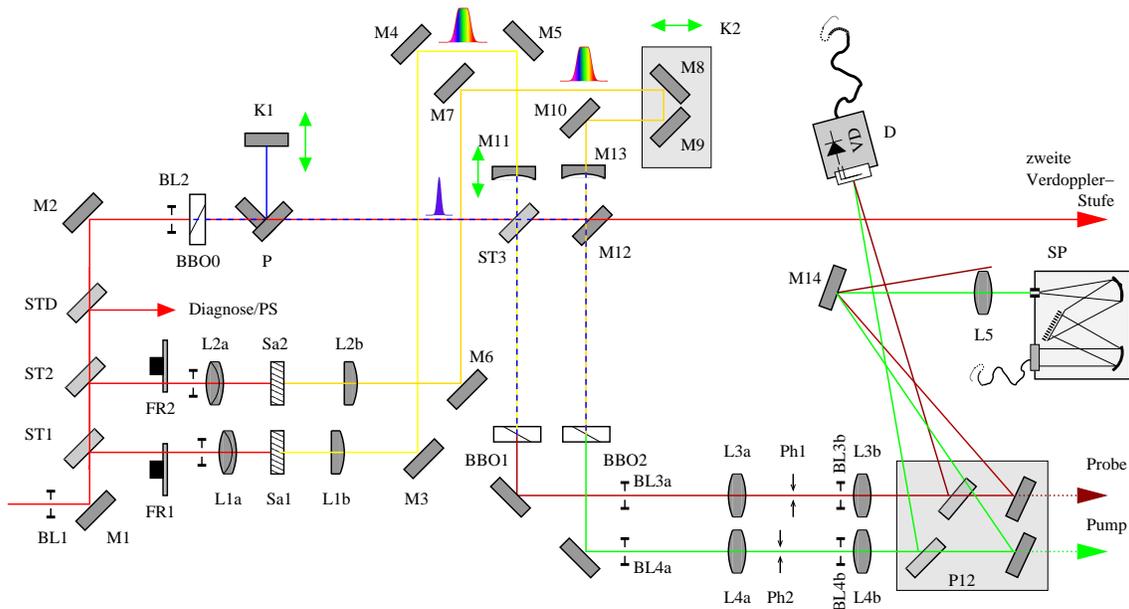


Abbildung 31: Experimenteller Aufbau der beiden optisch parametrischen Verstärker inklusive Photodioden und Spektrometer zur Impulsdiagnose; links: Eingang vom Verstärker, Beschreibung siehe Text.

Abbildung 31 zeigt den experimentell realisierten Aufbau der beiden optisch parametrischen Verstärker: Von dem Licht aus dem regenerativen Verstärker (siehe Kapitel 2.3) werden durch die Strahlteiler⁸⁰ $ST1$ und $ST2$ zwei Reflexe ($\approx 3\%$) zur Erzeugung der beiden Kontinua in den Saphirscheiben $Sa1$ und $Sa2$ abgezweigt⁸¹. Von dem Rest wird ein weiterer Teil für Pulse shaping-Experimente oder zur Überwachung der Strahllage mit einer Quadrantendiode ausgekoppelt (Strahlteiler STD), bevor im BBO-Kristall $BBO0$ die zweite Harmonische erzeugt wird. Der 0.5 mm dicke und unter 30° geschnittene Kristall erreicht dabei eine Kon-

⁸⁰ Planparallele QS-Platten, Rückseite antireflexbeschichtet für 800 nm.

⁸¹ Das Licht wird über zwei achromatische Linsen (geringere Aberrationen, $f_{L1a} = 40$ mm, $f_{L2a} = 60$ mm, bei 794 nm spielt die Dispersion keine so große Rolle) in die 1 mm dicken Saphirscheiben fokussiert. Die optische Achse dieser Scheiben liegt parallel zur Oberfläche, so daß durch ein Drehen der Saphirkristalle die Polarisation der Weißlichter optimiert werden kann.

versionseffizienz von fast 28 %, so daß ca. 80 mW an blauem Licht zur Verfügung stehen. Dieses wird im Periskop P von 14.5 cm, der üblichen Strahlhöhe, etwas tiefer gelegt und über die „Umwegstrecke“, bestehend aus dem Spiegelpaar $K1$, verzögert. Zum Pumpen der beiden Parametrik-Kristalle⁸² $BBO1$ und $BBO2$ wird das Strahlenbündel am 50 %-Strahlteiler $ST3$ aufgeteilt. Beide resultierenden Bündel werden über Hohlspiegel ($M11$ und $M12$, Brennweite 30 cm) in die Kristalle fokussiert⁸³. Die Kristalle sind bis zu 5 cm hinter dem eigentlichen Fokus plaziert, wodurch der Abstand zum Fokus zur Einstellung der Flächenleistungsdichte am Kristall benutzt werden kann. Dadurch ist sowohl eine Optimierung der Konversionseffizienz als auch des Rauschens möglich [78].

Das nicht im $BBO0$ konvertierte Infrarotlicht passiert P und kann später ebenfalls verdoppelt und zum Meßplatz geführt werden, um Dreipulsexperimente z.B. am solvatisierten Elektron [79] durchzuführen.

Das von den Saphirplatten erzeugte Weißlicht wird auf der üblichen Strahlhöhe durch die beiden Linsen $L1b$ und $L2b$ ⁸⁴ ebenfalls in die Kristalle fokussiert, wobei der Fokus hier wesentlich größer ist. Es wurde für jeden NOPA (Noncollinear Optical Parametrical Amplifier) eine eigene Weißlichterzeugung vorgesehen: Je nach der gewünschten Wellenlänge λ_s kann das Weißlicht durch Einstellen der Leistung vor den Saphirplatten mit den variablen Abschwächern $FR1$ und $FR2$ sowie durch einen geeigneten Abstand des Saphirs von den Linsen optimiert werden [80].

Die Einstellung der relativen Lage von Pump und Seed erfolgt grob mit dem Winkelspiegel $K1$ im Pumplicht. Die Selektion der zu erzeugenden Farbe geschieht über eine Variation der Weglänge mittels Spiegelpaar $K2$ für den Pump-Zweig oder über ein Verschieben des Hohlspiegels $M11$ für den Abfrage-Zweig. Am Ausgang der NOPAs befindet sich noch je eine Blende, um den Idler, den Superfluoreszenzring sowie den Rest des Pumplichtes zu eliminieren. Zwei vergrößernde Teleskope⁸⁵ kollimieren das in der Divergenz dem Weißlicht entsprechende Signallicht, wobei im Brennpunkt je eine Modenblende $Ph1$ und $Ph2$ zur räumlichen Filterung eingebracht werden kann. Zu Diagnosezwecken kann — wie in Abbildung 31 gezeigt — eine Repositionierplatte $P12$ eingesetzt werden, wodurch das Spektrum sowie die Energie der Impulse in Echtzeit beurteilt werden können⁸⁶.

Da der Strahlengang durch die unterschiedlichen Strahlhöhen etwas verwirrend ist, zeigt Abbildung 32 den Aufbau nochmals in einer dreidimensionalen Darstellung. Außerdem finden sich im Anhang E ab Seite 161 Tabellen mit den für verschiedene Farben einzustellenden Winkeln. Das mit den oben beschriebenen NOPAs erzeugte Licht läßt sich durch einen Prismenkompress-

⁸² BBO, $\Theta = 28^\circ$, $d = 2$ mm, bezogen von CASIX.

⁸³ Durch den Prozeß der Frequenzverdopplung wird die Polarisation in $BBO0$ von liegend auf stehend gedreht, so daß die Bedingung für Typ-I-Phasematching erfüllt ist. Mit der liegenden Polarisation des Weißlichtes werden ebenfalls liegend polarisierte Signalphotonen erzeugt.

⁸⁴ Diese beiden Linsen sind als Quarzglaslinsen ausgeführt, wodurch dem Weißlicht kein unnötig großer Chirp aufgeprägt wird, was breitere Spektren aus den NOPAs ergibt und die Kompression der NOPA-Impulse erleichtert. $f_{L1b} = 40$ mm, $f_{L2b} = 60$ mm.

⁸⁵ Da die folgenden Kompressoren über einen Meter lang sind, empfiehlt sich eine Vergrößerung des Strahlquerschnittes zur Vermeidung einer zu großen Divergenz (siehe Sinus-Theorem, [21], Kapitel 4, Seite 168, Gl. (4.34)). $f_{L3a} = 30$ mm, $f_{L3b} = 50$ mm, $f_{L4a} = 25$ mm und $f_{L1b} = 60$ mm. Im Anregungsweig wurde absichtlich stärker vergrößert, da hier bei einigen (Kapitel 4 und 5) Experimenten ein erheblich größerer Weg zu überbrücken ist.

⁸⁶ SP : Spektrometer MCS, Zeiss sowie D : Vakuumphotodiode. Die Verwendung einer Vakuumphotodiode hat den Vorteil, daß sie vollständig „blind“ ist für die im Ausgang des NOPA immer noch enthaltene infrarote Strahlung der Kontinuumserzeugung.

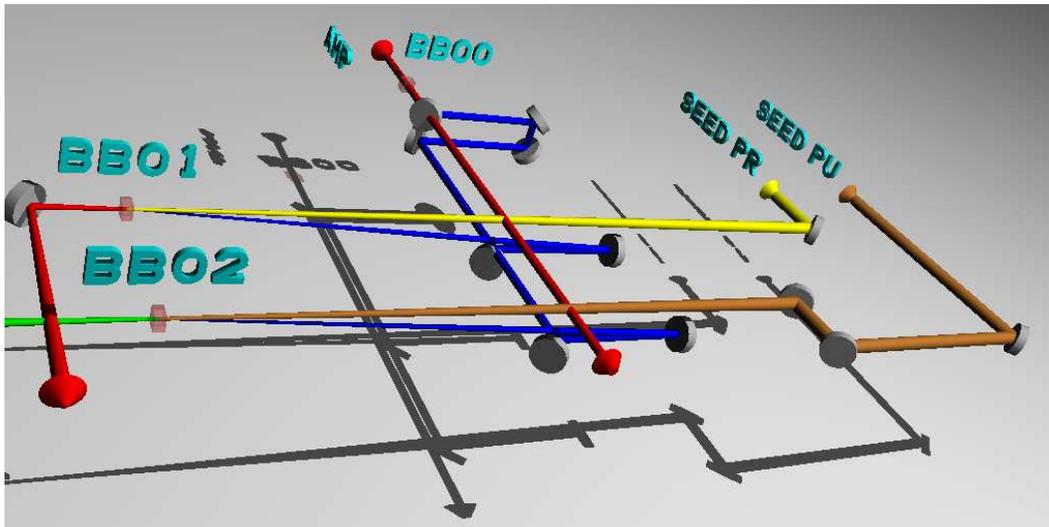


Abbildung 32: Aufbau aus Abbildung 31 von aus rechts gesehen. Die Weißlichterzeugung sowie die Impulsd Diagnose wurden der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

sor aus Quarzprismen auf Dauern unter 20 fs komprimieren. Derartig komprimiertes Licht wird im experimentellen Teil dieser Arbeit entweder direkt zum Pumpen der Probe verwendet (Kapitel 4 und 5) oder wie im folgenden Kapitel beschrieben zur Erzeugung von 7 fs-Lichtimpulsen herangezogen (Messungen damit in Kapitel 6).

Was den Stand der Technik bei der parametrischen Impulserzeugung anbelangt, so wurden durch Verwendung von sehr schwach gechirptem Seed-Licht Pulsdauern von bis zu 7.5 fs direkt in solchen NOPAs erzielt [81]. Durch gezieltes Verkippen der Pulsfront des blauen Pumpstrahles konnten sogar Impulsdauern von unter 7 fs erreicht werden [82, 83]. Hierbei konnte auch der Idler durch Kompensation seiner winkelabhängigen Farbe in einem Gitteraufbau auf bis zu 8 fs komprimiert werden. Die kürzesten mit NOPAs erzeugten Impulse sind < 5 fs lang [83]. Mittlerweile ist auch verstanden [78], warum bei geeigneter Wahl der Intensitäten das Schuß-zu-Schuß Rauschen des Pumplichtes durch die nichtlineare Natur des Prozesses nicht notwendigerweise zu einem sehr stark rauschenden Signal führen muß. Es ist sogar möglich, das Rauschen des Pumpstrahles nicht zu übersteigen (Sättigung). Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß erst der Einsatz der parametrischen Verstärkung zu mit vertretbarem Aufwand abstimmbaren (UV [84], VIS [85], NIR [86] und IR [87]) und sehr kurzen Lichtimpulsen geführt hat.

2.6 Impulskompression - Faser-Gitter-Prismenkompressor

Neben den in Kapitel 86 auf Seite 39 angeführten Möglichkeiten, direkt mit den optisch parametrischen Verstärkern Impulse mit Dauern unter 10 fs zu erzeugen, gibt es noch andere Verfahren. Deren Grundprinzip ist, einen gegebenen Impuls, dessen spektrale Breite zur Erzeugung der gewünschten Impulse nicht ausreicht, zunächst durch nichtlineare Prozesse spektral zu verbreitern. Ist der Chirp, der dabei entsteht, nicht beliebig, sondern z.B. vorzugsweise quadratisch in der Phase, so kann er kompensiert werden. So ist es möglich zu kürzeren Impulsen als den Ausgangsimpulsen zu gelangen. Diese Idee ist bereits relativ alt [88] und wurde mit verschiedensten Nichtlinearitäten sowie Kompressionsverfahren demonstriert: Ger-

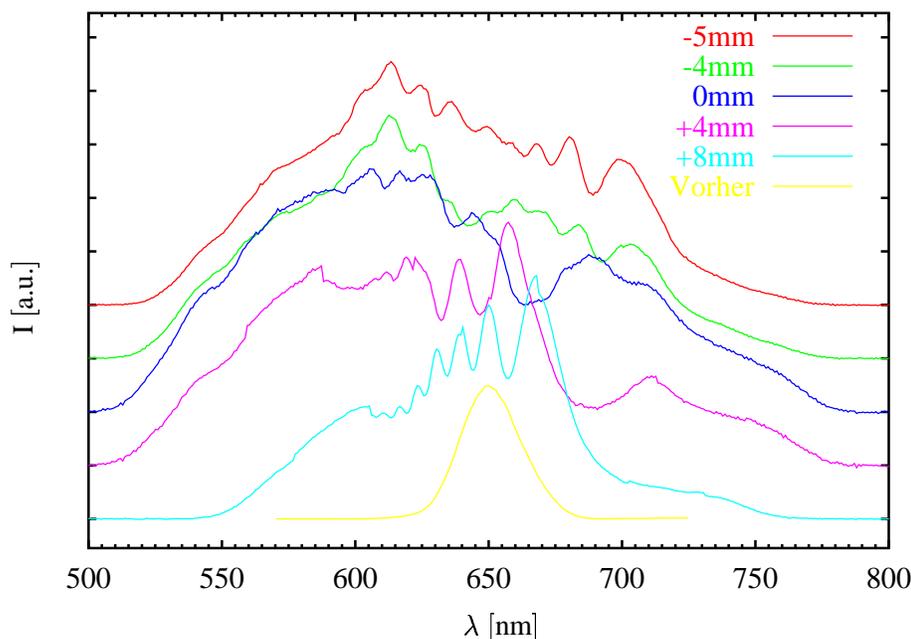


Abbildung 33: Abhängigkeit des Spektrums des in der Glasfaser erzeugten Kontinuums vom Chirp der Eingangsimpulse. Der Chirp ist dabei angegeben in der Menge Quarzglas vor der Glasfaser bezogen auf optimal komprimierte Impulse am Fasereingang. Die Spektren sind auf gleiche Höhe normiert, aber relativ zueinander verschoben. Gelb: Spektrum der Impulse vor der Glasfaser. Energie jeweils ≈ 40 nJ.

ne werden Glas- [89] oder edelgasgefüllte Hohlfasern [90] zur spektralen Verbreiterung benutzt, die anschließende Kompression geschieht mit Gitter-Prismenanordnungen [91, 92], wobei Impulslängen im Bereich von unter 8 fs erreicht wurden. Ein Aufbau bestehend aus einem Prismen-Chirped-Mirror-GTI-Kompressor [54] lieferte sogar 5 fs kurze Impulse. Aber neben diesen „passiven“ Verfahren wurde auch schon relativ früh eine Kompression in Pulse shaping-Anordnungen [93] versucht und liefert mittlerweile ebenfalls sehr kurze faserverbreiterte Lichtimpulse (6 fs, [90]).

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Faser-Gitter-Prismenaufbau sowie dessen Justierung und Charakterisierung sind Gegenstand des vorliegenden Kapitels [94].

2.6.1 Superkontinuum in Fasern

Wird ein ultrakurzer Laserimpuls in eine Monomodeglasfaser eingekoppelt, so werden durch Selbstphasenmodulation [9], ähnlich wie in den Saphirplatten zur Weißlichterzeugung bei den Parametrien (Kapitel 2.5), neue Frequenzen erzeugt. Dabei ist der Prozeß in Fasern gegenüber dem in Saphirscheiben bei weitem nicht so stark von der Selbstfokussierung und dem damit entstehenden Filament [77] abhängig, sondern geschieht kontinuierlich. Die durch die Glasfaser vorgegebene Mode bewirkt eine Aufrechterhaltung der hohen, für die Selbstphasenmodulation notwendigen Intensität. Der in der Glasfaser propagierende Impuls wird zunehmend spektral breiter und durch die Dispersion der Faser auch länger. Ist die Intensität unter den für die Selbstphasenmodulation notwendigen Wert⁸⁷ gefallen, so ist der Vorgang abgeschlossen

⁸⁷ Ein typischer Wert für das Einsetzen von Selbstphasenmodulation ist z.B. $1 \cdot 10^{11} \frac{W}{cm^2}$ [89].

(siehe [95] oder [96] Kap. 4, Seite 102). In praktischen Anwendungen reichen dabei 7 mm bis 8 mm Glasfaser gerade aus⁸⁸.

Qualitativ bestimmt die Intensität am Eingang der Faser im wesentlichen die Breite des erhaltenen Spektrums und weniger seine Form [89]. Variiert man jedoch den Chirp der Impulse am Eingang der Faser, so ändert sich die spektrale Form am Ausgang, wie in Abbildung 33 gezeigt. Bei Eingangsimpulsen mit positivem Chirp (cyanfarbene Kurve) erhält man ein asymmetrisches, schmales und fein strukturiertes Spektrum. Ein solches ist typisch, wenn der Vorgang der Selbstphasenmodulation noch nicht abgeschlossen ist: Die schon am Eingang der Faser positiv gechirpten Impulse werden in der Faser durch deren Dispersion weiter verlängert, wodurch die relativ niedrige Spitzenintensität weiter verringert wird - in einem solchen Fall müßte die Faser wesentlich länger sein. Unter Verringerung des Chirps bei gleichbleibender Impulsenergie wird das Spektrum breiter und die Struktur wird gröber bis ein bestimmter Punkt erreicht ist, ab dem sich über einen größeren Bereich nur noch die Form ändert. Hier sind die Impulse vor der Faser komprimiert oder leicht negativ gechirpt, so daß durch die Dispersion innerhalb der Faser der Impuls dort komprimiert wird. Es wird nahezu immer die gleiche Spitzenintensität erreicht. Dieses Verhalten zeigen die oberen drei Kurven in Abbildung 33 sehr schön.

Absolute Aussagen über Impulslänge oder den genauen Chirp am Fasereingang sind jedoch schwierig, da mit einem 16x Mikroskopobjektiv (Linsensystem → hohe Dispersion!) in die Faser fokussiert wird. Außerdem wurden weitere nichtlineare Prozesse wie Pulsaufspaltung, Selbstaufsteilung etc. gar nicht betrachtet: Obiger kurzer Abriß beleuchtet also nur eine sehr kleine Facette der in Glasfasern stattfindenden nichtlinearen Prozesse. (Detailliertere Beschreibungen finden sich in [96] Kapitel 2, in [9] Kapitel 7.1. oder in [95, 98])

Hat man sich ein geeignetes, also möglichst breites und dabei unstrukturiertes Spektrum (vgl. Abb. 33, blaue Kurve) durch Variation von Energie und Chirp erzeugt, so werden die Impulse im nachfolgenden Kompressor komprimiert. Bei der Breite der erzeugten Spektren reicht ein einfacher Gitter- oder Prismenkompressor nicht aus, da ein solcher (vgl. Tabelle 10 auf Seite 10) bei gegebener Wirkung z.B. auf β_2 die höheren β_n ebenfalls in festgelegter Art und Weise beeinflußt. Man wird mit einem solchen Kompressor also stets einen Kompromiß bei der Kompensation des quadratischen Phasenganges und den Phasengängen der höheren Ordnungen eingehen müssen. Kombiniert man jedoch Prismen und Gitter [92, 91], so kann durch deren unterschiedliches Vorzeichen bei β_3 auch noch der kubische Phasengang beliebig eingestellt werden: Man verteilt die Kompensation von β_2 geeignet auf den Prismen- und Gitterteil des Kompressors.

2.6.2 Faser-Gitter-Prismenkompressor: Aufbau und Justierung

Abbildung 34 zeigt den Aufbau eines Faser-Gitter-Prismenkompressors. Dabei wurde zur Erzeugung der Abfrageimpulse sowohl im blauen als auch im roten Spektralbereich ein Aufbau dieser Art herangezogen, für die Anregungsimpulse wurde diese Methode jedoch nur im roten Spektralbereich⁸⁹ verwendet:

Das in einem Prismenkompressor (in Abb. 34 nicht gezeigt) komprimierte Licht der NOPAs

⁸⁸ Auf diese Länge sollten die Fasern auch geschnitten werden, da längere Fasern nur unnötig viel Dispersion besitzen, die später kompensiert werden muß [89, 97].

⁸⁹ Kapitel 6. Für die grün gepumpten Messungen aus den Kapiteln 4 und 5 hätte die über eine solche Anordnung maximal erreichbare Impulsenergie nicht ausgereicht: Am Ausgang der Faser erhält man bereits unter 20 nJ, wovon an der Probe nach vier Gitterbeugungen etc. nur mehr etwa 2 nJ zur Verfügung stehen.

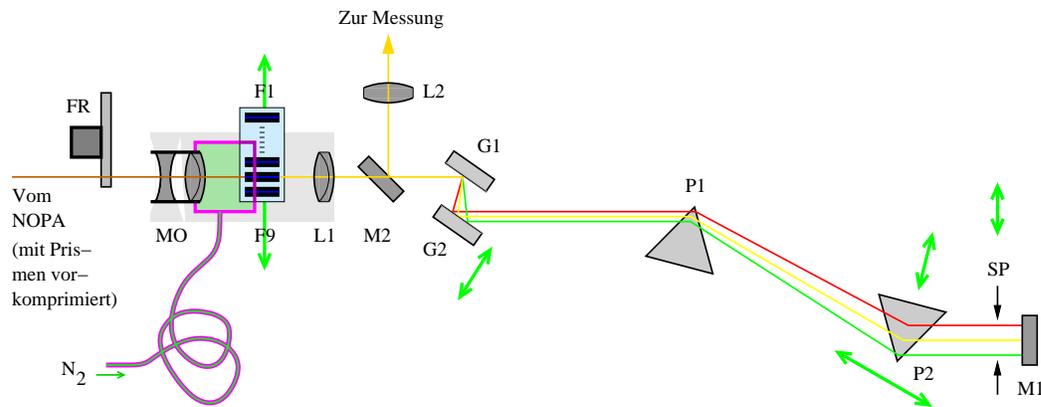


Abbildung 34: Aufbau der Faser-Gitter-Prismenkompressoren: Filterrad FR , MO : Mikroskopobjektiv 16x, Fasern 1-9 auf Faserrevolver, $L1$: achromatische Linse $f = 10$ mm, $G1$ und $G2$, Al-Gitter $1180 \frac{1}{\text{mm}}$, $P1$ und $P2$: Quarzprismen 60° , $L2$: Quarzlinse $f = 1$ m. Grün unterlegt: Mit Stickstoff gefluteter Bereich. Grüne Pfeile deuten Freiheitsgrade bei der Justierung an - siehe Text.

wird in einem Filterrad FR variabel abgeschwächt und durch ein 16x-Mikroskopobjektiv MO mit hohem Arbeitsabstand in die Glasfaser⁹⁰ eingekoppelt. Hier hat sich eine Stickstoffspülung⁹¹ des Volumens zwischen MO und der Faser bewährt. Die Abwesenheit von Sauerstoff erhöht die Lebensdauern der Fasern, wodurch ein Faserwechsel erst nach über 100h nötig ist. Zum einfachen und schnellen Wechseln befinden sich mehrere Fasern auf einem Faserrevolver, so daß durch ein seitliches Verschieben desselben auf die nächste Faser gewechselt werden kann. Da die Fasern per Hand geschnitten⁹² werden, muß die in der Regel jedesmal etwas andere Faserlänge durch ein Nachjustieren von MO sowie der zum Kollimieren verwendeten achromatischen Linse $L1$, $f = 10$ mm, ausgeglichen werden. Nach einem solchen Faserwechsel reicht es in der Regel aus, die durch die etwas andere Faserlänge gleichfalls geänderte Dispersion mit dem Prisma $P2$ zu kompensieren. Das so kollimierte Licht passiert nun die beiden Aluminiumgitter (Gitterkonstante $1180 \frac{1}{\text{mm}}$) sowie die beiden Quarzprismen. Am Endspiegel $M1$ erfolgt eine Rückreflexion, dergestalt daß das Licht unterhalb des einfallenden Lichtes zurückkommt und so an $M2$ vom einlaufenden Licht getrennt wird. Bei der Justierung der Anordnung wird durch $L1$ ein Fokus (Fourierebene!) an $M1$ erzeugt, womit nach $L2$ automatisch ein kollimiertes Strahlenbündel mit etwa 1.5 mm Strahldurchmesser und nahezu perfekt gaußischem Modenprofil entsteht. Als Freiheitsgrade für die Kompression bleiben der Abstand der Gitter $G1$ und $G2$, der Abstand der Prismen $P1$ und $P2$ sowie die Menge Glas (optischer Weg im Prisma $P2$) im Kompressor. Außerdem kann mit dem Spalt SP gezielt das Spektrum der Impulse manipuliert werden.

⁹⁰ Für den gewünschten Spektralbereich muß die richtige Monomode-Faser gewählt werden, wobei die Praxis gezeigt hat, daß es am günstigsten ist, stets eine etwas „langwelligere“ Faser zu benutzen: Verbreiterung von 464 nm in einer 515 nm-Faser (Core $3.16 \mu\text{m}$), 620 nm in einer 632 nm-Faser und 650 nm in einer 800 nm-Faser.

⁹¹ Im Gegensatz zum Verstärker (vgl. Fußnote 61, Seite 28) handelt es sich hier nur um einen Weg von 5 mm, den das Licht im gespülten Bereich zurücklegt. Luftturbulenzen sind hier nicht kritisch.

⁹² Mit Gefühl schneidet man viele etwa 8 mm lange Stücke und wählt dann unter dem Lichtmikroskop diejenigen aus, bei denen der Schnitt auf beiden Seiten gelungen ist. Es ist günstig, die Fasern so im Revolver zu plazieren, daß die Enden auf der Seite von MO bündig sind, da dieser Abstand der wesentlich kritischere ist.

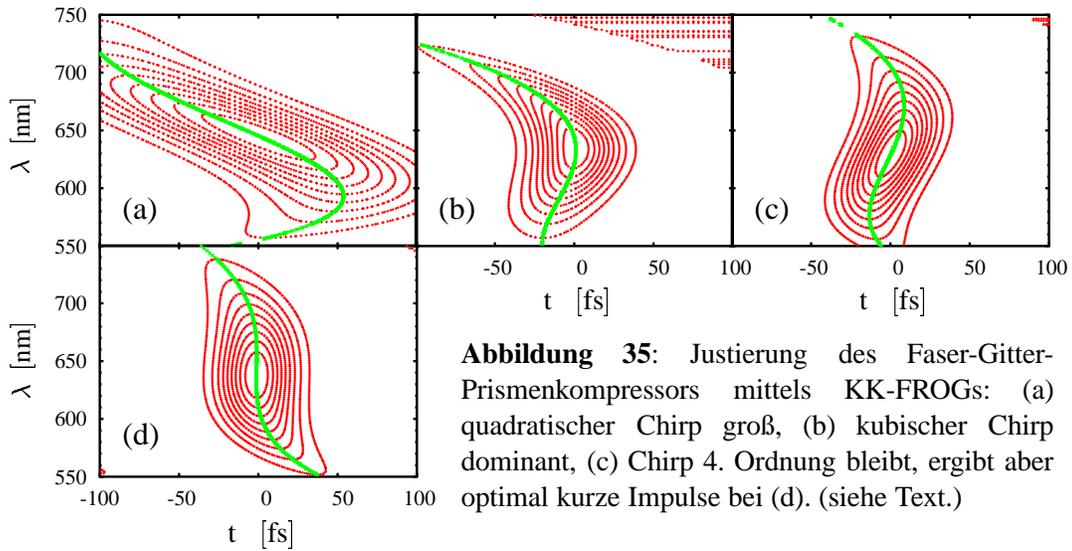


Abbildung 35: Justierung des Faser-Gitter-Prismenkompressors mittels KK-FROGs: (a) quadratischer Chirp groß, (b) kubischer Chirp dominant, (c) Chirp 4. Ordnung bleibt, ergibt aber optimal kurze Impulse bei (d). (siehe Text.)

Die Justierung der Anordnung geschieht am einfachsten mit dem in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Verfahren des Kreuzkorrelations-FROGs: Bei den in Abbildung 35 gezeigten KK-FROG-Messungen wurde der Probeimpuls mit einem 45 fs langen Anregungsimpuls korreliert. An den zweidimensionalen Datensatz $I_{\text{SF}}(t_{\text{Pump-Abfrage}}, \lambda_{\text{SF}})$ wurde eine Modellfunktion angepaßt und diese dann mit der bekannten Zentralwellenlänge der Anregungsimpulse auf die Probewellenlänge umgerechnet. Abbildung 35(a) zeigt das Ergebnis am Beginn einer Neujustierung: in rot eine Höhenliniendarstellung der Modellfunktion sowie in grün das Maximum der Intensität (entspricht dem Nullpunktspolynom $\Pi(\lambda_{\text{Abfrage}})$). Deutlich ist der dominante Chirp $\beta_2 \gg 0$ zu erkennen. Zunächst wird durch ein Verschieben von $P2$ die Menge Quarzglas im Strahlengang verringert bis bei $\lambda_{\text{Abfrage}}^{\text{Max.Int.}}$ im Bereich maximaler Intensität $\beta_2 = 0$ gilt (vertikale Tangente) und so die Impulse mit dem Prismenkompressor also optimal komprimiert sind⁹³. Man erkennt nun die zurückbleibende Asymmetrie, die auf einem kubischen Chirp $\beta_3 > 0$ beruht. Wird nun der Gitterabstand ebenfalls vergrößert und gleichzeitig mit $P2$ wieder Glas eingebracht, so wird ein größerer Teil der Kompression vom Gitterteil übernommen und mithin β_3 kleiner (Abbildung 35(c)). Paßt man nun wieder die Position von $P2$ an (Weg im Glas), so erhält man die in (d) gezeigte KK-FROG-Trace, bei der die Phase nun in einem wesentlich größeren Wellenlängenbereich (≈ 75 nm) konstant ist (vertikale Tangente) als in (b). Nun ist der Phasengang sowohl in β_2 also auch in β_3 optimal komprimiert, was in der Symmetrie der KK-FROG-Trace zum Ausdruck kommt. Mit diesem Verfahren kann die Anordnung trotz der vielen Freiheitsgrade in wenigen Iterationsschritten justiert werden⁹⁴.

Abbildung 36 zeigt die interferometrische Autokorrelation unter den Bedingungen von Abb. 35(d), wobei durch den Spalt SP im Kompressor die Impulse spektral etwa auf den Bereich von 600 nm bis 700 nm beschränkt wurden. Dadurch wurden die Randbereiche abgeschnitten, in denen der Restchirp (hauptsächlich $\beta_4 \gg 0$) bedeutend wird. Man erhält nahezu perfekte Impulse von etwa 7 fs Dauer ohne die sonst bei Impulsen dieser Länge oft zu beobachtenden „Füße“. Man beachte zudem die sehr gute Übereinstimmung zwischen Fit und Meßdaten in Abbildung 36.

⁹³ Aus der Steigung des Nullpunktspolynoms $\Pi(\lambda_{\text{Abfrage}})$ für $\lambda_{\text{Abfrage}} = \lambda_{\text{Abfrage}}^{\text{Max.Int.}}$ kann natürlich sofort ausgerechnet werden, um wieviel das Quarz-Prisma $P2$ zu verschieben ist. In der Praxis wird dieser Wert beim Anpassen der Modellfunktion automatisch berechnet.

⁹⁴ Ein ähnliches Verfahren wurde in [91] angewendet und lieferte die Idee für diese Vorgehensweise.

Im Experiment wird natürlich nur der Pump-Impuls durch einen solchen Spalt spektral begrenzt, da es bei diesem auf möglichst hohe Qualität und Kürze ankommt. Der Chirp des Probe-Impulses wird in Form variabler Zeitnullpunkte $\Pi(\lambda_{\text{Abfrage}})$ berücksichtigt (siehe Kapitel 2.1.5, Seite 15).

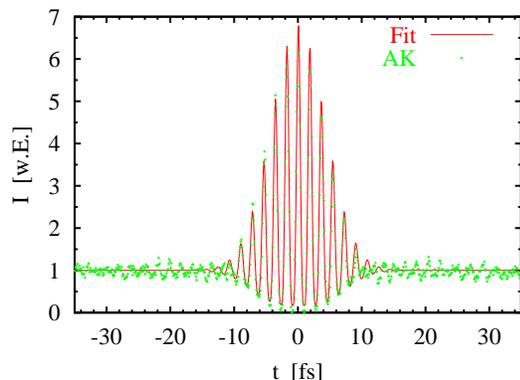


Abbildung 36: Interferometrische Autokorrelation der optimal komprimierten Impulse aus Abb. 35(d). Spektrum durch einen Spalt im Kompressor auf den Bereich 600 nm-700 nm begrenzt. Kompensation des Chirps bis inklusive dritter Ordnung in der Phase. $\text{FWHM}_{iAK} = 11.6$ fs, entsprechend 7 fs langen, gaußförmigen Impulsen.

Verglichen mit anderen Methoden der spektralen Verbreiterung z.B. in Hohlfasern oder den neuen mikrostrukturierten Fasern sind die in Monomode-Fasern erzeugten Spektren mit einer Breite von 200 nm gegenüber dem ganzen sichtbaren Spektralbereich eher schmal [99]. Jedoch sind die Spektren bei den anderen Methoden in der Regel sehr stark strukturiert⁹⁵, was einerseits zu schwierig zu charakterisierenden Impulsen führt und andererseits durch die unvermeidlichen scharfen Flanken Probleme bei spektral aufgelösten Messungen mit sich bringt: Das anschließende Kapitel beschreibt nun den verwendeten Meßplatz und geht dabei im Detail auf Probleme ein, die bei der Verwendung von spektral breiten und ggf. mit scharfen Flanken behafteten Impulsen auftreten können.

2.7 Der Meßplatz

Die Erzeugung ultrakurzer Impulse im sub 10 fs-Bereich ist heute zwar gut verstanden, die experimentelle Realisierung ist jedoch weiterhin sehr aufwendig, so daß Messungen mit entsprechenden Zeitaufösungen selten sind. Ein ausgefeiltes Design des Meßplatzes ist nötig, um die den Pulsauern entsprechende Zeitaufösung auch im Experiment zu erreichen.

2.7.1 Aufbau

Abbildung 37 zeigt den Aufbau des Meßplatzes: Die Impulse mit einem geeigneten Chirp⁹⁶ zum Anregen bzw. Abfragen der Probe kommen von den Kompressoren (vgl. Kap. 2.6). Das zum Pumpen verwendete Licht wird durch zwei parallele Spiegel⁹⁷ $M3$ und $M4$ geeignet verzögert. Die Glan-Taylor-Polarisatoren⁹⁸ $Pol1$ und $Pol2$ zusammen mit der achromatischen $\lambda/2$ -Platte⁹⁹ LH erlauben das Einstellen einer beliebigen Polarisation des Pump-Lichtes bei

⁹⁵ Vergleiche die blaue Kurve in Abb. 33 z.B. mit [90] (Hohlfaser) oder [99] (Mikrostrukturfaser, sogar logarithmischer Maßstab).

⁹⁶ Die Dispersion der Komponenten des Meßplatzes muß natürlich vorkomprimiert werden, so daß die Impulse auf ihrem Weg bis hin zur Probe immer kürzer werden.

⁹⁷ Man erreicht dadurch große Verzögerungszeiten bei hoher Flexibilität (z.B. Reflex hinzunehmen, also einmal mehr zwischen $M3$ und $M4$ hin- und hergehen) und bei sehr geringem Platzbedarf.

⁹⁸ B. Halle, 6 mm Apertur, Kalzit, $\lambda/8$ Oberflächen.

⁹⁹ B. Halle, 500 nm-900 nm, $\frac{1}{2}$ " Apertur, Oberflächenebenheit besser $\lambda/4$.

gleichzeitig weitem Einstellbereich der Intensität. Die Linse $L1$ aus Quarzglas mit einer Brennweite von 1 m dient dazu, das parallele Lichtbündel leicht zu fokussieren, wodurch der Pumpstrahl bei $M17$ einen kleineren Durchmesser hat, was nach dem Sinustheorem [7] dessen Fokus in der Probe vergrößert. Ein Teil des Lichtes wird durch zwei, antiparallel eingesetzte, gekeilte

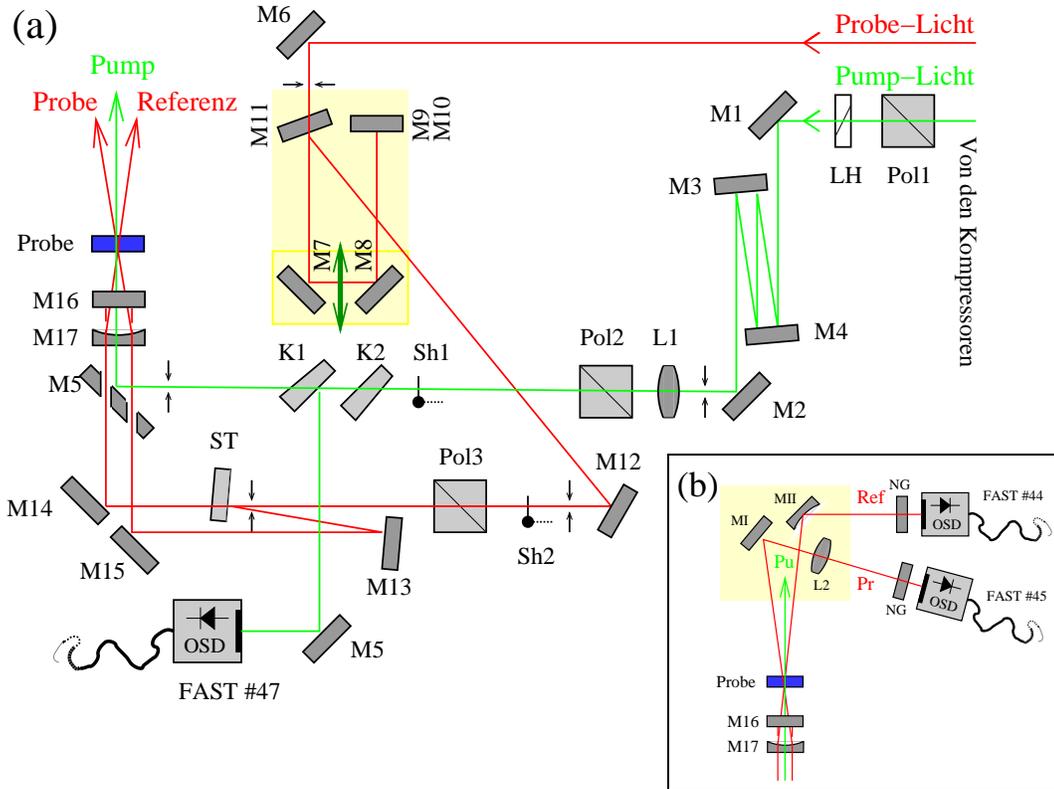


Abbildung 37: (a) Aufbau des Meßplatzes: Pol1, Pol2 und Pol3: achromatische Polarisatoren, LH: achromatische $\lambda/2$ -Platte, ST: 50%-Al-Strahlteiler, K1,K2 gekeilte Quarzglasplatten, M5 Spiegel mit zwei Löchern, Sh1, Sh2: Shutter und L1: Linse mit 1 m Brennweite, M17: Hohlspiegel $R_{cc} = 10$ cm. (b) Konfiguration zur Messung der integralen Transmissionsänderung einer Probe vermöge zweier Photodioden. FASTxx gibt den Kanal des AD-Wandlers an, über den die jeweilige Diode abgefragt werden kann; gelb unterlegt: Komponenten auf einer Repositionierplatte.

Quarzglasplatten¹⁰⁰ $K1$ und $K2$ ausgekoppelt und zu Normierungszwecken mitprotokolliert. Das zum Abfragen verwendete Licht wird über eine variable Verzögerungsstrecke, bestehend aus dem vierfach gefalteten Aufbau [100] aus $M7$ bis $M11$, einstellbar verzögert, wobei $M7$ und $M8$ auf einem motorbetriebenen Linearverschieber¹⁰¹ montiert sind. $Pol3$ dient zusammen mit der $\lambda/2$ -Platte LH dem ggf. nötigen dispersionskonstanten Abschwächen des Abfragelichtes sowie dem Festlegen einer definierten Polarisation. Die Impulse werden durch den Aluminium-Strahlteiler ST in zwei gleich intensive Impulszüge aufgespalten, wovon einer

¹⁰⁰ Gekeilt zur Vermeidung von Nachläufern: Eine zweite, identische, **antiparallel eingesetzte** Platte verhindert, daß die Farben auseinanderlaufen (Prisma!).

¹⁰¹ DC getriebener Motor, PI M-525.22 mit C-851.00 Signalprozessor und aktivem Feedback: max. Fehler auf ganzem Delay $< 1.5 \mu\text{m}$. Bei den in den Messungen typischen Fahrwegen von < 30 mm ist der Fehler sogar $< 1 \mu\text{m}$. Die Wiederholgenauigkeit ist im Bereich einiger 100 nm.

über $M14$ direkt zur Probe verläuft und als Referenz verwendet wird. Der andere Teil gelangt etwa 1.5 ns später ebenfalls zur Probe und wird zum Abfragen der mittlerweile vom Pump initiierten Transmissionsänderung verwendet¹⁰².

Alle drei Strahlen werden in $M5$ parallel vereinigt. Dieser Spiegel ist zu diesem Zweck mit zwei geeigneten Bohrungen im 45° Winkel versehen. Trotz der mit 5 cm kurzen Brennweite des Hohlspiegels $M17$ wurde darauf geachtet, den Kreuzungswinkel der Strahlen möglichst klein zu halten ($\theta \approx 5^\circ$), um nicht an Zeitaufösung zu verlieren [101].

Für eine höhere Flexibilität kann der Meßplatz durch den schnellen Wechsel einiger Repositionierplatten verschieden konfiguriert werden:

- Abb. 37(b) zeigt die Anordnung zur integralen Messung der Transmissionsänderung: Abtast- und Referenzlicht werden mit Graufiltern NG geeignet abgeschwächt und in je eine Photodiode fokussiert¹⁰³. In dieser Konfiguration können bereits bei äußerst niedrigen Impulsenergien im Abfragezweig (< 10 pJ) kleinste Transmissionsänderungen detektiert werden. Spektrale Fluktuationen bei der Impulsverbreiterung in der Glasfaser spielen kaum eine Rolle. Der Dunkelstrom der Photodioden wird durch kurzzeitiges Schließen beider Shutter ($Sh1$ und $Sh2$) ermittelt und die Normierung c erhält man durch kurzzeitiges Blocken der Anregung vermöge des Shutters $Sh1$. Das Meßsignal $M(\Delta t)$ ergibt sich damit zu

$$M(\Delta t) = \frac{Q^{Pr} - Q_0^{Pr}}{c(Q^{Ref} - Q_0^{Ref})} - 1 = \frac{\Delta T(\Delta t)}{T},$$

wobei Q^{Pr} und Q^{Ref} die von den Lichtimpulsen (Pr : Abfrageimpuls, Ref : Referenzimpuls) in den Photodioden erzeugten Ladungsmengen sowie Q_0^{Pr} und Q_0^{Ref} die bei geblockten Strahlen gemessenen Ladungsmengen sind. Der Eichfaktor c trägt z.B. unterschiedlichen Detektorempfindlichkeiten und einer von 50 % abweichenden Reflektivität des Strahlteilers Rechnung¹⁰⁴. $M(\Delta t)$ bezeichnet die normierte, durch die Anregung hervorgerufene Transmissionsänderung der Probe. $M(\Delta t) > 0$ bedeutet eine Zunahme der Transmission, z.B. durch Ausbleichen der Probe, stimulierte Ramanstreuung oder stimulierte Emission. $M(\Delta t) < 0$ bedeutet eine verminderte Transmission, z.B. durch eine vom Pumpimpuls induzierte transiente Absorption des angeregten Zustandes¹⁰⁵.

Praktisch wird bei der Messung für jede gewünschte Delayposition über einige 1000 Schüsse gemittelt, um dann bei der nächsten Motorposition fortzufahren. Dieser Vorgang (Scan) wird dann bis zu zehn mal wiederholt, um Langzeitdrifts im System und/oder in der Probe erkennen zu können.

¹⁰² Der Referenzzweig beinhaltet mit dem Substrat des Strahlteilers mehr Glas als der Abfragezweig und daher sind die Impulse im Referenzzweig am Ort der Probe nicht optimal komprimiert. Für die Messungen spielt das aber keine Rolle, solange die Intensität der Abfrageimpulse nicht zur Erzeugung nichtlinearer Effekte in der Probe ausreicht. (Aus roten 8 fs Impulsen werden nach 1 mm Quarzglas immerhin 15 fs-Impulse!)

¹⁰³ Im Sinne eines optimalen Signal-zu-Rauschverhältnisses hat sich ein Strahldurchmesser von 0.5 mm - 1 mm auf den OSD50-Dioden bestens bewährt.

¹⁰⁴ Typische Werte für c liegen zwischen 0.8 und 1.2. Andere Werte deuten auf ein abgeschnittenes Strahlenbündel oder eine mangelnde Justierung der Einkoppelung in die Photodioden hin.

¹⁰⁵ Ist man an der Änderung der optischen Dichte interessiert, so kann man bei den hier stets vorliegenden kleinen Transmissionsänderungen von wenigen Prozent bei sehr guter Genauigkeit (ebenfalls wenige Prozent) die Änderung der optischen Dichte (OD) durch $\Delta OD(\Delta t) \approx -M(\Delta t) \ln(10)$ abschätzen [97].

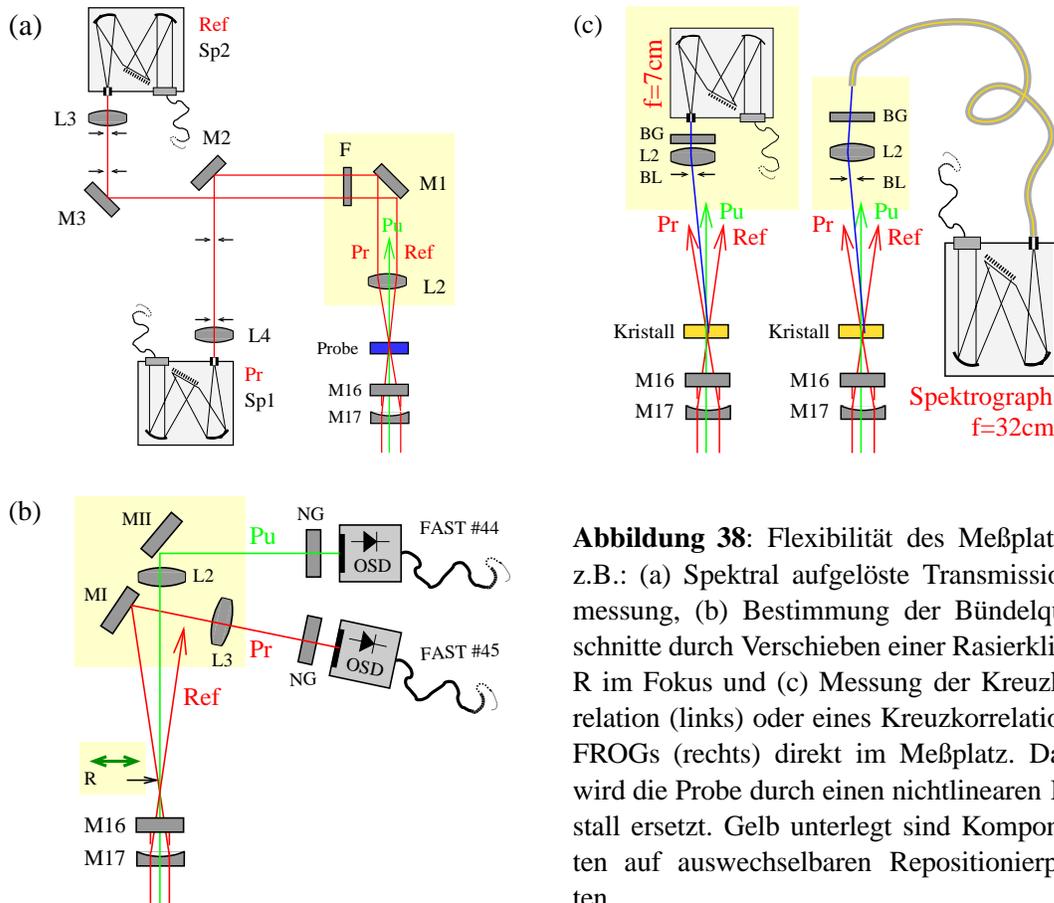


Abbildung 38: Flexibilität des Meßplatzes, z.B.: (a) Spektral aufgelöste Transmissionsmessung, (b) Bestimmung der Bündelquerschnitte durch Verschieben einer Rasierklinge R im Fokus und (c) Messung der Kreuzkorrelation (links) oder eines Kreuzkorrelations-FROGs (rechts) direkt im Meßplatz. Dabei wird die Probe durch einen nichtlinearen Kristall ersetzt. Gelb unterlegt sind Komponenten auf austauschbaren Repositionierplatten.

- Gegenüber der Detektion mit Photodioden erhält man mehr Information aus dem Experiment, wenn man die spektrale Breite des Faserkontinuums bei der spektral aufgelösten Detektion des transmittierten Lichtes ausnutzt. Wie in Abb. 38(a) gezeigt wird, gelangen Abtast- und Referenzlicht nach gemeinsamer Kollimierung im Achromaten $L2$ in je ein Spektrometer¹⁰⁶ und werden über Photodiodenarrays mit je 42 Elementen ausgelesen¹⁰⁷. Auf diese Art kann bei jedem Schuß die Transmissionsänderung wie im integralen Fall spektral aufgelöst bestimmt werden:

¹⁰⁶ Die Brennweite der achromatischen Linsen $L3$ und $L4$ wurde mit 60 mm so gewählt, daß eine optimale Ausleuchtung der Gitter sichergestellt ist. Bei der Justierung werden zunächst die Spalte der Spektrometer geschlossen, die Strahlenbündel auf den entsprechenden Spalt justiert und danach der Spalt jeweils wieder etwas geöffnet. Der Fokus dient dann als Spalt, was ein **deutlich** geringeres Rauschen zur Folge hat. Überhaupt erzeugt jede Art von räumlichem Einengen des Strahles (z.B. durch Blenden) ein erhöhtes Rauschen. Bei den Spektrometern handelt es sich um Jobin Yvon HR250. Benutzt werden Gitter mit wahlweise $600 \frac{l}{mm}$ oder $1800 \frac{l}{mm}$, jeweils optimiert für 400 nm (Blaze-Winkel).

¹⁰⁷ Die Diodensignale werden direkt bei den Dioden in je einem Transkonduktanzverstärker um einen Faktor zehn verstärkt und dann über einen gegateten, ladungsintegrierenden Wandler (Lecroy1885F) mit 14Bit erfaßt. Ein Rechner liest dann für jeden Schuß die Werte aus. Näheres zu diesem im Institut entwickelten System findet sich in [102, 103]. Die Eingangskanäle dieses Wandlers werden im Meßprogramm mit FAST00 bis FAST95 bezeichnet, siehe z.B. Abb. 37.

$$M(\Delta t, \lambda) = \frac{Q^{Pr}(\lambda) - Q_0^{Pr}(\lambda)}{c(Q^{Ref}(\lambda) - Q_0^{Ref}(\lambda))} - 1 = \frac{\Delta T(\lambda)(\Delta t)}{T(\lambda)}, \quad (7)$$

wobei lediglich alle Größen 42 mal zu bestimmen sind. Die Justierung der Spektrometer verdient besondere Beachtung vor allem bei stärker strukturierten Spektren der Abfrageimpulse: Die korrespondierenden Dioden in den Diodenarrays müssen sehr genau auf gleiche Wellenlängen abgestimmt werden, um nicht durch leichteste Fluktuationen des Gradienten des Spektrums ein starkes Rauschsignal zu erzeugen. Dies geschieht am besten, indem bei der Justierung „online“ die Korrelation korrespondierender Dioden betrachtet und maximiert wird. So erreicht man die notwendige Genauigkeit von besser 0.2 nm. Mehr zur „Statistik“ der Messungen findet sich in Anhang B.1 ab Seite 151.

- Zur Bestimmung der Zeitaufösung, der Nullpunkte sowie zum Justieren der Kompressoren dient die Messung einer Kreuzkorrelation. Dies geschieht direkt im Meßplatz, indem man die Probe durch einen geeigneten Kristall¹⁰⁸ ersetzt und das bei zeitlicher und räumlicher Überlappung von Anreg- und Abfragelicht entstehende Summenfrequenzsignal detektiert (siehe Abbildung 38(c)). Hierfür kann entweder ein kleines Spektrometer ($f = 70$ mm) mit Photomultiplier direkt nach dem Kristall eingesetzt (geringe Auflösung, aber hohe Empfindlichkeit → Grobjustierung, (c): links) oder aber ein 32 cm-Monochromator¹⁰⁹ über eine 1 mm-QS-Glasfaser angekoppelt werden (hohe Auflösung, lange Meßdauer, viel Information → KK-FROG, (c): rechts). Die Blende sowie das eingezeichnete *BG24a*-Filter dienen der groben Trennung der Fundamentalen von dem Summenfrequenzsignal.

Um bei den KK-FROG-Messungen das notwendige zweidimensionale Scannen von t und λ zu beschleunigen, ist einer der Endspiegel im Kompressor auf einem Piezoelement¹¹⁰ montiert. Die Aufnahme eines KK-FROGs dauert damit z.B. bei 1.5 nJ Anregungs- und etwa 100 pJ Abfrageenergie circa fünf Minuten.

- Wird in der integralen Anordnung (siehe Abbildung 38(b)), die Probe durch eine Rasierklinge ersetzt, die durch einen Motor verschoben werden kann, so lassen sich schnell die Fokusbereiche von Pump- und Probelicht sowie deren Überlapp bestimmen. Abbildung 39 zeigt das Ergebnis für die in der Arbeit vorgestellten „grün“ gepumpten und „rot“ abgefragten Messungen (Kapitel 4 und 5): Der Pumpstrahl hat am Probenort mit $47 \mu\text{m}$ gut den doppelten Durchmesser wie der Abfragezweig mit $22 \mu\text{m}$. In diesen Messungen wurde direkt mit der Parametrik gepumpt. Bei den „rot-roten“ Messungen aus Kapitel 6 wurde hingegen auch der Pumpimpuls zur Realisierung der höchst möglichen Zeitaufösung faserverbreitert. In diesem Falle muß wegen der geringen zur Verfügung stehenden Energie der Fokusbereiche der Anregung verkleinert

¹⁰⁸ Meist kam ein etwa $30 \mu\text{m}$ dünner KDP-Kristall (→ Anhang C ab Seite 154) mit einem Schnittwinkel von 57° zum Einsatz. Dieser ist auf ein in den Messungen übliches Küvettenglas geklebt, um möglichst exakt dieselbe Dispersion vor dem Kristall zu haben.

¹⁰⁹ ISA Instruments SA, Inc. HR320, $f = 32$ cm, Gitter mit $1200 \frac{l}{mm}$, Photomultiplier Hamamatsu H957W/R166-02 mit integriertem Hochspannungsnetzteil, Eintrittsspalt ist direkt die 1 mm-QS-Faser, Austrittsspalt einstellbar.

¹¹⁰ PI780.20, bei 100 V ca. $80 \mu\text{m}$ Fahrweg, aktives Feedback (LVDT). Dieses Feedback ist sehr wichtig, da der Piezokristall während der Messungen über Stunden hinweg nicht driften darf: Zeitaufösung 15 fs ↔ Drift aller Komponenten der Anlage zusammengenommen $< 3 \mu\text{m}!!$

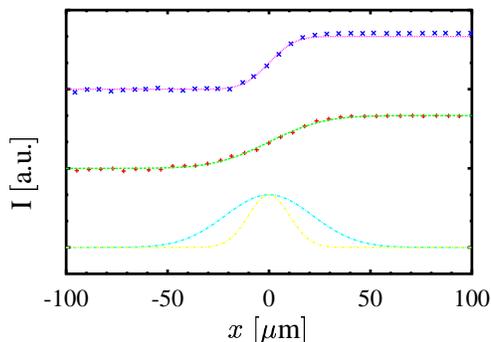


Abbildung 39: Durch Verfahren der Rasierklinge R in Abb. 38(b) und Aufzeichnung der Abdeckung von Anreg- (rot) und Abtaststrahl (magenta) lassen sich durch Fitten mit einer *erf*-Funktion (grün bzw. lila) und Ableiten (cyan bzw. gelb) die Fokusbereiche schnell und automatisch bestimmen.

werden¹¹¹, so daß er mit $25 \mu\text{m}$ nur geringfügig größer als der Abfragefokus mit gleichbleibend $22 \mu\text{m}$ ist. Das macht den Aufbau natürlich kritisch im Bezug auf eine schlechte Justierung der Verzögerungsstrecke (Überlapp geht leicht verloren). Da aber in den höchst aufgelösten Messungen das Hauptaugenmerk auf den ersten Pikosekunden liegt und hier die Justierung der Verzögerungsstrecke noch recht unkritisch ist, stellt die erhöhte Sensibilität bzgl. des räumlichen Überlapps kein wirkliches Problem dar¹¹².

Während einer Messung werden die Daten entweder für jeden Schuß auf die Festplatte des Meßrechners geschrieben oder aber in kleinen Gruppen (typisch 16 Schuß) nach Medianbildung abgespeichert. Dabei wird die Zeit, während die Delayline in Bewegung ist, für die Arithmetik und die Visualisierung benutzt. Es wird mit etwa 100 MB pro Messung zwar eine große Datenmenge erzeugt, dafür besteht die Möglichkeit, auch im Nachhinein noch Störungen z.B. durch Luftblasen in der Probe zu detektieren und die entsprechenden Meßpunkte zu entfernen. Die Nettomeßrate des Lasersystems liegt mit über $980 \frac{\text{Wandlungen}}{\text{s}}$ erfreulich nahe an der Wiederholrate des Lasers von 1007 Hz ¹¹³. Die Visualisierung und Auswertung der Daten geschieht dann später mit speziell entwickelter UNIX-Software.

2.7.2 Spektrale Interferenz

Zur Realisierung einer möglichst hohen Zeitaufbssung muß die Probe sehr dünn gehalten werden. Durch deren Dispersion werden nicht nur die einzelnen Impulse in der Probe verlängert, sondern Abtast- und Anregimpulse propagieren auch unterschiedlich schnell, falls sie unterschiedliche Farben haben. Eine Abschätzung [101] zeigt, daß z.B. für rot-grüne Experimente im Lösungsmittel DMA eine Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$ und für rot-blaue Messungen gar von $20 \mu\text{m}$ nicht überschritten werden darf, um eine Zeitaufbssung von 15 fs sicherzustellen. Da an den Grenzflächen zwischen Küvette und Lösungsmittel stets ein Sprung im Brechungsindex¹¹⁴ auftritt, entstehen beim Durchgang der Impulse durch die Probe Nachläufer. Diese sind aber sehr schwach, da die Reflektivität an der Grenzfläche im Prozentbereich liegt:

¹¹¹ Es entfallen die Linse $L1$ in Abb. 37, der Polarisator $Pol2$ und drei Durchgänge der Delayline aus $M3$ und $M4$.

¹¹² Außerdem kommen nun beide Impulse aus den Faser-Gitter-Prismenkompressoren, und damit treten über die Zeit einer Messung keine räumlichen Schwankungen mehr auf, da die Fasern ortsfest bleiben sowie die Wege von den Fasern bis zum Meßplatz so kurz wie möglich gehalten wurden.

¹¹³ Der „krumme“ Wert von 1007 Hz kommt durch den YLF-Laser zustande und ist ein zufälliger Wert. Die reale Meßrate ist kleiner als die Wiederholrate des Lasers, da beim Verfahren des Delays sowie beim Abspeichern der Daten Zeit verloren geht.

¹¹⁴ Eine Anpassung des Brechungsindex ist meist nicht möglich. Auch bei Flüssigkeitsjets gibt es dieses Problem.

I_1 . Nachläufer $\approx 0.0004I_0$. Außerdem sind die Nachläufer im entstehenden Impulszug verglichen mit der Impulslänge l_{Impuls} von wenigen μm räumlich deutlich getrennt: $d_{\text{Nachläufer}} > 5l_{\text{Impuls}}$.

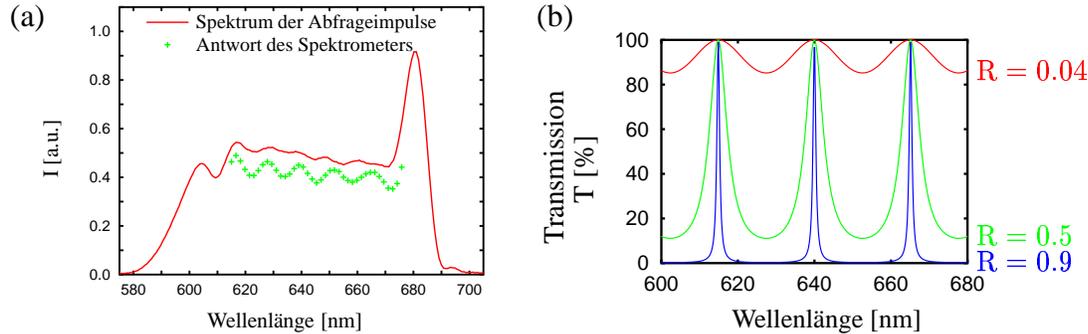


Abbildung 40: (a) Das Spektrum der Abfrageimpulse (rot, durchgezogen) zeigt im Meßdetektor eine starke Modulation (grün), sofern sich eine dünne Meßküvette ($10\ \mu\text{m}$) im Strahlengang befindet. (b) Transmission eines Fabry-Perot-Interferometers (FPI) für verschiedene Reflektivitäten der Spiegel.

Im Experiment jedoch zeigt sich, daß ein anfangs spektral nur schwach strukturierter Abfrageimpuls (siehe Abbildung 40(a), rot) nach dem Durchgang durch eine leere $10\ \mu\text{m}$ dicke Probenküvette eine deutliche spektrale Modulation aufweist: Abbildung 40(b) zeigt in grün die Antwort des Detektors¹¹⁵ für diesen Fall.

Die überraschende Größe des Effektes wird klar, wenn man die Küvette, wie in Abbildung 41 gezeigt, als ein Fabry-Perot-Interferometer (FPI) aufgefaßt: Bei spektral aufgelöster Messung werden die zuerst räumlich getrennten Abfrageimpulse durch das Spektrometer spektral bandpaßgefiltert und damit verlängert. Nun kann der Hauptimpuls sehr wohl mit den Nachläufern interferieren.

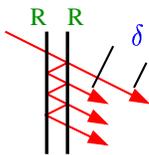


Abbildung 41: Durch Vielfachreflexion an zwei dicht benachbarten Schichten mit Reflektivität R entsteht durch Interferenz (konstruktive Interferenz: Phasenunterschied δ vielfaches von 2π) eine spektrale Modulation der Transmission, siehe Abb. 40(b).

Eine quantitative Analyse ([7], Kapitel 9.6) ergibt für die Transmission des FPIs

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta/2)}, \quad (8)$$

wobei die Finesse F gegeben ist durch

$$F := \frac{4R}{(1 - R)^2}. \quad (9)$$

¹¹⁵ Die Impulse (s. Abbildung 40(a), rot) wurden hier nicht auf ein möglichst breites, sondern auf ein in einem möglichst großen Bereich unstrukturiertes Spektrum hin optimiert. Die leichten Modulationen entstehen durch den Prozeß der Selbstphasenmodulation bei der spektralen Verbreiterung in der Glasfaser [96] und sind nicht mit der starken Modulation in der Detektorantwort korreliert.

Mit δ wird der Phasenunterschied zweier aufeinanderfolgender Wellenzüge bezeichnet. Bei der konventionellen Anwendung des FPI ist meist eine hohe spektrale Auflösung, damit eine hohe Finesse und eine hohe Reflektivität der Spiegel wünschenswert. Hier hingegen ist die Reflektivität sehr klein $R < 4\%$. Der obige Ausdruck für die Transmission läßt sich dann entwickeln¹¹⁶ und liefert genau die in Abbildung 40(a) beobachtete \sin^2 -förmige Modulation. Die Transmission ist für verschiedene Reflektivitäten in Abbildung 40(b) nochmals aufgetragen.

Die Auswirkungen dieses Effektes auf Kurzzeitmessungen wurden näher untersucht, indem die Küvette durch zwei gekeilte Quarzplatten ersetzt wurde, deren Abstand mit einem Piezoaktor verändert und mit einem HeidenhainTM-Taster auf $0.5\ \mu\text{m}$ genau gemessen werden kann. In dieser Anordnung wurde dann die Transmissionsänderung direkt mit dem Detektionssystem spektral aufgelöst gemessen¹¹⁷. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse (Punkte: Detektorantwort, durchgezogen: Fit), wobei in (a) bei Schichtdicken kleiner $50\ \mu\text{m}$ die Modulationen entsprechend der Theorie mit einer Amplitude von $15\%_{\text{peak-to-peak}}$ aufgelöst werden ($R_{QS}^{\text{rot},0^\circ} \approx 0.04$). Bei größeren Schichtdicken wird der spektrale Abstand der Maxima kleiner, und man erreicht die Auflösung des Detektors¹¹⁸, was sich in einer verringerten Amplitude der Modulation bei größeren Schichtdicken äußert (Abb. 42(b)). Selbst bei Schichtdicken $>100\ \mu\text{m}$, bei denen die Modulationen wegen einer zu geringen Auflösung des Detektors verschwinden sollten (c), bleibt ein deutlicher Effekt von über 1% bestehen, der noch dazu äußerst sensibel auf kleinste Änderungen der Schichtdicke reagiert. Dies wird durch eine Art Moiré-Effekt hervorgerufen. Dabei „interferieren“ die spektralen Modulationen mit den scharfen Grenzen, die die einzelnen Detektordioden untereinander bilden: Während z.B. auf Diode 13 zwei Maxima fallen, „sieht“ Diode 14 derer drei und mithin deutlich mehr Signal.

Beachtet man nun, daß in realen Messungen keine leeren Küvetten untersucht werden, und bei gefüllten Küvetten die Nachläufer noch schwächer sind, so kann festgehalten werden, daß die spektrale Interferenz ein Störsignal in der Größenordnung einiger Prozent erzeugen kann. Dies sind den zu erwartenden Pump-Probe-Signalen vergleichbare Signale. Zur Kompensation kann der bisherige in Abbildung 43(a) gezeigte Aufbau nicht dienen – im Gegenteil: Abfrageimpuls und Referenzimpuls durchqueren die Küvette an unterschiedlichen Stellen. Durch Unterschiede in der Schichtdicke, besonders wenn die Probe umgepumpt wird, erfahren beide Strahlen unterschiedliche spektrale Modulation, und der Effekt kann sich sogar verstärken.

Der Ausweg ist, sowohl Abtast- als auch Referenzlicht möglichst die gleiche spektrale Modulation erfahren zu lassen. Das erreicht man z.B. durch einen kollinearen Durchgang (Abbildung 43(b)), wobei der Referenzimpuls vor dem Pumpimpuls die Probe passiert, und die Polarisation zur Trennung der beiden Strahlenbündel genutzt wird. Nachteil dieser Anordnung ist, daß die Dispersion der zusätzlich erforderlichen Polarisatoren schwierig zu kompensieren ist.

Als guter Kompromiß hat sich der in Abbildung 43(c) gezeigte Aufbau bewährt: Durch den symmetrischen Durchgang am gleichen Ort der Probe erfahren beide Strahlen identische Modulation und es werden keine zusätzlichen Elemente im Strahlengang benötigt. Wie Abbildung 42(d) zeigt, wird bei sonst gleichen Bedingungen die Modulationstiefe um einen Faktor fünf bis

¹¹⁶ $T \approx 1 - F \sin^2(\delta/2) = 1 - \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2(\delta/2) \approx 1 - 4R \sin^2(\delta/2)$, da R sehr klein gegen 1.

¹¹⁷ Siehe Anhang B.2, Seite 153f.

¹¹⁸ Das Meßspektrometer war hier mit dem $1800\ \frac{1}{\text{mm}}$ -Gitter bestückt, was einem spektralen Pixelabstand von etwa $1.6\ \text{nm}$ entspricht.

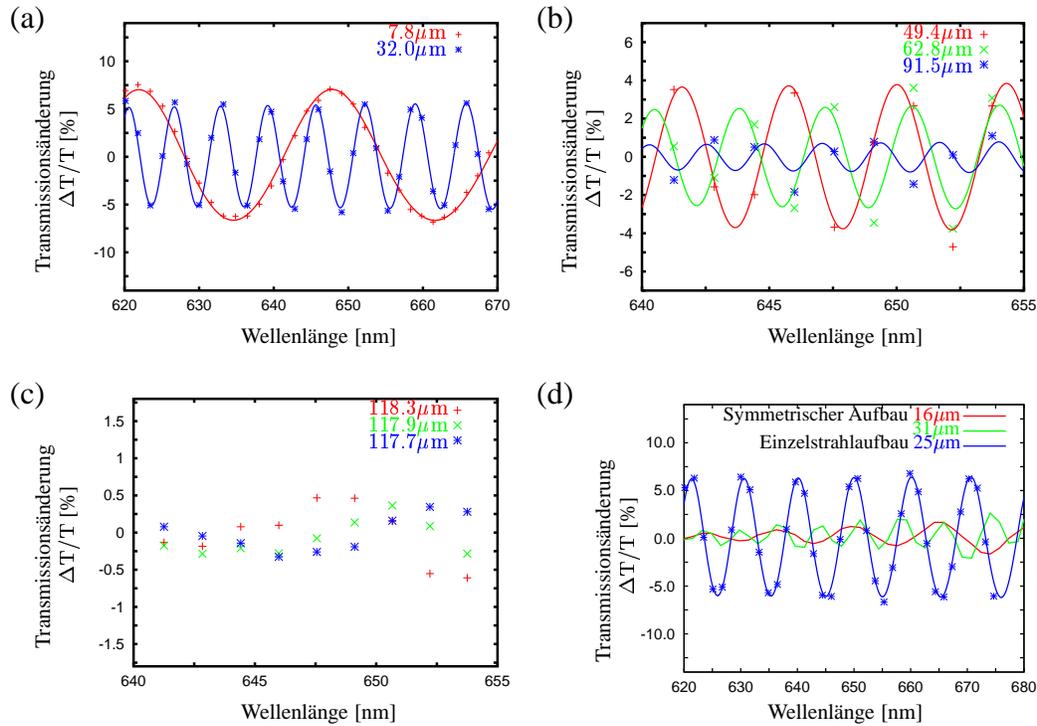


Abbildung 42: Messung der durch spektrale Interferenz verursachten Modulationen (Punkte) und nach Gleichungen 8 und 9 angepasste Kurven (durchgezogen): (a) bei sehr dünnen Schichten, (b) bei gebräuchlichen Küvetten-Stärken sowie im Moiré-Bereich (c). Der symmetrische Aufbau reduziert die Modulationen um einen Faktor >5 (d) - siehe Text.

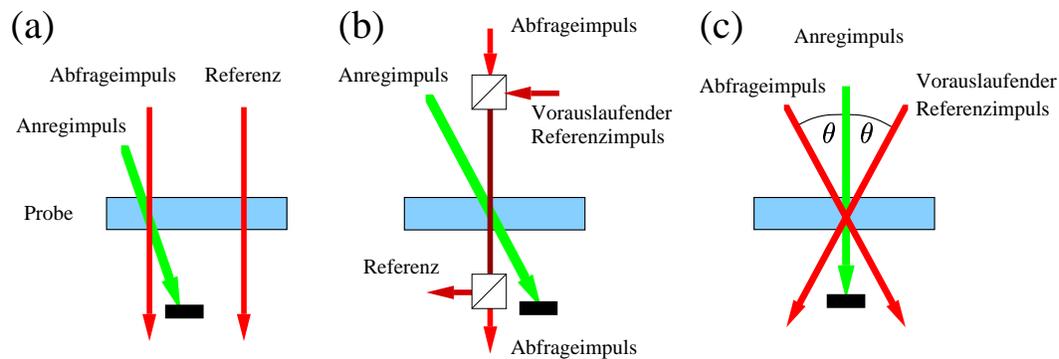


Abbildung 43: Verschiedene Aufbauten: (a) der ursprüngliche gegen spektrale Interferenz anfällige Aufbau, (b) eine verbesserte Version mit kollinearere Geometrie sowie (c) die realisierte, symmetrische Variante, Kreuzungswinkel $\theta \approx 5^\circ$.

zehn reduziert¹¹⁹. Füllt man die Küvette dann auch noch mit einer Probe, so wird der Sprung des Brechungsindex an der Grenzfläche kleiner, und der Effekt reduziert sich weiter. Die spektrale Interferenz stellt in dem neuen Aufbau kein Problem mehr dar, da die Größe des Effektes nun kleiner als die Puls-zu-Puls-Schwankungen ist.

Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, daß die spektrale Interferenz auch konstruktiv ausgenutzt werden kann: Bereits 1986, weit vor der Entwicklung der heute populären gechirpten Spiegel, wurde eine den dünnen Probenküvetten äquivalente Zweischichtanordnung (Gires-Tournois-Interferometer, GTI) zur Impulskompression vorgeschlagen [14]. Durch zusätzlich zu den üblichen Prismen in den Resonator eingebrachte GTIs wurden sowohl bei Farbstofflasern als auch Ti:Saphir-Lasern deutlich kürzere Impulse erzielt [104]. Eine andere Anwendung wird durch die Tatsache ermöglicht, daß die spektrale Interferenz äußerst sensitiv auf die Schichtdicke und mithin die Laufzeit oder auf den Brechungsindex der Probe reagiert. Erzeugt man beispielsweise mit einem Michelson-Interferometer die Doppelpulse in definierter Weise vor der Probenküvette und regt zwischen den beiden Impulsen die Probe an [105], so kann man über die spektrale Interferenz zeitaufgelöste Messungen am Realteil des Brechungsindex [106] durchführen: In Abhängigkeit von der Intensität und der zeitlichen Lage des Pumpimpulses verschieben sich die Maxima im Spektrum des Abfragepulsdoublets.

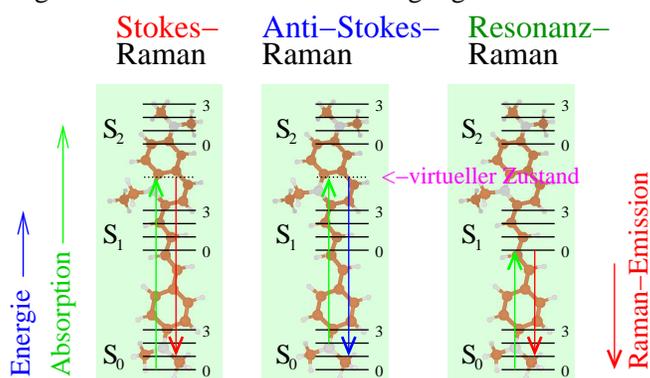
Die folgenden Kapitel beschäftigen sich – nach einem kurzen Exkurs in die Ramanspektroskopie und die Rechenmethoden – mit der Anwendung des bisher vorgestellten Femtosekunden-Lasersystems zur Untersuchung verschiedener ultraschneller physikalischer Prozesse.

¹¹⁹ Die verbleibende Modulation hat ihre Ursache in einem winzigen Unterschied der beiden Spektrometer: Während am linken Rand korrespondierende Dioden die gleiche Zentralwellenlänge haben, so besteht am rechten Rand eine kleine Differenz von ≈ 0.2 nm, wodurch Gradienten im Spektrum ein Signal bei der gemessenen Transmissionsänderung erzeugen.

3 Resonanzramanmessungen und Modellrechnungen

3.1 Resonanzramanmessungen

Moleküle sind im allgemeinen keine starren Gebilde, sondern schwingfähige Systeme, wobei die Bindungen in erster Näherung wie Federn einer bestimmten von der Bindungsart abhängigen Härte betrachtet werden können. Führt ein Molekül Schwingungen aus, so ändert sich die mit ihm verbundene Ladungsverteilung. Besitzt es ein geeignetes Dipolmoment, kann es daher beispielsweise infrarote Strahlung (IR) emittieren. Wegen der niedrigen Frequenzen ($\frac{\nu}{c} < 4000 \frac{1}{\text{cm}}$) dieser Schwingungen sowie der ν^3 -Abhängigkeit der Emission elektromagnetischer Strahlung [107] ist diese zu schwach für Experimente mit hoher Zeitaufösung¹²⁰. Stattdessen benutzt man meist hochauflösende IR-Absorptions-Spektroskopie zur Untersuchung der Eigenschaften von Molekülschwingungen.



Eine andere Möglichkeit, die Schwingungen eines Moleküles sichtbar zu machen besteht in der Ramanspektroskopie. Hier wird durch „Absorption“ eines Photons in ein virtuelles Niveau und durch sofortige „Reemission“ eines etwas langwelligeren Photons Energie in Form eines Schwingungsquants im Molekül deponiert¹²¹ [110, 111].

Obige Abbildung verdeutlicht den Vorgang: Bestrahlt man eine Probe mit schmalbandigem Licht hoher Intensität, vorzugsweise also Laserlicht, so emittiert die Probe neben dem Rayleigh-gestreuten Licht sowie dem rotverschobenen Fluoreszenzlicht auch noch charakteristische Linien. Deren spektraler Abstand von der eingestrahlten Wellenlänge spiegelt dabei die Energie der deponierten Schwingungsquanten und damit der Frequenz der Schwingung wider:

$$E_{\text{Schwingung}} = \Delta E = E_{\text{in}} - E_{\text{out}} = h(\nu_{\text{in}} - \nu_{\text{out}}) = hc \left(\frac{1}{\lambda_{\text{in}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{out}}} \right) \quad (10)$$

Nun ist die Leistung, die von einem Molekül unter Änderung seines Schwingungszustandes von A nach E an Ramanlicht emittiert wird, gegeben durch [112]:

$$P_{A \rightarrow E} = I_0 \frac{8\pi e^4}{9\hbar^4 c^4} E_{\text{Ein}} E_{\text{Em}}^3 \sum_{\rho, \phi} |(\alpha_{\rho, \phi})_{A \rightarrow E}|^2 \quad (11)$$

Dabei sind E_{Ein} und E_{Em} die Energie der eingestrahlten bzw. der emittierten Photonen, I_0 die eingestrahlte Intensität sowie $\alpha_{\rho, \phi}$ die polarisationsabhängigen elektronischen Übergangsmo-

¹²⁰ Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, in Myoglobin-Kristallen [108] oder Quantum-Wells [109] diese ferninfrarote Emission experimentell nachzuweisen.

¹²¹ Dieser Vorgang wird als Stokes-Ramanprozeß bezeichnet. Der umgekehrte Fall, daß das emittierte Photon kurzwelliger als das absorbierte ist, wird als anti-Stokes bezeichnet und setzt natürlich angeregte Schwingungsniveaus vor der Absorption voraus. Bei Zimmertemperatur sind jedoch nur bei den niederfrequentesten Normalmoden höhere Niveaus angeregt. Siehe Fußnote 139, Seite 63. Außerdem sind bei kleinen Molekülen hoher Symmetrie IR- und Ramanspektren i.d.R. komplementär, d. h. eine Linie taucht entweder im IR- oder im Ramanspektrum auf (Auswahlregeln). Bei den hier betrachteten großen Molekülen ohne Symmetrie ist dem nicht so.

mente für einen Übergang vom Schwingungszustand A in einen Zustand E ¹²². Letztere sind jedoch sehr klein, so daß Ramanmessungen im allgemeinen schwierig sind, da das Rayleigh gestreute Anregungslicht um viele Größenordnungen intensiver ist als die wenige Nanometer daneben liegenden Ramanlinien; eine Trennung bedarf sehr guter, streuarmer Spektrometer. Auch eine nach Gl. 11 günstige Verwendung möglichst kurzwelliger Strahlung bringt nicht die „fehlenden“ Größenordnungen an Signalstärke.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit zu vermessenden Farbstoffen kommt erschwerend hinzu, daß das für die Messungen notwendige Lösungsmittel¹²³ mit seinen Ramanlinien zusätzlich für viele Signale sorgt. Außerdem fluoreszieren die Farbstoffe naturgemäß sehr gut, so daß deren Fluoreszenz zusammen mit der Fluoreszenz von Verunreinigungen die Messungen als Untergrund erheblich beeinträchtigt. Abhilfe schafft die Verwendung eines realen elektronischen Niveaus des Farbstoffmoleküles anstelle eines virtuellen, was zu einer Vergrößerung der elektronischen Übergangsmomente $\alpha_{\rho,\phi}$ führt. Dadurch wird die Intensität der Ramanlinien der Farbstoffe gegenüber denen des Lösungsmittels um einen Faktor 10^3 bis 10^5 gesteigert, und man nennt die Methode dann Resonanzramanspektroskopie (siehe Abbildung auf der vorhergehenden Seite).

Eine resonante Anregung erhöht natürlich auch den Fluoreszenzuntergrund, so daß nur die Verwendung eines Lösungsmittels (z.B. DMA), welches die Fluoreszenz löscht (quenching) eine „einfache“ Resonanzramanmessung ermöglicht. Derartige Messungen wurden mit allen für diese Arbeit relevanten Molekülen durchgeführt, und das experimentelle Vorgehen soll nun kurz skizziert werden:

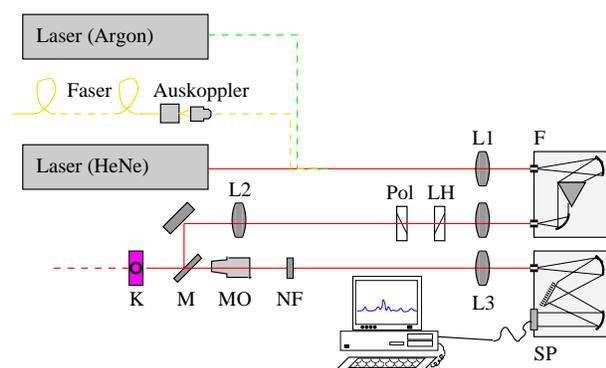


Abbildung 44: Der zur Messung der Resonanzramanspektren verwendete Aufbau: Verschiedene Lichtquellen werden in F spektral gefiltert; $\lambda/2$ -Platte LH und Pol zur Wahl der Intensität, NF: Notchfilter, SP: Spektrometer mit CCD zur Datenaufnahme, MO: Cassegrain-Mikroskopobjektiv, K: Probe in 180° -Geometrie.

Wie Abbildung 44 zeigt, werden verschiedene Laser zuerst durch einen kleinen Prismen-Monochromator F von Plasmaliniem¹²⁴ befreit und dann durch $L2$ und einen kleinen, im optisch „blinden“ Zentrum eines Cassegrain-Mikroskopobjektives¹²⁵ MO angebrachten Spiegel M , auf die Probe fokussiert. Das Mikroskopobjektiv MO sammelt in 180° -Geometrie das von

¹²² Diese enthalten natürlich noch die Summation über alle möglichen virtuellen Zwischenzustände, siehe Skizze auf Seite 55.

¹²³ Selbst bei äußerst hoher Konzentration der Farbstofflösung kommen auf ein Farbstoffmolekül viele 100 Lösungsmittelmoleküle.

¹²⁴ Zusätzlich zur monochromatischen Laserstrahlung emittiert z.B. der Helium-Neon-Laser noch eine Vielzahl der Spektrallinien von Neon und Helium. Der verwendete Argonionenlaser lief im Multilinebetrieb, so daß der Monochromator hier auch dazu benutzt wurde, die unerwünschten Linien zu eliminieren.

¹²⁵ Ein Cassegrain-Mikroskopobjektiv (Spiegeloptik) mit 13.4 mm Brennweite, hoher Apertur (NA0.5) und großem Arbeitsabstand.

der Probe emittierte Licht auf, welches durch einen schmalbandigen Notch-Filter¹²⁶ NF in einen $f = 46$ cm-Monochromator gelangt. An dessen Ausgang wird es dann von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Array erfaßt, und die Daten werden einem Rechner zur weiteren Verarbeitung zugeführt [113, 112]. Im verwendeten Monochromator muß ein Gitter verwendet werden, das die Erfassung des gesamten interessanten Bereiches erlaubt und dabei eine möglichst hohe spektrale Auflösung bietet¹²⁷. In den in dieser Arbeit präsentierten Resonanzramanmessungen kam meist ein $600 \frac{1}{\text{mm}}$ -Gitter zum Einsatz. Ist eine Genauigkeit im Bereich von unter $5 \frac{1}{\text{cm}}$ angestrebt, so muß jedesmal das Spektrum einer Spektrallampe (z.B. der Neonlampe, siehe Abb. 95, Seite 164) aufgenommen werden, damit die Wellenlängenskala sowie die Gitterkonstante kalibriert¹²⁸ werden können. Falls zusätzlich die relative Stärke der Linien von Interesse ist, empfiehlt sich eine Kalibrierung des Aufbaus (Spektrometer+CCD) auf die Schwarzkörperstrahlung einer thermischen Lichtquelle.

Optimal ist es, zur Anregung einen schmalbandigen Laser zu verwenden, der möglichst im Bereich der kurzwelligen Flanke des Absorptionsspektrums der zu untersuchenden Substanz arbeitet. Dadurch fallen die Stokes-Resonanzramanlinien zwar in den Bereich der größten Absorption der Probe, was aber vom Fehlen des Fluoreszenzuntergrundes mehr als kompensiert wird. Bei den im Verlauf dieser Arbeit präsentierten Resonanzramanspektren kamen ein roter Helium-Neon-Laser (632.8 nm), die grüne 514.5 nm-Linie eines Argonionenlasers sowie ein selbstgebaute Farbstofffaser¹²⁹ zum Einsatz. Außerdem sollte bei der Präparation der Proben der Farbstoff in möglichst hoher Konzentration angesetzt werden und zwar in einem Lösungsmittel, das die Fluoreszenz optimal quencht, damit der durch das resonante Anregen erzeugte Fluoreszenzuntergrund den Detektor nicht sättigt.

Das Ramanspektrum des verwendeten Lösungsmittels kann unabhängig davon außerhalb einer Resonanz relativ leicht gemessen werden. So können bei der Betrachtung der Resonanzramanspektren der Farbstoffe diejenigen Linien erkannt werden, die vom Lösungsmittel und nicht vom Farbstoff stammen. In jedem Fall wird von den gemessenen Spektren eine geeignete Basislinie subtrahiert: Bei allen im folgenden präsentierten Ramanmessungen wurde diese Basislinie zur Subtraktion des Fluoreszenzuntergrundes mittels eines iterativen Glättungsalgo-

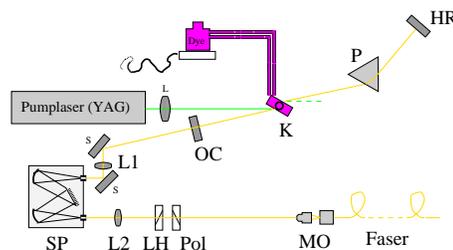
¹²⁶ Es handelt sich hierbei um schmalbandige holographische Filter, die die zur Anregung benutzte Laserlinie um einen Faktor $> 10^4$ schwächen und dabei außerhalb des Sperrbereiches von ≈ 6 nm Breite eine Transmission von über 70 % haben.

¹²⁷ Eine hohe Auflösung ist wünschenswert, weil damit der Fluoreszenzuntergrund gegenüber den sehr schmalbandigen Ramanlinien (diese sind spektral so breit wie die Anregung) diskriminiert werden kann.

¹²⁸ Im Falle des 600er Gitters betrug der Fehler in der Gitterkonstante etwa 0.5 % - in diesem Bereich spielt bereits der Brechungsindex von Luft $n = 1.000292 \neq 1$ eine Rolle.

¹²⁹ Nebenstehende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Nd:YAG-gepumpten Rhodamin6G-Farbstoffasers: Die Laserstrahlung wurde durch eine Monomodeglasfaser in das Labor gebracht, das den Resonanzramanaufbau beherbergt. Außer der λ -Abstimmung mit dem Prisma P wurde dem Farbstofffaser noch ein Monochromator nachgeschaltet, um eine sehr schmalbandige Strahlung zu erhalten. Die LH - Pol -Kombination dient dem Einstellen der gewünschten Intensität (Da die Strahlung aus kurzen 4 ns-Impulsen bestand, hätte die Monomodefaser schon bei sehr moderaten mittleren Leistungen zerstört werden können [114].

Bei Intensitäten knapp unterhalb der Zerstörschwelle setzt außerdem die Erzeugung langwelligerer Linien in der Glasfaser durch den stimulierten Ramaneffekt ein [96], was die Messungen empfindlich stört.).



rhythmus erzeugt¹³⁰, und die Wellenlängenskala wurde mit einer Neon-Spektrallampe kalibriert, eine Korrektur bzgl. der Empfindlichkeit des CCD-Arrays erfolgte jedoch nicht.

3.2 Modellrechnungen - Density Functional Theory

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, reichen heute sowohl die Rechenverfahren als auch die zur Verfügung stehende Rechnerleistung aus, um Moleküle von größenordnungsmäßig 100 Atomen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, numerisch sehr gut zu modellieren. Im folgenden seien kurz die Grundzüge erläutert (für Details siehe z.B. das Buch von Atkins [116], Kapitel 9) und die Möglichkeiten am Lösungsmittel DMA (N,N-dimethylanilin, physikalische Daten siehe Anhang 255, Seite 158), das für die ganze Arbeit von Bedeutung ist, demonstriert:

Die Schrödingergleichung, die das Molekül als quantenmechanisches System beschreibt, ist aus Rechenzeitgründen für größere Moleküle nicht direkt numerisch lösbar. Man bedient sich geeigneter Näherungen, um den Rechenaufwand bei vertretbarer Genauigkeit zu reduzieren: Wegen der im Vergleich mit den Elektronen großen Masse der Kerne erfolgen deren Bewegungen viel langsamer, und somit können Kerne und Elektronen getrennt betrachtet werden (Die Wellenfunktionen der Elektronen hängen nur parametrisch von den Kernkoordinaten ab). Die Kerne „sehen“ die Elektronenwolke als elektrisch geladenes Kontinuum, welches Kräfte ausübt, während die Kerne selbst für die Elektronen quasi ruhende Punktladungen darstellen. In dieser sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung wird praktisch immer gerechnet. Iterativ wird nun die Gesamtenergie minimiert, um das Problem zu lösen. Der Unterschied zwischen verschiedenen Verfahren z.B. Hartree-Fock (HF), Configuration-Interaction (CI) und Density-Functional-Theory (DFT) beruht im wesentlichen darauf, wie die Elektronen und deren Wechselwirkung untereinander und mit den Kernen behandelt werden. Geht man z.B. davon aus, daß sich jedes der N Elektronen im gemittelten Feld der restlichen $N - 1$ Elektronen und der „ruhenden“ Kerne bewegt und setzt zur Berücksichtigung des Pauli-Prinzips die Wellenfunktion als Slater-Determinante der Spinorbitale an, so gelangt man beispielsweise zur Hartree-Fock-Theorie. DFT andererseits geht von der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{r})$ der Elektronen aus, und ein Funktional¹³¹ liefert die zugehörige Energie des N -Elektronensystems, wodurch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt wird. Die Kunst ist hier die Wahl eines hinreichend exakten und gleichzeitig einfach zu berechnenden Funktionals. DFT liefert bereits sehr gute Aussagen bei vertretbarem Rechenaufwand, solange man nicht explizit elektronisch angeregte Zustände behandeln will. Ist dies aber der Fall, so muß man sich CI-Methoden bedienen, bei denen explizit bei der Betrachtung der Elektronen auch die angeregten Zustände bei der Ermittlung der Gesamtenergie berücksichtigt werden. Für die Moleküle, die hier von Interesse sind, ist jedoch der Rechenaufwand für derartige CI-Rechnungen (noch) zu hoch.

Man erhält als Ergebnis aus diesen Rechnungen die Geometrie, die Gesamtenergie, die Ladungsverteilung, Dipol- und Multipolmomente und vieles mehr. Zusätzlich können die Normalmoden eines Moleküles und damit Raman- und IR-Spektren berechnet werden. Von dieser Möglichkeit wird dann in den späteren Kapiteln Gebrauch gemacht.

Alle in dieser Arbeit behandelten Moleküle wurden mit dem Programmpaket „Gaussian98“ [5]

¹³⁰ Dieser selbstentworfene Algorithmus benutzt zunächst ein Fourier-Filter ([115], Kapitel 12), um die Daten zu glätten. Dann werden alle Datenpunkte, welche über der geglätteten Kurve liegen, fortgelassen und die Prozedur wiederholt. Durch geeignete Wahl der Cut-off-Frequenz des Filters sowie der Anzahl der Wiederholungen lassen sich sehr gute Basislinien generieren, die dann von den Meßdaten subtrahiert werden.

¹³¹ Eine Abbildung vom Raum der Funktionen auf die reellen Zahlen.

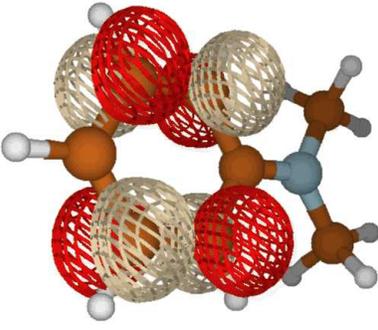
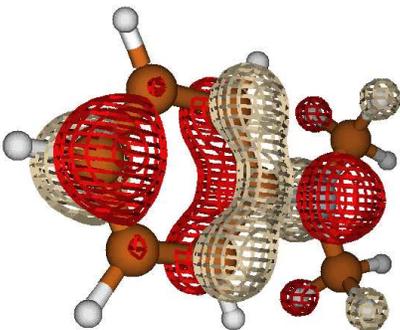
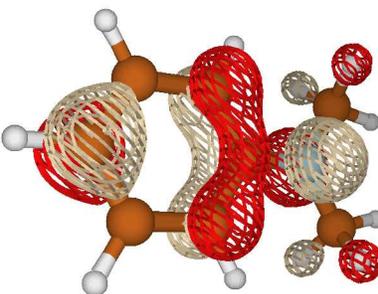
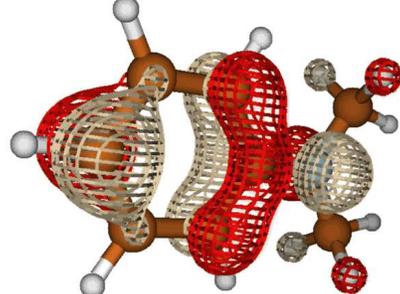
	DMA	DMA ⁺
L U M O	 -0.00782Hartrees ¹³²	 -0.3335Hartrees
H O M O	 -0.14513Hartrees	 -0.36094Hartrees
	66 Elektronen, $\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.137 \text{ Hartrees}$ $= 3.72 \text{ eV (313 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 2.2 \text{ Debye}$ <hr/> $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 246 \text{ nm}$	65 Elektronen, $\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.0274 \text{ Hartrees}$ $= 0.75 \text{ eV (1464 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 2.28 \text{ Debye}$ <hr/> $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 376 \text{ nm}$

Tabelle 2: Ergebnisse der DFT-Rechnungen an DMA (links) und DMA⁺ (rechts). Die Geometrie ist sehr verlässlich, bei der Interpretation des LUMO als Orbital des angeregten Zustandes ist jedoch Vorsicht geboten (siehe Text, Fußnote 133).

behandelt, das alle gängigen Methoden und Funktionale beherrscht. Dichtefunktionaltheorie in mindestens einer 6-31G Basis und meist das BLYP-Funktional waren dabei die Standardmethode. So zeigt der linke Teil von Tabelle 2 die ermittelten Geometrien sowie die Molekülorbitale für das Lösungsmittelmolekül DMA (weitere experimentelle Details siehe Anhang 255, Seite 158).

Mit HOMO ist dabei das **Highest Occupied Molecular Orbital** bezeichnet, also das höchste von zwei Elektronen besetzte Orbital. LUMO dagegen bezeichnet das **Lowest Unoccupied Molecular Orbital**, also das energetisch am niedrigsten liegende Orbital, in dem noch kein

¹³² Oft ist das Hartree die natürliche Einheit bei Quantenchemierechnungen. Es gilt $1 \text{ Hartree} = 2hcR = 4.35975 \text{ aJ} = 27.2 \text{ eV}$ ([116], siehe auch Anhang A, Seite 147).

Elektron ist [111]. Nur allzuleicht würde man das LUMO als das Orbital des ersten elektronisch angeregten Zustandes interpretieren. Da aber in den Rechnungen die angeregten Zustände gar nicht enthalten sind, ist hier **große Vorsicht** geboten¹³³. Betrachtet man z.B. das DMA (Tabelle 2, links), so ergibt die Energiedifferenz von 3.72 eV ein Absorptionsmaximum von 313 nm, was mit dem experimentellen Wert von 330 nm relativ gut übereinstimmt.

Beim DMA-Kation (Tabelle 2 links, rechts) hingegen ergibt sich ein Wert von über 1400 nm, also weit über das doppelte des experimentellen Wertes¹³⁴ von 475 nm. Die Ursache für dieses vollständige Versagen liegt darin begründet, daß das DMA⁺ über eine ungerade Elektronenzahl verfügt und so das halb gefüllte HOMO-Molekülorbital aus einem besetzten Orbital α und einem leeren Orbital β besteht. Diese beiden Orbitale sind energetisch nicht entartet und der oben angegebene Wert für den Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ bezieht sich auf einen optisch verbotenen Übergang (Der e^- -Spin bleibt bei einem optischen Übergang erhalten!). Generell stellt die Behandlung von Molekülen mit ungerader Elektronenzahl einen Sonderfall dar [116], der aber bei den für diese Arbeit relevanten Molekülen nicht vorkommt.

Eine theoretisch begründete Methode zur Bestimmung von Anregungsenergien ist (neben den aufwendigen CI-Methoden) z.B. die semi-empirische ZINDO-Methode [117]. Wie im unteren Teil von Tabelle 2 ersichtlich sind die mittels ZINDO ermittelten Wellenlängen für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zwar zu kurz, aber das Verhältnis deckt sich besser mit den experimentellen Werten. Außerdem liefern diese semi-empirischen Rechnungen eine Abschätzung für Größe und Richtung des Übergangsdipolmomentes, welches sowohl beim DMA als auch beim DMA⁺ parallel zum statischen Dipolmoment liegt. Letzteres wiederum liegt erwartungsgemäß parallel zur Symmetrieachse des Moleküles.

Ist die Geometrie eines Moleküles bestimmt, so kann durch kleine Auslenkungen die Potentiallandschaft für Kernbewegungen ermittelt werden und daraus wiederum lassen sich die „Federkonstanten“ für die Bindungen bestimmen. Abbildung 45 zeigt nun den Vergleich eines auf diese Art berechneten Ramanspektrums (rote Linien) mit dem gemessenen Resonanzramanspektrum (blau, vgl. Kap. 3.1). Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung bis $1400 \frac{1}{\text{cm}}$, so daß sogar einzelnen experimentellen Linien konkrete Normalmoden zugeordnet werden können, wie es der Inset links oben exemplarisch für die $1020 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie zeigt. Diese Zuordnung ist bei größeren Molekülen (3N-6 Freiheitsgrade) wegen der Vielzahl von Linien u.U. nicht mehr so einfach, in Einzelfällen aber dennoch möglich (siehe Kapitel 6).

Nach diesem kurzen Exkurs in die Methodik der Rechnungen widmen sich die folgenden Kapitel den durchgeführten Ultrakurzzeitmessungen sowie deren Interpretation.

¹³³ Strenggenommen sind die Kohn-Sham-Orbitale (siehe [116], Kapitel 9.11) aus den DFT-Rechnungen reine „Rechengrößen“ aus denen im Verlauf der Rechnung die Elektronendichte bestimmt wird. Diese Orbitale sowie deren Energieeigenwerte sind also keine Molekülorbitale sowie deren Energie im eigentlichen Sinne. Daher tragen sie a priori keine Information insbesondere über den angeregten Zustand. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß die Übereinstimmung zwischen den Orbitalen aus DFT-Rechnungen und denen aus exakten Rechnungen verglichen z.B. mit HF-Methoden meist nicht schlecht ist. Daher werden in der vorliegenden Arbeit ebendiese Kohn-Sham-Orbitale sowie deren Energieeigenwerte als Näherungen für die Molekülorbitale bzw. deren Energie angegeben. Dieser konzeptionelle Nachteil der DFT-Methoden wird aber von der hohen Qualität insbesondere bei der Bestimmung der Normalmoden sowie der zugehörigen Frequenzen mehr als kompensiert (\rightarrow z.B. Kapitel 6, Abb. 82, Seite 128). Außerdem wurden für alle Moleküle auch ZINDO-Rechnungen [117, 5] ausgeführt.

¹³⁴ Die Absorption von DMA⁺ ist bei Zimmertemperatur eine sehr breite Bande, zentriert bei 505 nm. Bei 77 K ist die Bande wesentlich schmaler und mit einem Maximum bei 475 nm deutlich kurzweilliger [101].

¹³⁶ Durch die quantitative Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist es möglich, einer experimentell beobachteten Ramanlinie eine aus den Rechnungen bestimmte zuzuordnen. Damit ist automatisch die zugrundeliegende Normalmode bekannt.

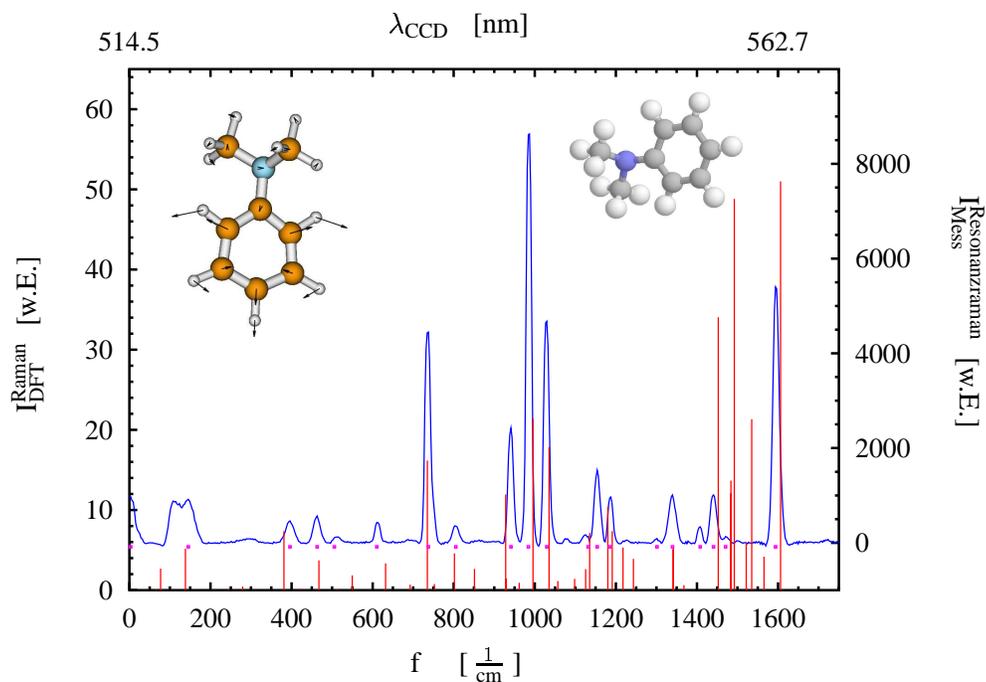


Abbildung 45: Gemessenes Ramanspektrum des Lösungsmittels DMA (blau), magentafarbene Punkte markieren Linien. Frequenzen berechneter Normalmoden (rot, 6-31G-Basis). Die Höhe entspricht der Ramanaktivität. Molekül links oben: Darstellung der zur experimentellen 1020 $\frac{1}{\text{cm}}$ -Linie gehörigen symmetrischen Normalmode¹³⁶. Die Pfeile geben die Geschwindigkeit der Atome im Minimum der potentiellen Energie dieser Mode an.

4 Experimente zum dynamischen Stokes-Shift

Gegenstand dieses ersten experimentellen Kapitels sind zeitaufgelöste Untersuchungen der Fluoreszenz. Dabei wird ein Molekül durch Absorption eines Photons vom Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht und ein Teil der Energie später wieder als Licht abgegeben¹³⁷. Die Fluoreszenz erfolgt dabei stets langwelliger als die Absorption (Energieerhaltung). Bei zeitaufgelösten Messungen wie in upconversion-Experimenten [119, 120, 107], der direkten Detektion der Fluoreszenz mittels einer Streak-Kamera [121] oder wie in dieser Arbeit bei der zeitaufgelösten Detektion der stimulierten Emission [122] stellt sich heraus, daß der Energieunterschied zwischen den absorbierten und den emittierten Photonen keineswegs konstant ist. Bei vielen Molekülen nimmt er auf der Femtosekunden- und Pikosekundenzeitskala nach der Absorption des Photons zu und erreicht oft erst im Limes langer Zeiten >200 ps den Wert aus Dauerstrichuntersuchungen.

Diese zeitabhängige Änderung der Emissionswellenlänge wird als dynamischer Stokes-Shift bezeichnet und kann verschiedene Ursachen haben. In diesem Kapitel wird an zwei Molekülen (Styryl7 und Styryl8) die Ursache eines besonders großen Stokes-Shifts genauer untersucht. Hierzu werden zunächst die Prozesse, die zu einem Stokes-Shift führen, kurz vorgestellt, wobei mit den am schnellsten ablaufenden Prozessen begonnen wird:

Ausgehend von einem Molekül im thermischen Gleichgewicht führt die Absorption eines Photons zu einem Übergang ohne Änderung der Kernkoordinaten (Franck-Condon-Prozeß, instanter Prozeß, siehe [111], Kapitel 14.1) vom schwingungsmäßig „kalten“¹³⁸ elektronischen Grundzustand S_0 in einen höheren elektronischen Zustand S_n ($n > 1$), der je nach der absorbierten Wellenlänge und den Auswahlregeln entsprechend im allgemeinen nicht der Schwingungsgrundzustand ist¹³⁹. Würde nun sofort ein Photon emittiert werden, so wäre kein Stokes-Shift vorhanden und das Fluoreszenzphoton hätte dieselbe Energie wie das Anregungsphoton. Für später emittierte Photonen gilt dies nicht mehr, weil nachfolgende Prozesse zu einer Energieabsenkung des angeregten Zustandes führen:

- Innerhalb **weniger 10 fs** geht die Kohärenz der Polarisation verloren (T_2 -Zeit, siehe z.B. [123, 124]). Inwieweit sich diese Relaxation auf die Fluoreszenz auswirkt, wurde bisher noch nicht weiter untersucht. Jedenfalls sollte dieser Effekt aufgrund seiner Geschwindigkeit weitgehend unabhängig von Umgebungseinflüssen wie z.B. dem Lösungsmittel sein.
- Auf der **sub-ps-Zeitskala** relaxiert das Molekül im allgemeinen strahlungslos aus den evtl. höher angeregten elektronischen Zuständen S_n mit $n > 1$ in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 . Auf derselben Zeitskala erfolgt durch Wechselwirkung mit der Umgebung (Lösungsmittel) eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des

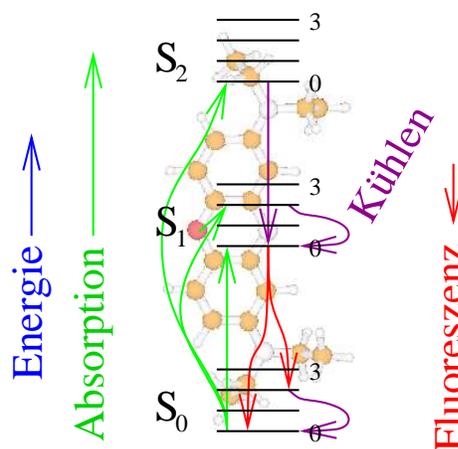
¹³⁷ Die Energie kann dem Molekül auch anders zugeführt werden wie z.B. durch α -, β - oder γ -Strahlung (Szintillation) oder durch chemische Reaktionen (Chemolumineszenz) [118].

¹³⁸ Mit *kalt* oder *heiß* bezeichnet man elektronische Zustände, die sich nicht im Schwingungsgrundzustand befinden. Zur Besetzung solcher Schwingungszustände siehe auch Fußnote 139.

¹³⁹ Der Unterschied zwischen Rotationsniveaus ist mit 0.01 eV bis 0.001 eV zu klein, um in Standardexperimenten aufgelöst zu werden (insbesondere in Fluoreszenzexperimenten unmöglich [111], Kapitel 15.3). Der Energieunterschied zwischen den Schwingungsniveaus bewegt sich im Bereich von ca. 0.1 eV, so daß diese leichter aufgelöst werden können. Betrachtet man aber den Boltzmannfaktor $\exp(\Delta E/kT)$ für die thermische Besetzung des ersten schwingungsangeregten Zustandes, so ist zumindest bei Zimmertemperatur nur für die niederfrequentesten Schwingungsmoden mit einer Besetzung von höheren Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand zu rechnen.

S_1 -Zustandes (innere Konversion, vgl. [125, 111], Abb. 15.1). In diesem Zustand kann das Molekül lange (> 1 ns) verweilen und wenn es keine schnelleren strahlungslosen Reaktionskanäle (wie z.B. den Elektrontransfer) gibt, die diese Population entvölkern, so ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß das Molekül durch Fluoreszenz in einen in der Regel schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand S_0 übergeht¹⁴⁰.

Im Gegensatz zur Absorption, die bei Zimmertemperatur vom „kalten“ S_0 in einen „heißen“ (schwingungsangeregten) S_1 -Zustand führt, geht die Fluoreszenz (Kasha-Regel, [128]) in den meisten Molekülen vom „schwingungskalten“ S_1 -Zustand aus und führt in einen „heißen“ S_0 -Zustand, wodurch die oft gut zu beobachtende Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zustande kommt (siehe [111], Abb. 14.8). Eine Schwingungsrelaxation wird oft auch als „Kühlen“ bezeichnet (siehe nebenstehende Abbildung).



Insbesondere die Schwingungsrelaxation führt durch die an die Umgebung abgegebene Energie zu einer Rotverschiebung der Emission und dabei gleichzeitig zu einer Abnahme der Breite des Emissionsspektrums [129]. Beim Kühlen können die Eigenschaften des umgebenden Lösungsmittels¹⁴¹ eine Rolle spielen. Für eine Bewegung der Lösungsmittelmoleküle (Rotation, Translation) aber bleibt keine Zeit, so daß Parameter der Umgebung, wie z.B. die Viskosität des Lösungsmittels, keine wesentliche Rolle spielen sollten.

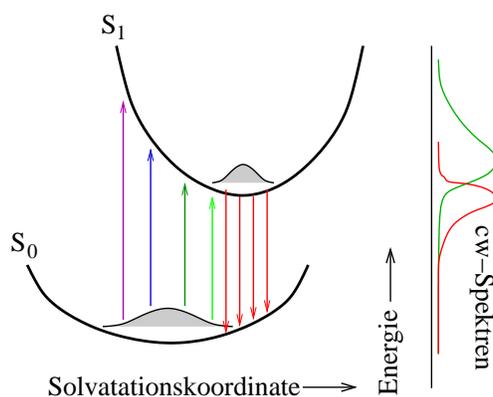
Zu bemerken bleibt, daß ein derartiger Kühlvorgang mit einer Zeitkonstante von ≈ 10 ps direkt nach der Emission eines Photons im heißen Grundzustand des Moleküles erneut stattfindet. Hier äußert sich das Kühlen jedoch in einer zeitabhängigen **Blauverschiebung** des Absorptionsspektrums $S_0 \rightarrow S_1$, wiederum verbunden mit einer gleichzeitigen Abnahme seiner Breite [129].

- Durch eine im angeregten Zustand des Moleküles gegenüber dem Grundzustand geänderte Ladungsverteilung muß sich insbesondere in einem polaren Lösungsmittel die Umgebung auf diese neue Ladungsverteilung einstellen. Diesen Vorgang nennt man Solvation. Bei nahezu allen Molekülen ist, wie in unten stehender Abbildung [130] gezeigt, das Potential im S_1 -Zustand steiler als das im S_0 -Zustand. Mithin führt die Relaxation im S_1 -Zustand sowohl zu einer zeitabhängigen Rotverschiebung der Emission als auch zu einer verglichen mit der Absorption schmälere Fluoreszenzbande im Limes langer Zeiten. Variiert man die Polarität des Lösungsmittels, so hängt der Betrag des erzeugten Stokes-Shift und damit die Steilheit der Parabel im S_1 -Zustand oft linear [130, 107] von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ab. Dies zeigt sich sowohl bei den hier betrachteten Styryl-Farbstoffen [120] als auch bei den ganz anders aufgebauten und

¹⁴⁰ In der Tat kann aus der Fluoreszenzlebensdauer die Rate für derartige Reaktionskanäle berechnet werden [126, 127, 114].

¹⁴¹ Zum Beispiel die Frequenz von Schwingungsmoden der Lösungsmittelmoleküle sowie die Art der Kopplung vom Lösungsmittel an das angeregte Molekül: Dipol-Dipol-Kopplung, H-Brücken oder nur van-der-Waals-Kopplung [129].

in der Literatur vielfach untersuchten Coumarinfarbstoffen [107]. In beiden Molekülklassen nimmt der Betrag des Stokes-Shift mit der Polarität des Lösungsmittels zu.



Davon unabhängig zeigen die Coumarine positive Solvatochromie während die Styryle negative Solvatochromie aufweisen [107, 120]. Das heißt, daß sich bei den Styrylen im Gegensatz zu den Coumarinen sowohl Absorption als auch Emission mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels hin zu kürzeren Wellenlängen verschieben - Die relative Lage der Potentiale ändert sich in Styrylen und Coumarinen unterschiedlich mit der Polarität des Lösungsmittels.

In gewisser Weise steht das im Widerspruch zur Marcus-Theorie [131], wonach Öffnung und Abstand der Parabeln nicht unabhängig sind [132]. Gerade dieser Widerspruch ist Gegenstand aktueller Forschungen (siehe [133] am Beispiel des Coumarin).

Das dynamische Verhalten der Fluoreszenz kann also benutzt werden, um die Dynamik der Solvation in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Die Daten lassen sich mit der Marcus-Theorie, mit Diffusionsmodellen oder mit ab-initio-Rechnungen vergleichen: Die Reorganisation der Solvathülle als Antwort auf die geänderte Ladungsverteilung ist ein diffusiver Prozeß, in den Parameter wie die Viskosität des Lösungsmittels oder Wasserstoffbrückenbindungen im oder zum Lösungsmittel eingehen.

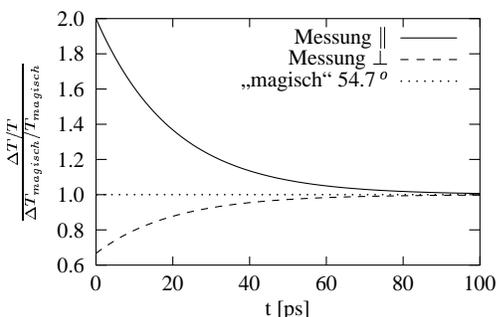
Diese Solvationsprozesse spielen je nach betrachtetem Lösungsmittel eine Rolle im Zeitbereich von **200 fs bis >100 ps** [107]. Dabei gibt es meist mehrere Komponenten: Eine schnelle, initiale Reorganisation (Zeitkonstante in der Regel <0.5 ps), die in erster Näherung als unabhängige Reaktion der einzelnen Lösungsmittelmoleküle auf die Anregung betrachtet werden kann, sowie mehrere langsame Prozesse, die dann auf der kollektiven Umorganisation der Lösungsmittelmoleküle beruhen (z.B. verlangsamt durch Wasserstoffbrücken im Lösungsmittel).

- Eine Änderung der Geometrie des Moleküles infolge der Anregung, z.B. eine Rotation von funktionellen Gruppen oder eine Isomerisierung, können zu einer weiteren Rotverschiebung der Emission führen. Da hierbei jedoch mehr oder weniger große Massen gegen den „Reibungswiderstand“ im Lösungsmittel bewegt werden müssen, sind derartige Vorgänge mit Zeitkonstanten von $\gg 1$ ps meist vergleichsweise langsam [121, 125]. Außerdem sind große Einflüsse durch die Umgebung, also z.B. die Viskosität des Lösungsmittels zu erwarten.

In diesem Kapitel wird der dynamische Stokes-Shift durch eine zeitaufgelöste Beobachtung der stimulierten Emission untersucht: Man regt ein Molekül mit einem ultrakurzen Lichtimpuls an und mißt zu einem bestimmten Zeitpunkt mittels eines zweiten Impulses die stimulierte Emission, die proportional zur Besetzung des S_1 -Zustandes an diesem Zeitpunkt ist. Bei der Auswertung der so erhaltenen Spektren gilt es noch zwei weitere Prozesse zu beachten: Durch die unterschiedlichen Einsteinkoeffizienten für stimulierte und spontane Emission ist an den Spektren noch eine wellenlängenabhängige Korrektur anzubringen (siehe [126], später bei

den fs-Messungen auf Seite 79 oder im Anhang A, Seite 147).

Betrachtet man außerdem die Wechselwirkung von linear polarisiertem Licht mit dem Übergangsdipolmoment des Probenmoleküles, so stellt man fest, daß für senkrecht zur Anregung polarisiertes Abtastlicht direkt nach der Anregung nur $\frac{2}{3}$ des Wertes der stimulierten Emission für große Zeiten zu beobachten ist¹⁴². Erst später nimmt durch die thermische Bewegung/Rotation der Moleküle im Lösungsmittel die senkrecht polarisierte Komponente der stimulierten Emission zu, während gleichzeitig die stimulierte Emission unter paralleler Polarisation abnimmt. Nach einigen 10 ps bis 100 ps ist kein Unterschied mehr zwischen den beiden Polarisationsrichtungen feststellbar. Dieser Vorgang wird als Rotationsrelaxation und die zugehörige Zeitkonstante mit τ_r bezeichnet [134].



Nun gibt es einen Winkel zwischen der Polarisation der Anregung und des Abfragelichtes – den sogenannten magischen Winkel von 54.7° – bei dem sich beide Effekte kompensieren (siehe nebenstehende Abbildung). Macht man nun sowohl eine Messung bei paralleler als auch bei senkrechter Polarisation, so kann

man eine „magische“ Messung ausrechnen, bei der die Rotation keine Rolle spielt. Zusätzlich kann die Anisotropie der Polarisierungen in Abhängigkeit von der Zeit angegeben werden [134]. Dadurch gewinnt man zusätzliche Information über das zeitliche Rotationsverhalten der Probenmoleküle, wobei hier neben dem Volumen, der Starrheit, sowie der „Unförmigkeit“ derselben auch wesentlich die Eigenschaften des Lösungsmittels eingehen (Viskosität, Existenz von H-Brücken,...).

Durch einen Vergleich z.B. mit der Stokes-Einstein-Debye-Theorie [125] und mit Theorien zur dielektrischen Reibung [134, 135] kann man unter speziellen Umständen die durch das Lösungsmittel verursachten Effekte erklären oder darauf schließen, daß auch das Probenmolekül selbst eine Strukturänderung vollzieht, wenn die für starre Moleküle entwickelten Theorien versagen.

Zwei kommerziell erhältliche Laserfarbstoffe (Styryl7 und Styryl8), die beide einen außerordentlich großen Stokes-Shift aufweisen, werden im folgenden daraufhin untersucht, ob der Stokes-Shift durch eine Isomerisierung [121] oder lediglich durch ein Kühlen [122] oder eine Solvation [119] verursacht wird. Hierzu werden in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommene zeitaufgelöste Messungen vorgestellt und das dynamische Verhalten des Stokes-Shift sowie der Anisotropie betrachtet.

4.1 Die Styrylfarbstoffe 7 und 8: Aufbau, Eigenschaften, Rechnungen

Eine Vielzahl von Farbstoffen mit großem Stokes-Shift wurde in den 60er und 70er Jahren für die Anwendung in Farbstofffasern [136] entwickelt: Ziel war es, mit ein und derselben Pumplichtquelle einen möglichst großen Bereich des Spektrums abzudecken. Ist ein Farbstofffaser, der z.B. mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei 532 nm gepumpt wird und den Farbstoff Rhodamin6G benutzt, auf den Wellenlängenbereich von 555 nm bis 625 nm festge-

¹⁴² In der Regel sind absorbierende und emittierende Dipole in guter Näherung parallel (im Falle des Coumarin153 etwa 12° [134]).

legt, so kann durch ein Austauschen des Farbstoffes gegen einen mit einem größeren Stokes-Shift Lasertätigkeit auch in einem langwelligeren Bereich erreicht werden. Auf diese Weise kann man mit einer einzigen Pumplichtquelle Laserstrahlung vom sichtbaren bis ins nahe Infrarot erzeugen. Bei den hier untersuchten Systemen handelt es sich um genau solche Laserfarbstoffe, die bei 532 nm gepumpt werden und Lasertätigkeit im Bereich von 800 nm ermöglichen.

4.1.1 Aufbau und Eigenschaften

Bei den in Abbildung 46 gezeigten Farbstoffen Styryl7¹⁴³ und Styryl8 beträgt der Stokes-Shift ca. 100 nm (siehe Tabellen 47 und 48).

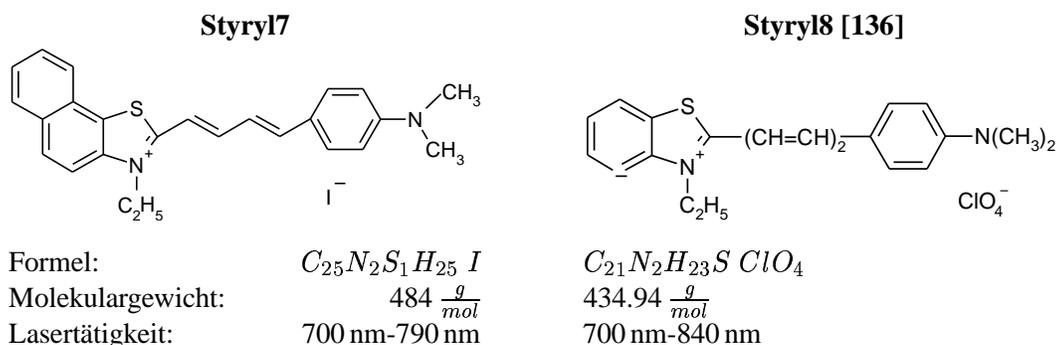


Abbildung 46: Strukturformeln der Laserfarbstoffe Styryl7 und Styryl8. Angegeben sind auch die möglichen Laserwellenlängen bei Verwendung der Farbstoffe in Nd:YAG-gepumpten Farbstofffasern [136].

Die Farbstoffe wurden kommerziell bezogen¹⁴⁴ und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Beide Moleküle lösen sich ausreichend in den später verwendeten polaren Lösungsmitteln Methanol und Acetonitril sowie im unpolaren Dichlormethan (Anhang 255, Seite 156ff). Um eine ausreichende Löslichkeit im relativ unpolaren DMA zu erreichen, wurde bei den Farbstoffen vor den Experimenten mittels einer selbstentwickelten Prozedur das polare I^- - bzw. ClO_4^- -Anion durch den Rest der Perfluorbuttersäure $C_4H_7O_2-$ ausgetauscht (siehe Anhang I, Seite 177)¹⁴⁵. Beide Farbstoffmoleküle präsentieren sich als metallisch glänzende Pulver und ergeben intensiv lila gefärbte Lösungen.

¹⁴³ Außer dem hier beschriebenen und verwendeten Styryl7 von Exciton wird von Radiant-Dyes unter derselben Bezeichnung ein anderer Farbstoff vertrieben (Siehe Anhang C, Seite 159).

¹⁴⁴ Styryl8 erworben von Lambda Physik [136] und Styryl7 hergestellt von Exciton, bezogen über Radiant-Dyes.

¹⁴⁵ Bei den polaren Lösungsmitteln wurde in einer 50 μ m dicken Meßküvette mit einer optischen Dichte (OD) von eins gearbeitet. In den Messungen in DMA konnte jedoch selbst durch den Anionenaustausch nur eine OD von 0.4 erreicht werden. Ein größeres Problem stellte aber die Instabilität der Farbstoffe dar: Nach etwa 12 Stunden in DMA ist die Hälfte der Moleküle zerstört.

4.1.2 DFT-Rechnungen

Tabelle 3 zeigt die vermöge der ZINDO- und DFT-Rechnungen für die Styrylfarbstoffe ermittelten Geometrien sowie die Molekülorbitale und weitere relevante Größen (siehe Kapitel 3.2, Seite 58):

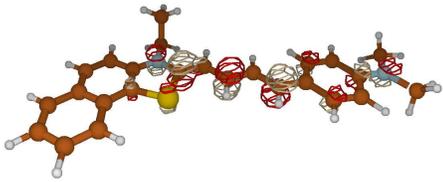
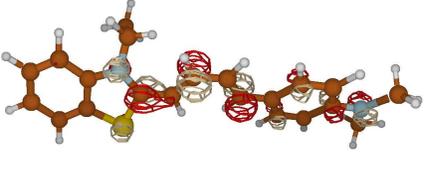
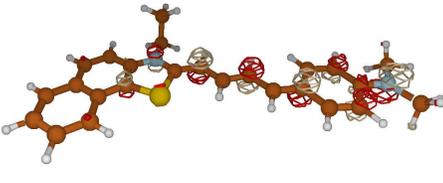
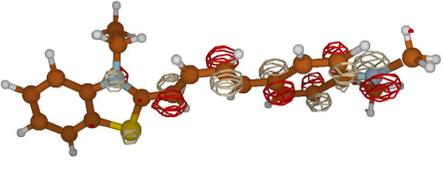
	Styryl7	Styryl8
L U M O	 -0.20404Hartrees	 -0.21163Hartrees
H O M O	 -0.25254Hartrees	 -0.25870Hartrees
	204 Elektronen, $\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.0485 \text{ Hartrees}$ $= 1.32 \text{ eV (887 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 6.4 \text{ Debye}$ <hr/> $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 552 \text{ nm}$	178 Elektronen, $\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.0471 \text{ Hartrees}$ $= 1.28 \text{ eV (915 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 3.7 \text{ Debye}$ <hr/> $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 551 \text{ nm}$

Tabelle 3: Ergebnisse der Rechnungen (DFT und ZINDO) an Styryl7 (links) und Styryl8 (rechts).

Die Rechnungen zeigen, daß die aromatischen Ringe planar sind, und daß das Dipolmoment beider Moleküle im Grundzustand nicht – wie man zunächst erwarten würde – längs der langen Molekülachse¹⁴⁶ liegt. Das Übergangsdipolmoment für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang aus der semi-empirischen ZINDO-Rechnung liegt dagegen in sehr guter Näherung parallel zur langen Molekülachse.

Bei einem Vergleich der beiden Moleküle fällt auf, daß die Rechnung für das Styryl7 als stabile Konformation eine all-trans-Konfiguration liefert, während beim Styryl8 eine 11,14-cis-Struktur bevorzugt wird¹⁴⁷.

¹⁴⁶ Die Skalarprodukte der Dipolmomente mit der langen Molekülachse betragen 0.79 für das Styryl7 und 0.78 für das Styryl8: das entspricht Winkeln von etwa 40° .

¹⁴⁷ Ob und inwieweit das in den Rechnungen letztendlich erreichte Minimum und damit die vorhergesagte Gleichgewichtsgeometrie von der Ausgangskonfiguration der Moleküle bei der Geometrieoptimierung abhängt, mußte in weitergehenden Untersuchungen näher analysiert werden: Durch die hohe Anzahl an Freiheitsgraden besteht immer die Möglichkeit, daß der Algorithmus in einem Nebenminimum „hängenbleibt“.

4.2 cw-VIS und Resonanzramanspektren

4.2.1 cw-Spektren: VIS, Fluoreszenz

Die Abbildungen 47 und 48 zeigen die Dauerstrichspektren der Moleküle in allen verwendeten Lösungsmitteln. In der Folge zunehmender Polarität sind dies Dichlormethan (DCM), N,N-dimethylanilin (DMA), Acetonitril (ACN) und Methanol (MET oder MetOH).

Die Spektren sind normiert, um die Formen leichter vergleichen zu können. Die Absorptionsspektren¹⁴⁸ wurden stets an denselben Lösungen gemessen wie sie um einen Faktor 100 verdünnt bei der Messung der Fluoreszenzspektren¹⁴⁹ Verwendung fanden. Durch diese zusätzliche Verdünnung wurde die Absorption der Proben in den Fluoreszenzmessungen klein ($T > 80\%$) gehalten, um Effekte wie Reabsorption und eine daraus resultierende Rotverschiebung [127] zu vermeiden. Zusätzlich wurde zur Bestimmung der Quantenausbeute noch unter gleichen Bedingungen der Laserfarbstoff Rhodamin101 mitgemessen, von dem eine Quantenausbeute nahe eins angenommen werden kann [136, 114].

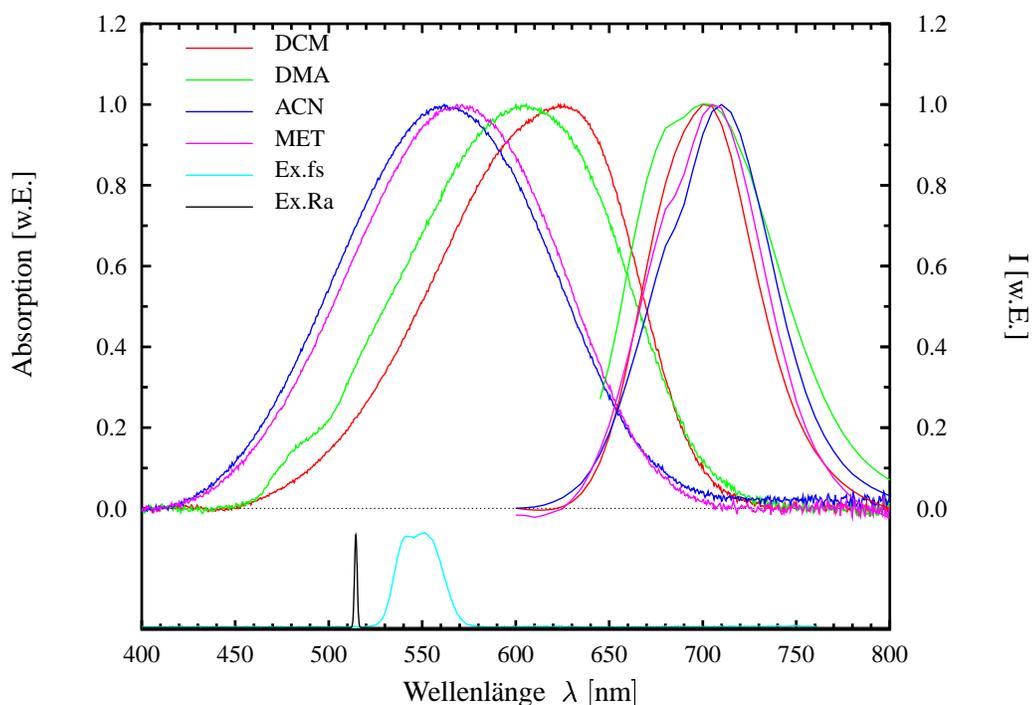


Abbildung 47: Auf eins normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Styryl7 in verschiedenen Lösungsmitteln: Dichlormethan (DCM, rot), N,N-dimethylanilin (DMA, grün), Acetonitril (ACN, blau) und Methanol (MET, lila). Unten ist das Spektrum des Anregungslichtes bei den Femtosekundenexperimenten (cyan) sowie den Resonanzramanmessungen (schwarz) aufgetragen.

¹⁴⁸ Diese Spektren wurden mit einem Perkin Elmer UV/VIS/NIR Spektrometer, Typ Lambda19 in 1 cm Quarzglasküvetten gemessen.

¹⁴⁹ Zum Einsatz kam ein SPEX Fluorolog: 0.22 m-Monochromator Typ 1681 nach der Lampe sowie vor dem Photomultiplier ein Typ 1680 0.22 m-Doppelmonochromator.

In den Abbildungen 47 und 48 ist unten jeweils das Spektrum der in den Femtosekundenexperimenten verwendeten grünen Anregungsimpulse sowie das Spektrum der in Kapitel 4.2.2 zur Messung der Resonanzramanspektren benutzten Lichtquelle aufgetragen. Die Anregung erfolgt bei den Femtosekundenexperimenten stets im Maximum oder in der kurzwelligen Flanke der Absorptionsbande. Wegen des großen Stokes-Shift der Farbstoffe gibt es nur einen kleinen Überlapp des Absorptions- mit dem Fluoreszenzspektrum.

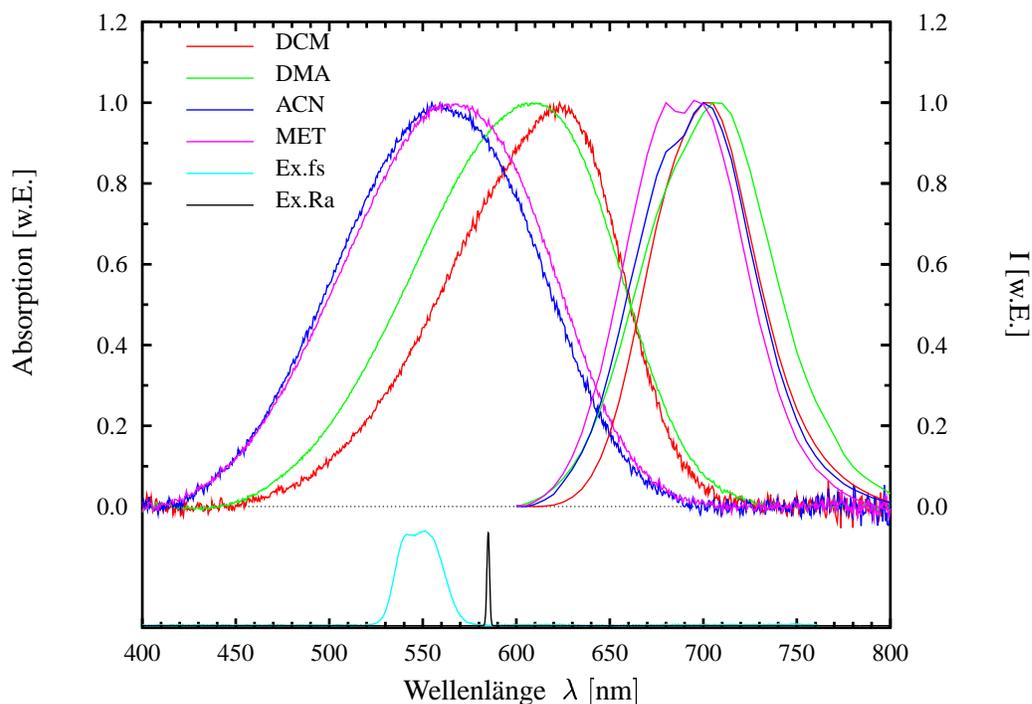


Abbildung 48: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Styryl8 in verschiedenen Lösungsmitteln: Dichlormethan (DCM, rot), DMA (grün), Acetonitril (blau) und Methanol (lila). Unten: Anregungsspektrum bei den Femtosekundenexperimenten (cyan) sowie bei den Resonanzramanmessungen (schwarz).

Um quantitative Aussagen über den Stokes-Shift, die FWHM-Breite der Spektren σ und die Asymmetrie α derselben machen zu können, wurde an die Spektren jeweils eine asymmetrische Gaußkurve nach

$$I(\lambda) \stackrel{\text{Fit}}{=} I_0 \exp \left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\sigma^2} + \alpha \frac{(\lambda - \lambda_0)^3}{\sigma^3} \right] \quad (12)$$

angepaßt¹⁵⁰. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Messungen zeigen, daß im Einklang mit der oben gegebenen Interpretation [130] die Absorptionsspektren mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels kurzwelliger verschoben und zugleich etwas breiter sind. Die Lage der Fluoreszenzmaxima bleibt bei einer Variation der

¹⁵⁰ Um mit dem Ansatz in Gl. 12 eine sinnvolle Anpassung ausführen zu können, muß der benutzte Wellenlängenbereich wegen des $(\lambda - \lambda_0)^3$ -Terms auf Werte in einer der Umgebung des Maximums eingeschränkt werden (je nach Breite der Bande ± 50 nm.. ± 100 nm).

		Dichlormethan	DMA	Acetonitril	Methanol
Styryl7	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Max}}$ [nm]	618.7	604.9	562.7	570.7
	$\lambda_{\text{Fluo}}^{\text{Max}}$ [nm]	700.2	700.7	707.9	702.9
	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ [nm]	81.5	95.8	145.2	132.2
	Breite $\sigma_{\text{Abs}}^{\text{FWHM}}$ [THz]	107	132	152	146
	Asymmetrie [w.E.]	-0.31	-0.24	0.00	-0.14
Styryl8	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Max}}$ [nm]	618.3	606.7	560.1	567.5
	$\lambda_{\text{Fluo}}^{\text{Max}}$ [nm]	700.0	703.5	696.6	690.3
	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ [nm]	81.7	96.8	136.5	122.8
	Breite $\sigma_{\text{Abs}}^{\text{FWHM}}$ [THz]	92	119	142	144
	Asymmetrie [w.E.]	-0.32	-0.29	-0.07	-0.21

Tabelle 4: Zusammenfassung der aus den Dauerstrichspektren gewonnenen Daten für Styryl7 und Styryl8.

Lösungsmittel relativ konstant, und auch die Breite der Emissionsspektren ändert sich nicht signifikant.

Betrachtet man den Stokes-Shift $\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ und vergleicht ihn mit der Polarität des verwendeten Lösungsmittels (Zahlenwerte siehe Anhang 255 ab Seite 156), so zeigt sich das auch für das Coumarin153 [107] sowie viele weitere Moleküle berichtete Verhalten einer Zunahme des Stokes-Shift mit der Polarität des Lösungsmittels.

Im Coumarin153 verschieben sich jedoch sowohl das Emissions- wie auch das Absorptionsmaximum bei erhöhter Polarität des Lösungsmittels zu längeren Wellenlängen. Dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten (negative Solvatochromie im Styryl7 und Styryl8) kann dadurch erklärt werden, daß im angeregten Zustand bei den Styrylen das Dipolmoment kleiner ist als das im Grundzustand [137]. Bei den meisten Molekülen, z.B. den Coumarinen, ist das Dipolmoment im angeregten Zustand größer.

Die zunehmende Breite der Absorptionsspektren mit der Polarität des Lösungsmittels kann im Einklang mit [130] durch eine „steilere“ Parabel im S_1 -Zustand erklärt werden (vgl. Abb. auf Seite 65). Diese Erklärung widerspricht der einfachen Marcus-Hush-Theorie [132], wonach Öffnung und Abstand der Parabeln nicht unabhängig sind und wird in der aktuellen Literatur diskutiert [133].

Die Quantenausbeute der beiden Farbstoffe ist in allen Lösungsmitteln außer DMA mit einem Wert > 0.5 recht hoch. Im DMA ist die Fluoreszenz stark gelöscht und es ergibt sich eine relative Quantenausbeute zu Methanol von $Q_{\text{Fluo., Rel.}}^{\text{Sty7/DMA}} = 2.8 \cdot 10^{-2}$ für das Styryl7 sowie $Q_{\text{Fluo., Rel.}}^{\text{Sty8/DMA}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ für das Styryl8 [114]. Diese starke Löschung der Fluoreszenz um einen Faktor > 40 hat ihre Ursache in einem intermolekularen Elektrontransfer, der durch DMA als starker Elektronendonator begünstigt wird (siehe später in Kapitel 4.5).

4.2.2 Resonanzramanspektren

Im Falle der für dieses Kapitel relevanten Styryle erwies sich die Messung der Resonanzramanspektren mit dem Helium-Neon- oder dem Argonionenlaser als schwierig, so daß ein Farbstofffaser¹⁵¹ aufgebaut wurde, mit dem bei einer Anregung von 585 nm das Resonanzramanspektrum von Styryl8 bestimmt werden konnte (siehe Abbildung 49). Das Resonanzramanspektrum von Styryl7 entzog sich wegen des großen Fluoreszenzuntergrundes einer akzeptablen Messung (siehe Abbildung 49, rot: lediglich Linien bei 553, 1150, 1275 und 1440 $\frac{1}{\text{cm}}$ waren eindeutig identifizierbar), so daß hier auf die Literatur ([138], Abbildung 96, Seite 164) verwiesen wird: Eine Tabelle mit den prominentesten Ramanlinien der beiden Moleküle sowie ein Literatur-Resonanzramanspektrum von Styryl7 finden sich im Anhang F ab Seite 163.

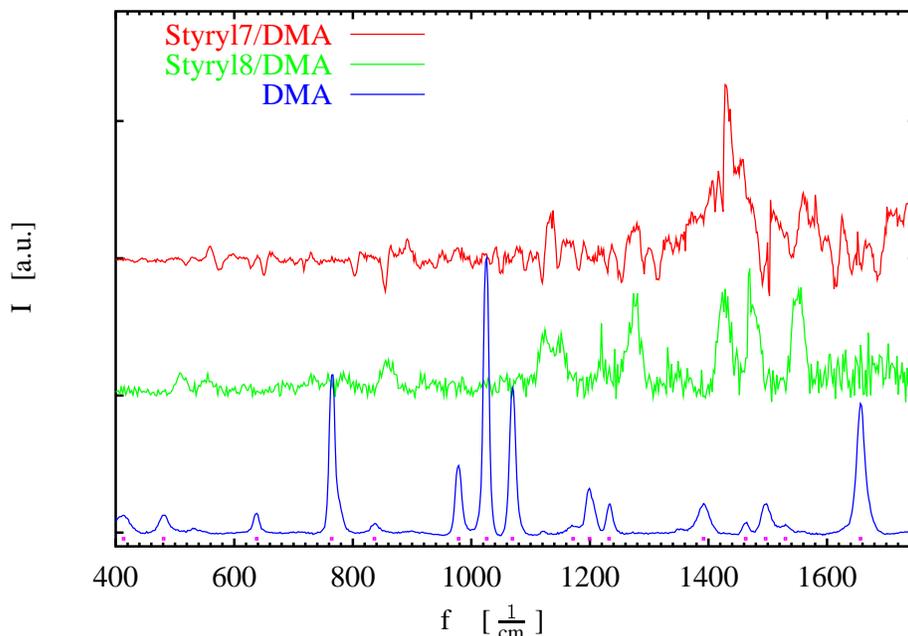


Abbildung 49: Resonanzramanspektren von DMA (blau, Maxima markiert durch magenta farbene Punkte), Styryl7 in DMA (rot) und Styryl8 in DMA (grün). Anregung mit HeNe-Laser (Styryl7, 632.8 nm) bzw. Farbstofffaser (Styryl8, 585 nm). Für Tabellen mit den genauen Wellenzahlen der Maxima siehe Anhang F, Seite 163.

¹⁵¹ Für Details siehe Fußnote 129 auf Seite 57.

4.3 Femtosekundenmessungen an den Styrylfarbstoffen

Da im vorliegenden Kapitel eine Auswertung der Daten vorgenommen wird, die über die in Kapitel 2.7 beschriebene hinausgeht, wird zur Beschreibung der Vorgehensweise bei der Auswertung exemplarisch das System Styryl7 in Acetonitril behandelt. Im folgenden wird dieses System, das in der Literatur ausgiebig von Ernsting et. al [122], Blanchard [121] sowie Yoshihara et. al [119] diskutiert wurde, auch mit Styryl7/ACN abgekürzt.

4.3.1 Rohdaten zum Styryl7 in Acetonitril

Typischerweise wird bei den Ultrakurzzeit-Messungen zehnmal aufeinanderfolgend der gesamte Zeitbereich abgerastert (im folgenden wird ein solcher Vorgang als „Scan“ bezeichnet). Dabei werden für jeden Zeitpunkt in einem Scan ca. 5000 Einzelmessungen der vom Anregungslicht induzierten Transmissionsänderung aufgenommen. Ein Scan umfaßt i. d. R. über 100 Zeitpunkte (vgl. Kapitel 2.7, Seite 49). Die „Rohdaten“ werden dann zuerst automatisch in die einzelnen Scans zerlegt und durch Medianbildung¹⁵² für jeden einzelnen Zeitpunkt gemittelt. Danach wird wieder mittels Medianbildung aus den einzelnen Scans eine Meßkurve generiert, wobei dieses Vorgehen für alle Wellenlängen einzeln ausgeführt wird. Der dabei nach der Vorschrift (7) aus Kapitel 2.7 erhaltene dreidimensionale Datensatz $\Delta T(t, \lambda)/T(t, \lambda) =: M(t, \lambda)$ wird von zeitlichen Nullpunktfehlern befreit. Hierzu wird ein Nullpunktspolynom $\Pi(\lambda)$ verwendet, das aus der jeweils vor und nach einer Messung durchgeführten Kreuzkorrelationsmessung (siehe Kapitel 2.1.5) gewonnen wird. Lediglich der absolute Zeitnullpunkt t_0 muß manuell festgelegt¹⁵³ werden.

$$M_{\text{corr}}(t, \lambda) = \frac{\Delta T^{\text{corr}}(t, \lambda)}{T^{\text{corr}}(t, \lambda)} = M_{\text{Interpoliert}}(\Pi(\lambda) + t + t_0, \lambda) \quad (13)$$

Bei den Messungen wurden unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nacheinander je zehn Scans mit paralleler und dann mit senkrechter Polarisation von Anregungs- und Abfragelicht aufgezeichnet¹⁵⁴. Damit wird nun die Anisotropie $r(t, \lambda)$ und das Signal $I_{\text{iso}}(t, \lambda)$ entsprechend einer Messung unter dem magischen Winkel¹⁵⁵ ausgerechnet [134]:

$$r(t, \lambda) = \frac{M_{\parallel}(t, \lambda) - M_{\perp}(t, \lambda)}{M_{\parallel}(t, \lambda) + 2M_{\perp}(t, \lambda)} \quad I_{\text{iso}}(t, \lambda) = \frac{M_{\parallel}(t, \lambda) + 2M_{\perp}(t, \lambda)}{3} \quad (14)$$

Abbildung 50 zeigt das normierte Ergebnis für das System Styryl7/ACN bei drei verschiedene Abfragewellenlängen: Im kurzwelligen Spektralbereich (blau) dominiert für $t > 200$ fs das

¹⁵² Der Median ist stabiler gegen Ausreißer als eine Mittelwertbildung [139] und wissenschaftlich haltbarer als das oft in Meßprogrammen realisierte Verfahren, nur Meßpunkte zu verwerfen, die „zu weit“ vom Mittelwert entfernt liegen. Die Grenze für die hier verwendete Medianbildung wurde je nach Qualität der Messung (z.B. Anzahl der Luftblasen in der Probe) so gewählt, daß 5 % bis 15 % der Meßpunkte verworfen wurden.

¹⁵³ Die Wahl hierbei erfolgte so, daß im spektralen Maximum des Ausbleichens das halbe Signal bei $t = 0$ bereits aufgetaucht war.

¹⁵⁴ Lediglich beim Drehen der Polarisation des Anregungsstrahles mußte die Anregungsenergie konstruktionsbedingt jedesmal neu eingestellt bzw. gemessen werden. Diese Anregungsenergie ist beim Berechnen der Anisotropie sowie der „magischen“ Messungen zu berücksichtigen. Außerdem macht die Anwendung des Nullpunktspolynoms $\Pi(\lambda)$ (\rightarrow Gleichung (13)) eine Interpolation erforderlich, um wieder für alle Wellenlängen dasselbe Gitter auf der Zeitachse zu bekommen.

¹⁵⁵ Bei einer solchen Messung spielen die rotatorischen Freiheitsgrade der Probenmoleküle keine Rolle (vergleiche Einleitung zu diesem Kapitel): Die Polarisationen der Anregungs- und Abfrageimpulse liegen in einem Winkel von 54.7° .

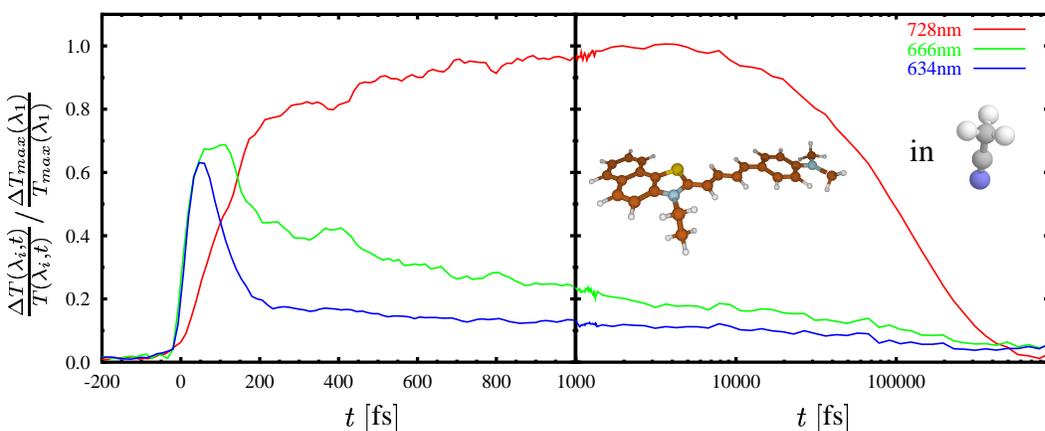


Abbildung 50: Styryl7 in Acetonitril: Rohdaten für drei verschiedene Detektionswellenlängen $\lambda_1 = 728$ nm, $\lambda_2 = 666$ nm und $\lambda_3 = 634$ nm in linearer (links) und ab 1 ps in logarithmischer Auftragung (rechts). Bei Vielfachen von 200 fs sind Rekurrenzen des Schwingungswellenpaketes zu erkennen (vgl. Abb. 51).

Grundzustandsausbleichen (vgl. Abb. 47). Die stimulierte Emission setzt bei kurzen Wellenlängen erwartungsgemäß bei $t = 0$ ein (großes Signal in der blauen Kurve für $t < 200$ fs) und verschiebt sich zunächst schnell mit $\tau_1 \approx 100$ fs und dann langsamer mit $\tau_2 \approx 0.6$ ps weiter hin zu längeren Wellenlängen (sehr schneller Abfall der blauen Kurve, langsamerer Signalabfall in der grünen Kurve in der kurzwelligen Flanke der stimulierten Emission (vgl. Abb. 47) sowie verspätetes Einsetzen und langsamer Anstieg der stimulierten Emission in der langwelligen Flanke (rot)).

Als Vorgriff auf Kapitel 6 seien kurz die in Abb. 50 auftretenden Signale bei Vielfachen von 200 fs erklärt: Es handelt sich um Rekurrenzen des im S_1 -Zustand präparierten Wellenpaketes (vergleiche Abbildung 51). Diese Signale wurden auch bei Messungen an demselben System im Nachbarlabor verifiziert, und die Periode von 200 fs korreliert gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert [122]. Wegen der schnellen Schwingungsrelaxation des S_1 -Wellenpaketes sind diese Rekurrenzen nur für Zeiten < 1 ps beobachtbar.

Da eine quantitative Interpretation von zeitlich veränderlichen Spektren anhand von einzelnen Zeitverläufen (siehe Abb. 50) schwierig ist, wurden die Rohdaten weiter aufbereitet. Das Vorgehen hierbei wird im folgenden Unterkapitel näher beschrieben.

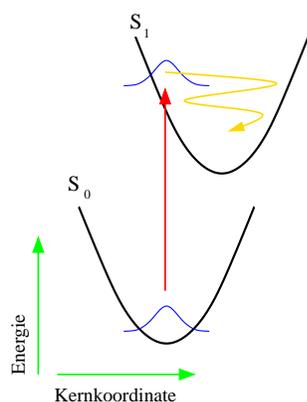


Abbildung 51: Rekurrenz des Schwingungswellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand: Durch den Anregungsimpuls wird ein kohärentes Schwingungswellenpaket auf der S_1 -Potentialfläche erzeugt. Unter schneller Relaxation oszilliert es einige Male hin und her, wodurch die Rekurrenzen in der stimulierten Emission zu erklären sind (vergleiche Rechnungen von Domcke und Stock zum Pyrazin [140]¹⁵⁷, Abb. 26 sowie Kapitel 6.3.2, Seite 121ff).

4.3.2 Aufbereitung der Rohdaten

Ausgehend von den korrigierten und auf den magischen Winkel umgerechneten Messungen¹⁵⁸ wurden sämtliche Rohdaten in diesem Kapitel nach folgender Prozedur aufbereitet:

Da die Dynamik des Stokes-Shift, also die sich zeitliche verändernde spektrale Signatur der stimulierten Emission, im Vordergrund steht, wurde an jedes transiente Spektrum¹⁵⁹ eine Summe zweier Gaußkurven angepaßt¹⁶⁰ [121]: Eine Gaußkurve für das Ausbleichen der Grundzustandsabsorption und eine weitere für die stimulierte Emission (siehe Abbildung 52). Als freie Parameter wurde für die Grundzustandsabsorption lediglich die Stärke des Ausbleichens $I_{\text{Bleich}}(t)$ benutzt, da die anderen Parameter aus den Dauerstrichspektren gegeben sind. Für die Anpassung der stimulierten Emission hingegen werden die Amplitude $I_{\text{Stim. Em.}}(t)$, die spektrale Lage des Maximums $\lambda_{\text{Stim. Em.}}^0(t)$, sowie die Halbwertsbreite $\varrho_{\text{Stim. Em.}}(t)$ der stimulierten Emission variiert:

$$M_{\text{corr}}(t, \lambda) \stackrel{\text{Fit}}{=} I_{\text{Bleich}}(t) \exp \left[-\frac{4 \ln(2) (\lambda - \lambda_{\text{Bleich}}^0)^2}{\varrho_{\text{Bleich}}^2} \right] +$$

$$+ I_{\text{Stim. Em.}}(t) \exp \left[-\frac{4 \ln(2) (\lambda - \lambda_{\text{Stim. Em.}}^0(t))^2}{\varrho_{\text{Stim. Em.}}^2(t)} \right] \quad (15)$$

Als Startwerte dienen dabei die Werte aus den cw-Spektren (siehe Tabelle 4, Seite 71), sowie ein bei $t = 900$ fs optimierter Parametersatz. Abbildung 52 zeigt beispielhaft eine Serie solcher angepaßter transienter Spektren für das System Styryl7/ACN.

Auf diese Weise kann der dreidimensionale Datensatz $M_{\text{corr}}(t, \lambda)$ auf das Wesentliche reduziert und anschaulich präsentiert werden. Lediglich für sehr kleine Zeiten ist dieses einfache Modell nicht anwendbar (nahe des zeitlichen Nullpunktes: kohärente Artefakte [141, 142], stimulierter Ramaneffekt [122, 142], u.s.w.). Andererseits ist für Zeitpunkte lange nach der Anregung das Signal fast abgeklungen und damit der Fit der Spektren ebenso mit großen Fehlern behaftet, so daß in den folgenden Abbildungen dieses Kapitels jeweils nur der Zeitbereich gezeigt wird, in dem die Anpassungen als zuverlässig zu betrachten sind.

Der linke Teil der Abbildung 53 zeigt das Ergebnis einer solchen Auswertung für das System Styryl7/ACN. Aufgetragen sind die zeitabhängigen Amplituden von Ausbleichen $I_{\text{Bleich}}(t)$ und stimulierter Emission $I_{\text{Stim. Em.}}(t)$ (oben) sowie die zeitabhängige Position $\lambda_{\text{Stim. Em.}}^0(t)$ und die Halbwertsbreite $\varrho_{\text{Stim. Em.}}(t)$ der stimulierten Emission (unten).

Die angegebenen Fehlerbalken sind die vom Fitalgorithmus¹⁶¹ angegebenen Fehler und beschreiben die Qualität der Anpassung. In Abbildung 53 sind zu den Daten auch Modellfunktio-

¹⁵⁷ Die Rechnungen von Domcke und Stock zeigen auch das Verhalten, daß unter geeigneten Bedingungen nur jede zweite Rekurrenz (z.B. die bei 400 fs in der grünen Kurve der Abbildung 50) besonders deutlich ausgeprägt ist.

¹⁵⁸ Lediglich bei den in Abbildungen 55 und 58 gezeigten Messungen standen keine senkrecht polarisierten Messungen zur Verfügung, so daß die Auswertung mit den parallel polarisierten Messungen vorgenommen wurde.

¹⁵⁹ Ein Schnitt durch den Datensatz $M_{\text{corr}}(t, \lambda)$ für $t = t_x = \text{const}$ (Zeitschnitt).

¹⁶⁰ Bei allen hier präsentierten Fits wurde das gnuplot3.7 verwendet, das auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus beruht ([115], Kapitel 14, siehe auch Fußnote 161).

¹⁶¹ Unter gewissen Voraussetzungen ist es möglich aus der Kovarianzmatrix, die der Levenberg-Marquardt-Algorithmus liefert, eine Aussage über die Signifikanz der einzelnen Parameter zu machen und damit den zu erwartenden Fehler derselben zu bewerten ([115], Kapitel 14). Obwohl die eingezeichneten Fehlerbalken nicht als streng mathematisch begründet zu verstehen sind, so liefern sie dennoch eine gute Abschätzung der zu erwartenden Fehler.

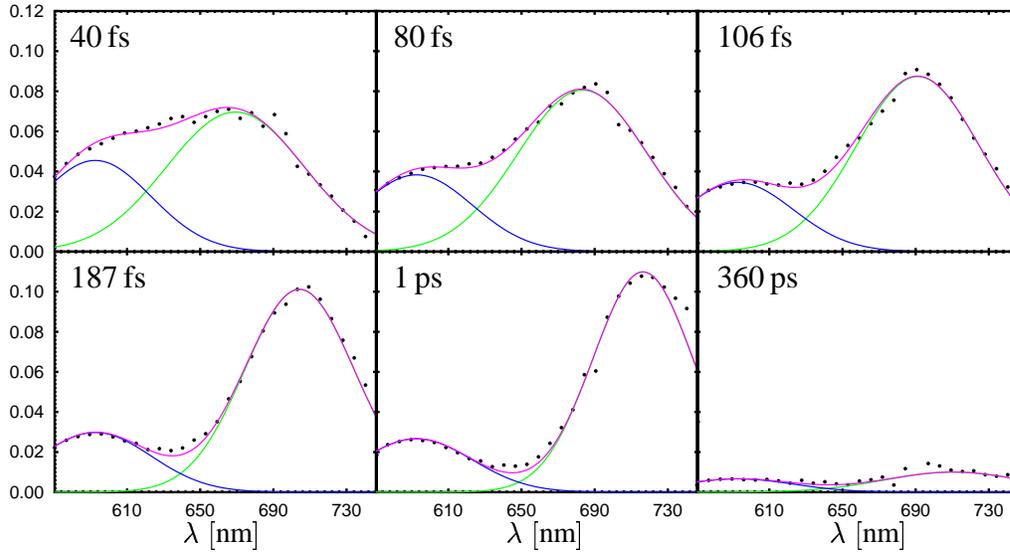


Abbildung 52: Styryl7/Acetonitril: Korrigierte transiente Spektren aus der Messung (Punkte) für ausgewählte Zeiten (jeweils oben links) mit den zugehörigen Fitfunktionen: Stimulierte Emission (grün), S_0 -Ausbleichen (blau) sowie deren Summe (magenta) gemäß Gl. (15).

nen (durchgezogen) eingezeichnet, welche die zeitliche Entwicklung der Parameter modellieren und die wieder (diesmal unter Berücksichtigung der Fehler aus der Anpassung der spektralen Komponenten) mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus bestimmt wurden. Diese Prozedur wurde in ähnlicher Weise für alle Datensätze durchgeführt, wobei als Modellfunktionen je eine Summe von Exponentialfunktionen mit einer minimalen Anzahl von Zeitkonstanten zur Anwendung kommt:

$$I_{\text{Bleich}}(t) \stackrel{\text{Fit}}{=} \sum_k a_k^{\text{Bleich}} \exp^{-\tau_k^{\text{Bleich}} t} \quad (16)$$

$$I_{\text{Stim.Em.}}(t) \stackrel{\text{Fit}}{=} \sum_k a_k^{\text{Stim.Em.}} \exp^{-\tau_k^{\text{Stim.Em.}} t} \quad (17)$$

$$\lambda_{\text{Stim.Em.}}^0(t) \stackrel{\text{Fit}}{=} \Lambda_0 - \left(\sum_k a_k^{\text{Pos}} \exp^{-\tau_k^{\text{Pos}} t} \right) \quad (18)$$

$$\varrho_{\text{Stim.Em.}}(t) \stackrel{\text{Fit}}{=} \Sigma_0 + \sum_k a_k^{\text{FWHM}} \exp^{-\tau_k^{\text{FWHM}} t} \quad (19)$$

Die Parameter aus den Anpassungen sind den Abbildungen unten jeweils in Tabellen zusammen mit den Fehlerschätzungen aus dem Algorithmus beigefügt. Zeitkonstanten, die nicht als zuverlässig anzusehen sind, wurden dabei eingeklammert.

Anzumerken bleibt, daß gerade bei der spektralen Position $\lambda_{\text{Stim.Em.}}^0(t)$ und der Breite $\varrho_{\text{Stim.Em.}}(t)$ die Wahl von Exponentialfunktionen als Modellfunktionen unter Umständen nicht die geeignete ist: Eine multiexponentielle Modellfunktion legt verschiedene Zustände mit definierten Übergangsraten zugrunde (Ratenmodell). Diese Annahme wird bei einem kontinuierlichen „Schieben“ des Spektrums, dem ja nicht notwendiger Weise ein Übergang von einem Zustand in einen anderen zugrundeliegt, ungerechtfertigt sein. Einen Anhaltspunkt über die zeitliche Entwicklung geben sie aber dennoch.

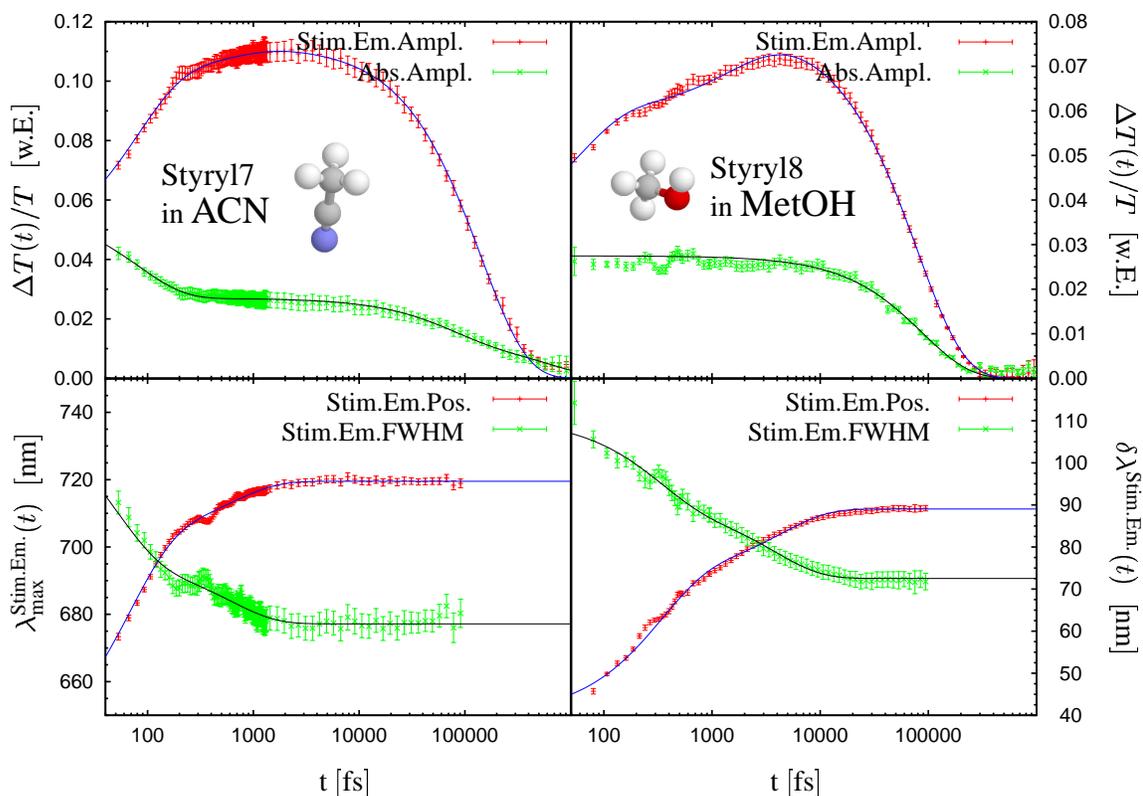


Abbildung 53: Dynamischer Stokes-Shift im polaren Lösungsmittel: Styryl7 in Acetonitril (links) bzw. Styryl8 in Methanol (rechts). Zeitkonstanten sowie deren geschätzte Fehler¹⁶³ für die eingezeichneten Modellfunktionen nach Gln. (16)-(19):

S7/ACN	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$	80 fs $\pm 7\%$	0.55 ps $\pm 20\%$	141 ps $\pm (1\%)$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$	80 fs $\pm 7\%$	70 ps $\pm 5\%$	650 ps $\pm 11\%$
$\tau_{\text{Pos}}^{\text{Stim.Em.}}$	65 fs $\pm 4\%$	0.6 ps $\pm 8\%$	
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	50 fs $\pm 15\%$	0.6 fs $\pm 5\%$	

S8/MET	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$	58 fs $\pm 4\%$	1.7 ps $\pm 6\%$	79 ps $\pm (1\%)$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$			89 ps $\pm (3\%)$
$\tau_{\text{Pos}}^{\text{Stim.Em.}}$	0.32 ps $\pm 14\%$	4.3 ps $\pm 25\%$	
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	0.30 ps $\pm 13\%$	4.3 ps $\pm 13\%$	

¹⁶³ Die Fehlerangaben aus dem Fitalgorithmus sind, insbesondere bei den langen Zeitkonstanten, häufig nicht als zuverlässig zu betrachten und daher ggf. eingeklammert (siehe auch Fußnote 161).

Auch in den aufbereiteten Daten manifestieren sich die Schwingungswellenpaketbewegungen in einer Modulation z.B. der Breiten $\varrho_{\text{Stim.Em.}}(t)$ der Spektren der stimulierten Emission (Abb. 54 unten rechts oder Abb. 55 unten). Diese molekülschwingungsbedingte Modulation ist temperatur- und lösungsmittelabhängig [143]. Die Eigenschaften derartiger Oszillationen werden in Kapitel 6 an einem anderen Beispiel näher beleuchtet.

4.3.3 Aufbereitung der Daten zur Anisotropie

Neben der Dynamik des Stokes-Shift trägt auch noch die zeitliche Entwicklung der Anisotropie nach Gleichung (14) Information über die Rotation der Probenmoleküle im Lösungsmittel. Die Anisotropie kann für alle aufgenommenen λ_{PR} Wellenlängen berechnet werden. Dabei sollte die Beobachtungswellenlänge keine Rolle spielen, wie es am Beispiel des Coumarin153 demonstriert wurde [134] (die Rotation der Moleküle muß sich bei jeder Beobachtungswellenlänge gleich auswirken). Bei spektralen Signaturen jedoch, die ihre spektrale Lage zeitlich stark ändern, läuft man Gefahr, daß sich der Stokes-Shift als Signatur in den Anisotropiedaten niederschlägt¹⁶⁴. Um diesen Effekt zu überprüfen und zu eliminieren, wurden bei der Auswertung der Anisotropiedaten diese jeweils über einen größeren spektralen Bereich der stimulierten Emission miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, daß die Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge in der Tat klein ist.

In den Graphiken zur Anisotropie (Abbildungen 56 und 59) beruhen die aufgetragenen Fehlerbalken auf der Mittelung von Anisotropiekurven bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen¹⁶⁵ im Bereich der stimulierten Emission. Auch hier sind die Modellfunktionen zur Modellierung der zeitlichen Entwicklung (analog zu Gleichung (16)) und in der kleinen Graphik die Abweichung der Daten von dieser Modellfunktion aufgetragen. Die ermittelten Zeitkonstanten sind direkt an den Graphen vermerkt.

Es gibt eine einfache Bedingung zur Kontrolle, daß die Prozedur des Umrechnens auf eine Messung unter dem magischen Winkel nach Gln. (14) erfolgreich war: In den erhaltenen „magischen“ Daten sollte keine Komponente mit einer Zeit, die der Rotationsrelaxationszeit der Anisotropie entspricht, mehr enthalten sein. Außer beim System Styryl8 in Methanol war das in allen hier betrachteten Systemen auch der Fall¹⁶⁶.

4.4 Interpretation der Femtosekundenmessungen

Die Zeitauflösung liegt bei allen in diesem Abschnitt gezeigten Messungen im Bereich von etwa 30 fs-40 fs. Es soll nun anhand der vorliegenden Daten (siehe Abbildungen 53 bis 59) näher auf den Mechanismus des Stokes-Shift bei den Molekülen Styryl7 und Styryl8 eingegangen werden:

In allen Femtosekundenmessungen sind die als $\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda_{\text{Stim.Em.}}^0(t)$ erhaltenen Werte für das spektrale Maximum der stimulierten Emission bei späten Beobachtungszeiten größer als die Werte für das Fluoreszenzmaximum aus den Dauerstrichuntersuchungen (Tabelle 4, Seite 71).

¹⁶⁴ Der Stokes-Shift bewegt sich hier mit >100 nm in der Größenordnung der Halbwertsbreite der stimulierten Emission

¹⁶⁵ In die Anisotropie geht die Differenz aus M_{\perp} und M_{\parallel} ein, was gerade bei großen Zeiten und mithin kleinen Signalen zu einem beachtlichen Rauschen führt (siehe Gl. (14)). Aus diesem Grund wurden in den Graphiken die Meßpunkte für solch große Zeiten fortgelassen.

¹⁶⁶ Fehlt so eine Komponente in den „magischen“ Daten, so ist die Umrechnung in Ordnung. Findet sich jedoch eine solche, so muß die Umrechnung nicht notwendigerweise fehlerhaft sein, sondern die Probe kann zufälligerweise eine Kinetik mit dieser Zeitkonstante besitzen (vgl. Styryl7/MetOH, Abb. 53).

Im Falle des Systems Styryl7/ACN wird für $\lambda_{\text{Fluo}}^{\text{max}}$ in den Dauerstrichmessungen im Einklang mit der Literatur ein Wert von 707 nm gefunden ([120]: 709 nm), während die Femtosekundenmessungen einen Wert von $\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda_{\text{Stim.Em.}}^0(t) = 720 \text{ nm}$ (s. Abb. 53, unten links) liefern. Die Ursache für diese Differenz von etwa 10 nm ist die große Breite der Spektren: stimulierte Emission und Fluoreszenz (spontane Emission) besitzen unterschiedliche Einsteinkoeffizienten, wodurch bei der spontanen Emission die kurzen Wellenlängen begünstigt sind (siehe Anhang A, Seite 147, Abbildung 88). Trägt man dem Rechnung [126], so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Dauerstrichmessungen, den Literaturwerten [120] und den Femtosekundenmessungen für große t . Dies gilt analog für die anderen Systeme und für das Styryl8.

4.4.1 Interpretation - Styryl7

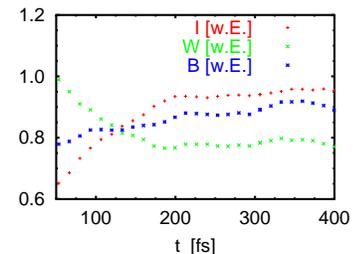
Betrachtet man zunächst das System **Styryl7 in Acetonitril**, Abbildung 53 (links) und konzentriert sich auf **kurze Zeiten < 10 ps**, so zeigt sich ein verzögerter Aufbau der stimulierten Emission (oben, rot) innerhalb der ersten Pikosekunde. Simultan dazu erfolgt eine Rotverschiebung des Maximums der stimulierten Emission (unten, rot) um über 40 nm sowie eine Abnahme der Breite von 90 nm auf 60 nm (unten, grün). Dieser schnelle Beitrag teilt sich in allen Beobachtungsgrößen in zwei Komponenten auf: Eine sehr schnelle mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 \approx 80 \text{ fs}$ sowie eine langsamere mit etwa $\tau_2 \approx 600 \text{ fs}$.

Die gute Korrelation zwischen den Zeitkonstanten für die Breite $\delta\lambda^{\text{Stim.Em.}}(t)$ und die Amplitude in der stimulierten Emission zeigt, daß die Zunahme der Amplitude der stimulierten Emission durch eine Verringerung ihrer Breite verursacht wird (Bandenintegral¹⁶⁷, Seite 64, [129]). Eine andere Erklärung für die zeitliche Zunahme der Amplitude der stimulierten Emission wäre z.B. eine $S_n \rightarrow S_1$ -Relaxation, wie sie in [122] beobachtet wurde. Dort wurde jedoch mit vergleichsweise hohen Energien bei 530 nm im isosbestischen Punkt¹⁶⁸ der S_0 - und S_1 -Absorption angeregt. Im vorliegenden Fall kann eine solche Relaxation ausgeschlossen werden, da zum einen bei 550 nm, also auf der „ S_0 -Seite“ des isosbestischen Punktes angeregt wurde ($S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang begünstigt) und zum anderen weniger als 10 % der Moleküle in den S_1 -Zustand angeregt wurden. Daher ist unter der Voraussetzung ähnlicher ϵ für die Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_1 \rightarrow S_n$, $n > 1$ mit einer Besetzung von höheren S_n -Zuständen von unter 1 % zu rechnen.

Die beiden schnellen Komponenten τ_1 und τ_2 sind auch in der zeitlichen Entwicklung der spektralen Position des Maximums der stimulierten Emission $\lambda_{\text{max}}^{\text{Stim.Em.}}(t)$, also in der Dynamik des Stokes-Shift, wiederzufinden.

¹⁶⁷ Nebenstehende Abbildung zeigt das am Beispiel des Systems Styryl7/ACN (vgl. Abb. 53 auf Seite 77): Es wurden die Intensität I der stimulierten Emission, die spektrale Breite W der Emissionsbande, sowie das Produkt B aus Intensität und Breite für die ersten 400 fs aufgetragen (alles in willkürlichen Einheiten).

Das Produkt B kann als Näherung für das Bandenintegral [129] betrachtet werden und es zeigt sich in B die erwartete wesentlich schwächere Zeitabhängigkeit in den ersten 200 fs.



¹⁶⁸ Der Punkt im Spektrum, an dem sich die Gesamtabsorption bei der Umwandlung von einer absorbierenden Spezies in eine andere spektral verschieden absorbierende Spezies nicht ändert (vgl. z.B. Abb. 70, Seite 110, isosbestischer Punkt bei 557 nm).

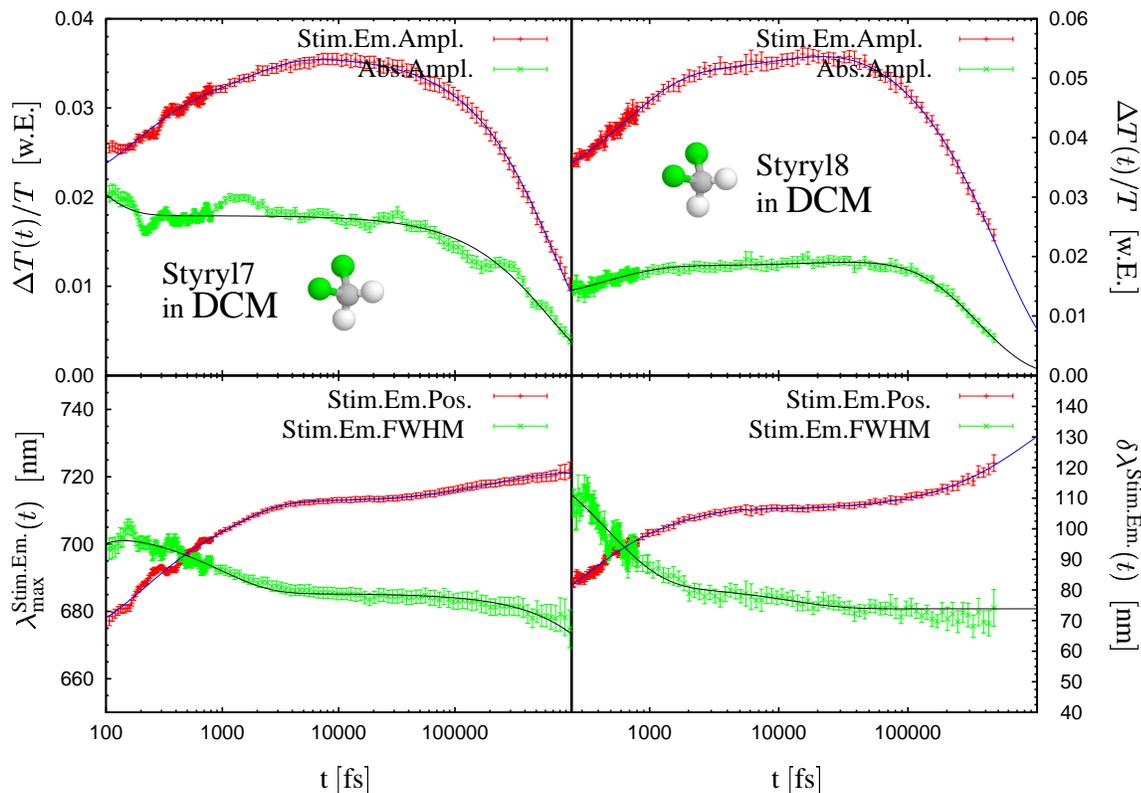


Abbildung 54: Stokes-Shift im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan (DCM): Links Styryl7, rechts Styryl8, jeweils mit Modellfunktionen (durchgezogene Kurven). Zugehörige Zeitkonstanten sowie deren Fehler:

S7	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$	$170 \text{ fs}^{\pm 10\%}$	$1.5 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	$0.74 \text{ ns}^{\pm (1\%)}$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$	$(60 \text{ fs})^{\pm 75\%}$	$170 \text{ fs}^{\pm 47\%}$	$0.65 \text{ ns}^{\pm (0.4\%)}$
$\tau_{\text{Pos}}^{\text{Stim.Em.}}$	$180 \text{ fs}^{\pm 7\%}$	$1.2 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	$0.22 \text{ ns}^{\pm 13\%}$
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	$(32 \text{ fs})^{\pm 50\%}$	$0.97 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	

S8	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$	$0.66 \text{ ps}^{\pm 5\%}$	$14.5 \text{ ps}^{\pm 12\%}$	$0.50 \text{ ns}^{\pm (1\%)}$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$	$0.45 \text{ ps}^{\pm 7\%}$	$70 \text{ ps}^{\pm 20\%}$	$0.32 \text{ ns}^{\pm 7\%}$
$\tau_{\text{Pos}}^{\text{Stim.Em.}}$	$(0.28 \text{ ps})^{\pm 10\%}$	$1.2 \text{ ps}^{\pm 17\%}$	$0.87 \text{ ns}^{\pm 40\%}$
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	$0.47 \text{ ps}^{\pm 17\%}$	$11.8 \text{ ps}^{\pm 50\%}$	

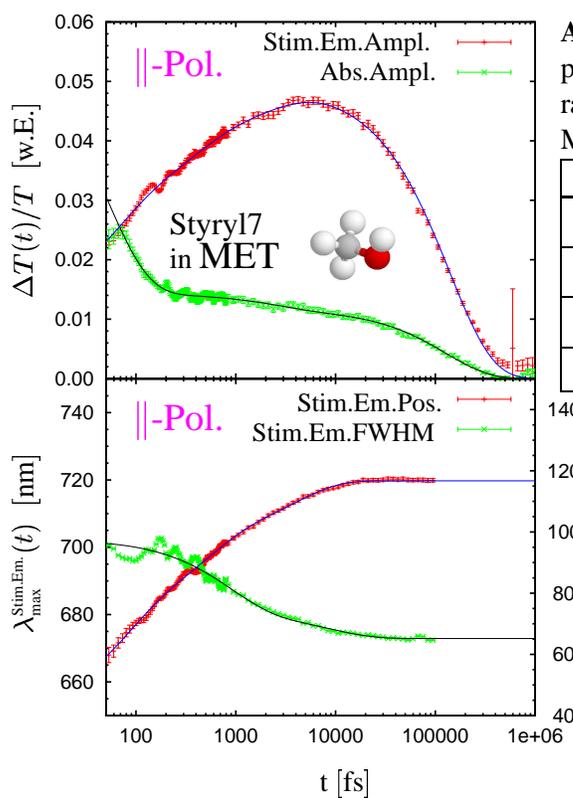


Abbildung 55: Stokes-Shift von Styryl7 im polaren Methanol (**parallele Polarisation**). Parameter der angepaßten multiexponentiellen Modellfunktionen:

S7	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$	60 fs $\pm 15\%$	2.1 ps $\pm 20\%$	0.14 ns $\pm (1\%)$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$	50 fs $\pm 17\%$	2.5 ps $\pm 10\%$	0.13 ns $\pm (1\%)$
$\tau_{\text{Pos}}^{\text{Stim.Em.}}$	70 fs $\pm 7\%$	4 ps $\pm 5\%$	
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	0.86 ps $\pm 11\%$	8.7 ps $\pm 40\%$	

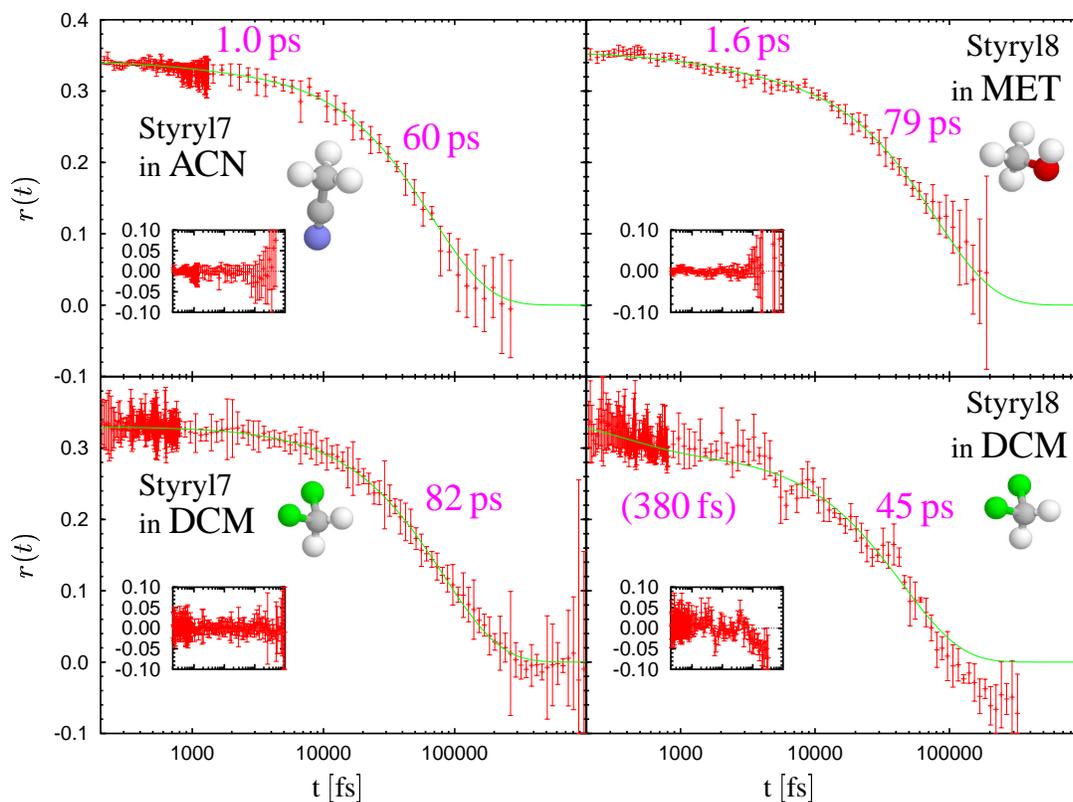


Abbildung 56: Anisotropiekurven von Styryl7 (links) und Styryl8 (rechts) in polaren Lösungsmitteln (oben) sowie im unpolaren Dichlormethan (DCM, unten). Die Zeitkonstanten sind jeweils an den Graphen vermerkt. Der kleine Graph zeigt die Abweichung der Daten von der Modellfunktion (Residuum).

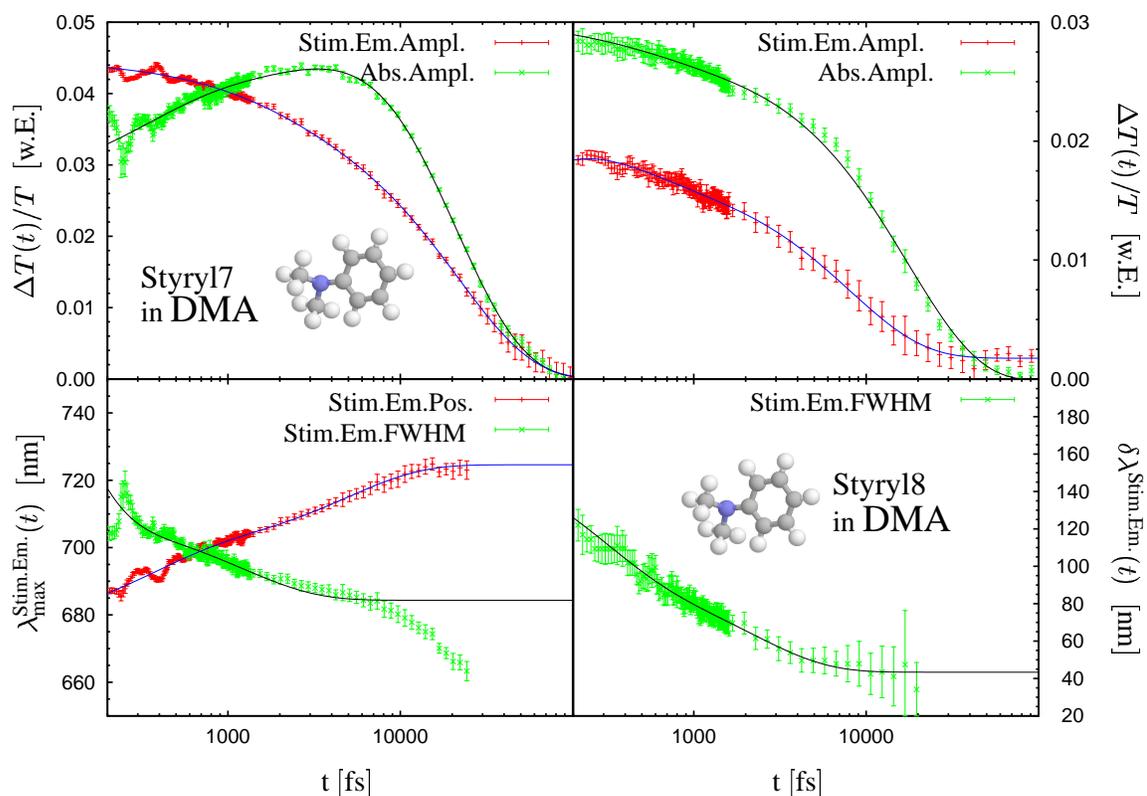


Abbildung 57: Dynamisches Verhalten des Stokes-Shift bei gelöschter Fluoreszenz (Styryl7 links, Styryl8 rechts) im Lösungsmittel DMA. Die Zeitkonstanten und Fehler aus der Anpassung der Modellfunktionen (durchgezogene Kurven) sind:

S7	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$		$1.7 \text{ ps}^{\pm 7\%}$	$21.7 \text{ ps}^{\pm (1\%)}$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$	$0.30 \text{ ps}^{\pm 15\%}$	$3.8 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	$18.7 \text{ ps}^{\pm (1\%)}$
$\tau_{\text{Pos}}^{\text{Stim.Em.}}$	$0.32 \text{ ps}^{\pm 12\%}$	$4.9 \text{ ps}^{\pm 8\%}$	
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	$(71 \text{ fs})^{\pm 18\%}$	$1.2 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	

S8	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Stim.Em.}}$	$(81 \text{ fs})^{\pm 10\%}$	$0.41 \text{ ps}^{\pm 20\%}$	$8.0 \text{ ps}^{\pm 8\%}$
$\tau_{\text{Ampl}}^{\text{Abs}}$	$0.46 \text{ ps}^{\pm 25\%}$	$19 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	$32 \text{ ps}^{\pm 30\%}$
$\tau_{\text{FWHM}}^{\text{Stim.Em.}}$	$0.26 \text{ ps}^{\pm 20\%}$	$2.2 \text{ ps}^{\pm 10\%}$	

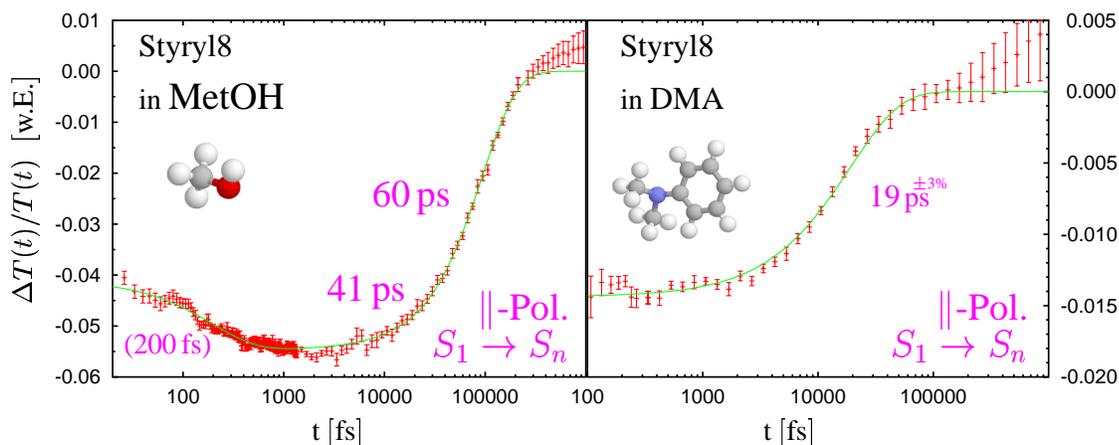


Abbildung 58: Zeitliche Entwicklung des elektronisch angeregten Zustandes von Styryl8 in Methanol (links). Dynamik im spektralen Bereich der Überlagerung der Absorptionsbanden von elektronisch angeregtem und Produktzustand von Styryl8 in DMA (rechts). Die Beobachtung erfolgte beide Male im blauen Spektralbereich (460 nm) und die Messung liegt nur in **paralleler Polarisation** vor. Die den durchgezogenen multiexponentiellen Modellfunktionen zugrundeliegenden Zeitkonstanten sind bei den Graphen vermerkt.

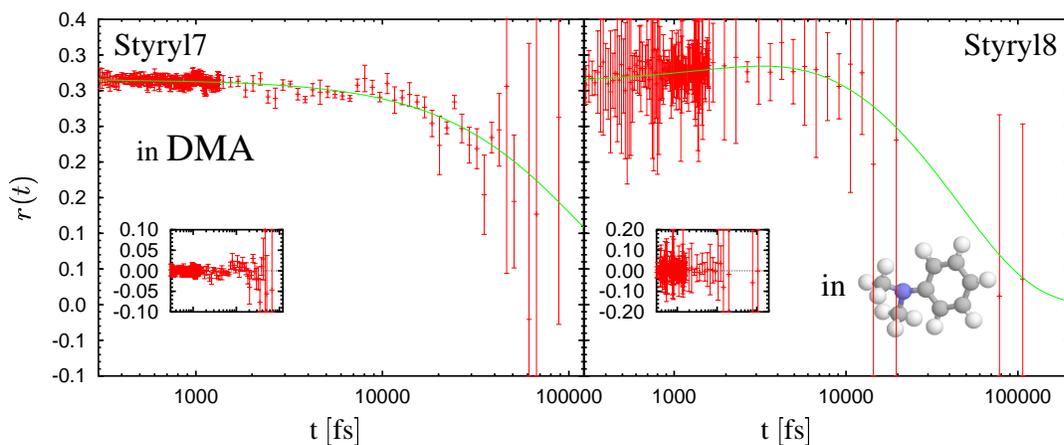


Abbildung 59: Anisotropiekurven von Styryl7 (links) und Styryl8 (rechts) in DMA: Durch den Elektrontransfer ist der Reaktionszyklus abgeschlossen und damit das Signal abgeklungen (große Fehlerbalken), bevor durch eine Rotation der Moleküle die Anisotropie nennenswert zurückgeht.

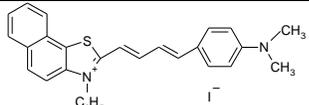
Styryl7 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Stim.Em.}}(t)$	 in	MET	ACN	DCM	DMA
„schnelle“Komponente: τ_1 [ps]		0.07	0.08	0.17	0.3
Amplitude [nm]		29	64	26	24
„langsame“Komponente: τ_2 [ps]		4	0.6	1.5	5
Amplitude [nm]		17	23	21	26
Polarität relativ zu Wasser		0.6	0.5	0.3	0.25
Relative Viskosität (zu MetOH)		1	0.66	0.81	2.3

Tabelle 5: Gegenüberstellung der schnellen Komponenten des dynamischen Stokes-Shift von Styryl7 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Als auffallende Eigenschaft bleibt noch, daß das Grundzustandsausbleichen auf einer Zeitskala von ebenfalls 100 fs einen merklichen Rückgang in seiner Amplitude zeigt. Wahrscheinlich ist die Ursache dafür, daß die Spektren von stimulierter Emission und Grundzustandsausbleichen in diesem Zeitbereich zu ähnlich sind, und es dadurch bei der Fit-Prozedur zu einem „Übersprechen“ kommt¹⁶⁹. Daher wird diese Komponente im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Soll nun die physikalische Ursache für diese beiden schnellen Komponenten des Stokes-Shift untersucht werden, so stellt man fest, daß sich in der spektralen Signatur ein Kühlen nicht von einer Solvation oder einer Isomerisierung unterscheidet (in jedem Fall tritt ein Rotverschieben des Spektrums auf). Entsprechend kontrovers wird dieser Stokes-Shift am Styryl7 in der Literatur diskutiert: [119, 122] schlagen eine Solvation vor, während [121] eine Isomerisierung in den Endgruppen postuliert und [138] den Stokes-Shift einer intramolekularen Relaxation zuschreibt.

Ein Ansatzpunkt ist der Vergleich des Verhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln unter Berücksichtigung verschiedener Parameter: Die Viskosität beeinflusst z.B. eine Isomerisierung, die Polarität beeinflusst sowohl das Kühlen sowie auch die Solvation.

Abbildungen 54, 55 und 57 zeigen links jeweils aufbereitete Messungen von **Styryl7 in verschiedenen Lösungsmitteln** und zwar im unpolaren Dichlormethan, im *H*-Brücken bildenden Methanol sowie im Fluoreszenz-löschenden DMA. Quantitativ ist das Verhalten für kurze Zeiten ähnlich dem in Acetonitril und oben gesagtes trifft auch auf die Daten aus den anderen Lösungsmitteln zu¹⁷⁰. Der Parameter, der den Stokes-Shift am besten beschreibt, ist die spektrale Lage des Maximums der stimulierten Emission $\lambda_{\text{max}}^{\text{Stim.Em.}}(t)$. Die schnellen Komponenten τ_1 und τ_2 für dieses Maximum sind in Tabelle 5 den Lösungsmiteleigenschaften gegenübergestellt. Betrachtet man diese Werte, so bewegt sich die schnelle Komponente stets im Bereich von <300 fs, was eine Isomerisierung unwahrscheinlich macht, da diese nicht so schnell ab-

¹⁶⁹ Wie Tabelle 5 zeigt, wird in diesem System von dem gesamten Stokes-Shift von 145 nm nur etwa die Hälfte durch die Amplituden der beiden schnellen Kinetiken abgedeckt: Bei Zeiten $\ll 200$ fs ist das Spektrum der stimulierten Emission einem sehr schnellen Stokes-Shift unterworfen und wird dabei von einer Anfangs u.U. asymmetrischen Form in die gaußsche Form späterer Zeiten übergehen. In der Anpassungsprozedur wird das gesamte Spektrum zwar sehr gut durch die beiden Gaußfunktionen (\rightarrow Abb. 15) beschrieben, aber wenn das Spektrum der stimulierten Emission eine Asymmetrie aufweist, wird ein Teil der stimulierten Emission fälschlicherweise dem Grundzustandsbleichen „zugerechnet“. In diesem Fall sind die Komponenten nicht zu trennen.

¹⁷⁰ Die Messungen in DCM waren durch den extrem hohen Dampfdruck des DCM (Siedepunkt knapp über Raumtemperatur, vgl. Anhang C, Seite 157) erschwert, wodurch das erhöhte Rauschen in diesen Messungen zu erklären ist (Gasblasen).

laufen würde [137]. Beachtet man noch die Daten zur Anisotropie in den verschiedenen Lösungsmitteln (Abbildungen 56 und 59), so kann für beide Komponenten z.B. eine trans→cis-Isomerisierung ausgeschlossen werden, da dann eine der Komponenten in der Relaxation der Anisotropie auftauchen müßte [137]¹⁷¹. Eine Isomerisierung an der Dimethylgruppe und die Bildung eines TICT-Zustandes (vgl. Kap. 5), wie sie in [121] postuliert wird, kann a priori zwar nicht ausgeschlossen werden, aber wie in der Literatur oft belegt (z.B. bei verschiedenen Oxazinen [144]) laufen derartige Isomerisierungen ebenfalls langsam (>50 ps) und bevorzugt in polaren Lösungsmitteln ab [130].

Betrachtet man die Werte in Tabelle 5, so stellt man eine hohe Korrelation der Rate der schnellen Komponente mit der Polarität des Lösungsmittels fest. Dies führt zusammen mit den Ergebnissen aus [138]¹⁷² und der Tatsache, daß das intramolekulare Kühlen durch eine hohe Polarität des Lösungsmittels beschleunigt wird [137], zu dem Schluß, daß die schnelle τ_1 -Komponente durch eine intramolekulare Relaxation hervorgerufen wird.

Die langsamere τ_2 -Komponente korreliert außer im Methanol gut mit der Viskosität (MetOH bildet Wasserstoffbrückenbindungen!) des Lösungsmittels. Vergleicht man diese Zeitkonstanten mit den mittleren Solvatationszeiten für Coumarin153 in den entsprechenden Lösungsmitteln, so ergibt sich überall eine gute Korrelation¹⁷³. Die Pikosekundenkomponente τ_2 ist gut mit einer Solvation zu erklären.

Insgesamt ist somit zur Erklärung der beiden Komponenten des Stokes-Shift auf der sub-Pikosekunden- und Pikosekundenzeitskala keine Isomerisierung notwendig.

Betrachtet man die Entwicklung der Amplitude der **stimulierten Emission für lange Zeiten** (wobei das Lösungsmittel DMA wegen seiner löschenden Wirkung hier ausgenommen werden muß, siehe Kapitel 4.5), so zeigt sich in Methanol wie auch in Dichlormethan ein „normales“ Verhalten, d.h. simultan mit dem Verschwinden der stimulierten Emission taucht die Grundzustandsabsorption wieder auf. Im Falle des Acetonitrils jedoch verschwindet die stimulierte Emission binnen 140 ps, während die Grundzustandsabsorption erst mit einer Zeitkonstante von 650 ps wieder auftaucht. Hier muß ein nichtemittierender Zwischenzustand vorliegen. Dabei könnte es sich durchaus um einen TICT-Zustand handeln, also einen ladungsgetrenten Zustand, verbunden mit einer Rotation der Dimethylgruppe. Sowohl die richtige Größenordnung der Zeitkonstante [121, 145] als auch die Tatsache, daß diese Isomerisierung in einem polaren Lösungsmittel auftritt [130], unterstützen diese Hypothese. In [146] wird ein TICT-Zustand für das DCM, einem anderen Styryl-Farbstoff jedoch explizit ausgeschlossen.

Eine andere Erklärung wäre eine Löschung der Fluoreszenz aufgrund einer Bevölkering des nicht emittierenden Triplettzustandes T_1 von Styryl7⁺ (begünstigt durch das Schwefelatom

¹⁷¹ Führt so eine Isomerisierung z.B. zu einer Variante des Moleküles, die in einer der zentralen Doppelbindungen „abgeknickt“ ist, so ändert sich hierbei i. a. die Richtung des unter normalen Bedingungen parallel zur langen Molekülachse liegenden Übergangsdipolmomentes (vgl. ZINDO). Dies müßte sich in einem Abnehmen der Anisotropie mit einer vergleichbaren Zeitkonstante bemerkbar machen.

¹⁷² In dieser Arbeit wurde die Intensität verschiedener Resonanzramanlinien des Styryl7 bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel (Isotopenaustausch) verglichen. Da die Intensität der Ramanlinien von der Zeit abhängt, über die eine kohärente Molekülschwingung aufrecht erhalten bleibt, kann aus den in [138] gezeigten Ergebnissen (Das Lösungsmittel beeinflusst Intensitäten nicht) geschlossen werden, daß auf der kurzen Zeitskala das Lösungsmittel keine Rolle spielt. Es handelt sich also um einen intramolekularen Prozeß im Styryl7.

¹⁷³ Für das Coumarin153 wurden in dieser Arbeit die solvatochromen Eigenschaften in ca. 30 verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (siehe auch Anhang C ab Seite 156). Der konstante Faktor 2 zwischen den Zeiten ist durch die verschiedenen Moleküle zu erklären (Coumarin153 ist wesentlich kleiner als die hier betrachteten Styrylfarbstoffe 7 und 8).

Lösungsmittel	ACN	DCM	MET
τ_2 , Styryl7	0.6 ps	1.5 ps	4 ps
$\langle \tau \rangle$ aus [107]	0.26 ps	0.56 ps	5 ps

[137, 147], vgl. Kap. 217, Seite 118). Diese ist bei geeigneter Lage der Energieniveaus sogar im sub-Pikosekundenbereich möglich [147], jedoch sollte in diesem Fall eine Absorption der Moleküle im Tripletzustand (langsame Rückreaktion, $\gg 1$ ns) sehr lange bestehen bleiben.

Aufschluß könnten hier magnetfeldabhängige Messungen zur Spindynamik [148] oder temperaturabhängige Messungen geben („Einfrieren“ der Isomerisierung [149]).

Betrachtet man nochmals die Graphiken zur Dynamik der Anisotropie (Abbildung 56), so zeigt sich beim Vergleich der Lösungsmittel DCM und ACN, daß die Anisotropie entsprechend der niedrigeren Viskosität des Lösungsmittels Acetonitril hier etwa 25 % schneller verschwindet als in Dichlormethan. Das ist konsistent mit der aus der Stokes-Einstein-Debye-Theorie folgenden Gleichung für die Rotationsrelaxationszeit

$$\tau_{rot} = \frac{6V_p\eta}{2k_B T} , \quad (20)$$

wobei mit V_p das Volumen der als kugelförmig angenommenen Probenmoleküle bezeichnet ist und η die Viskosität des Lösungsmittels bezeichnet [134].

Zusammenfassend konnte durch eine Analyse der Dynamik des Stokes-Shift von Styryl7 in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt werden, daß im Zeitbereich von < 10 ps im Styryl7 keine Isomerisierung erfolgt, sondern daß der Stokes-Shift auf eine intramolekulare Relaxation bzw. auf Solvation zurückzuführen ist. Eine langsame (> 50 ps) Isomerisierung, vor allem in polaren Lösungsmitteln, konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden.

4.4.2 Interpretation - Styryl8

Betrachtet man die Messungen an Styryl8, dem zweiten untersuchten und dem obigen Styryl7 strukturell verwandten Molekül, so ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Auswertung wird in der gleichen Weise vorgenommen. Es stehen wieder Datensätze in einem polaren Lösungsmittel (Methanol, Abb. 53, rechts), einem unpolaren Lösungsmittel (Dichlormethan, Abb. 54, rechts) und dem die Fluoreszenz löschenden DMA (Abb. 57, rechts) zur Verfügung. Zusätzlich zeigt Abbildung 58 eine parallel polarisierte Messung im Bereich der Absorption des angeregten Zustandes bei 460 nm.

Im Verhalten für kurze Zeiten < 5 ps ergibt sich qualitativ das gleiche Bild wie für das Styryl7 mit dem Unterschied, daß hier die schnelle τ_1 -Komponente mit 0.3 ps wesentlich langsamer ist als beim Styryl7 und auch nicht von der Polarität des Lösungsmittels abhängt¹⁷⁴. Die langsamere Komponente τ_2 verhält sich genauso wie beim Styryl7. Aber gerade die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel ist hier ein starkes Indiz dafür, daß die 0.3 ps-Komponente ihre Ursache in einer intramolekularen Relaxation hat: Wie die Dauerstrichmessungen zeigen, ist bei den Styrylmolekülen das Dipolmoment im angeregten Zustand kleiner als das im Grundzustand. Dieser Effekt scheint beim Styryl8 (Dipolmoment im $S_1 \approx 0$) noch ausgeprägter zu sein als beim Styryl7, so daß das Kühlen gegenüber dem Styryl7 verlangsamt ist und auch die Polarität des Lösungsmittels keine Rolle mehr spielt.

Die langsame Komponente folgt wieder zufriedenstellend bis auf den Faktor 2 den mittleren Solvatationszeiten von Coumarin153 in den entsprechenden Lösungsmitteln (siehe Fußnote

¹⁷⁴ Im spektralen Bereich der Absorption des angeregten Zustandes bei 460 nm macht sich die Relaxation ebenfalls durch eine Änderung der Signalamplitude bemerkbar ($\rightarrow 200$ fs-Zeit). Da hier jedoch nur eine Einzelmessung aufgenommen wurde, kann über eine zeitliche Verschiebung (insbesondere die Richtung) des zugrundeliegenden Spektrums keine Aussage gemacht werden.

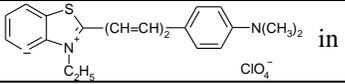
Styryl8 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Stim.Em.}}(t)$		MET	DCM	DMA
„schnelle“Komponente: τ_1 [ps]		0.3	0.3	0.3
Amplitude [nm]		40	26	26
„langsame“Komponente: τ_2 [ps]		4.3	1.2	2.2
Amplitude [nm]		20	14	21
Polarität relativ zu Wasser		0.6	0.3	0.25
Viskosität relativ zu Methanol		1	0.81	2.3

Tabelle 6: Gegenüberstellung der schnellen Komponenten des dynamischen Stokes-Shift von Styryl8 in verschiedenen Lösungsmitteln.

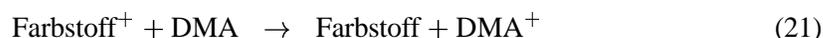
173), so daß die langsame τ_2 -Zeit auch hier wieder einer Solvation zugeschrieben werden kann.

Auch wenn sich das Verhalten von Styryl7 und Styryl8 qualitativ gleicht, so ist die Energetik deutlich verschieden (Gemäß der Rechnungen ist z.B. das Grundzustandsdipolmoment im Styryl7 etwa doppelt so hoch wie im Styryl8 (siehe Seite 68)): Neben den stark unterschiedlichen Zeitkonstanten für die intramolekulare Relaxation ist im Langzeitverhalten das vorzeitige Verschwinden der stimulierten Emission (wie im Falle von Styryl7/ACN) hier in Methanol nicht zu beobachten. Der Unterschied in der Lage der Energieniveaus macht sich bei den Messungen im Lösungsmittel DMA noch deutlicher bemerkbar (siehe später, Kapitel 4.5).

Die Daten aus der Anisotropie (Abbildung 56) zeigen, daß das Styryl8 verglichen mit dem Styryl7 in Dichlormethan schneller rotiert (unten), was am Fehlen des starren dritten Ringes und dem damit kleineren „Volumen“ des Styryl8 liegt. Vergleicht man aber die Zeiten im polaren Lösungsmittel (Abb. 56, oben) so ergibt sich ein umgekehrtes Bild: Das kleinere Styryl8 rotiert in Methanol wesentlich langsamer als das größere Styryl7 im Acetonitril. Berücksichtigt man aber via Gleichung (20) den Unterschied der Viskositäten zwischen Acetonitril ($\eta = 0.36$ mPa s) und Methanol ($\eta = 0.55$ mPa s, Wasserstoffbrückenbildung!), so ist das Bild wieder konsistent.

4.5 Styryl7, Styryl8 im Fluoreszenz-löschenden Lösungsmittel DMA

Im Lösungsmittel DMA (vgl. Abbildungen 57 und 58(rechts)) ist die Fluoreszenz der beiden Moleküle stark vermindert. Dies kann auf eine Elektrontransferreaktion der Form

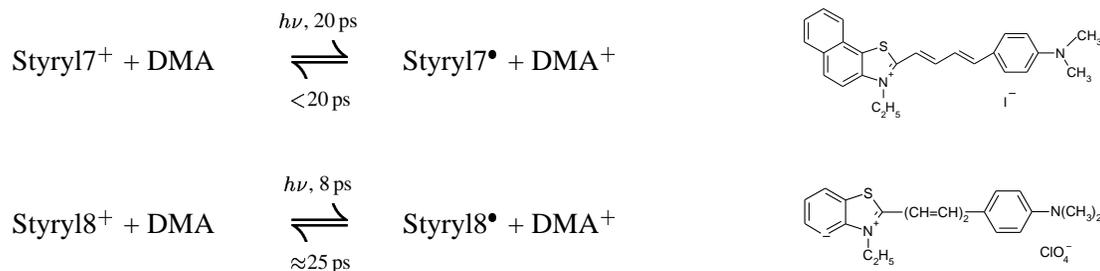


zurückgeführt werden. Diese Form von chemischer Reaktion ist Gegenstand der folgenden Kapitel 5 sowie 6 und daher soll hier nur ein kurzer Vergleich zwischen den beiden untersuchten Molekülen angestellt werden:

Betrachtet man Abbildung 57, so fällt auf, daß im Styryl7 die stimulierte Emission mit einer Zeitkonstante von ≈ 20 ps ebenso schnell verschwindet, wie das Ausbleichen des Grundzustandes zurückgeht. Daraus läßt sich folgern, daß die Rückreaktion wesentlich schneller ablaufen muß als der Elektrontransfer¹⁷⁵. Beim Styryl8 hingegen läuft der Hintransfer etwa zwei- bis dreimal schneller als die Rückreaktion ab: Die stimulierte Emission verschwindet mit einer

¹⁷⁵ Aus der Meßzeit und der dabei auf die Proben eingefallenen Lichtmenge läßt sich abschätzen, daß die Moleküle > 50 solcher Zyklen erlauben, bevor eine chemische Zerstörung eintritt. Diese große Anzahl von Zyklen ist nur bei einer reversiblen Reaktion nach Gl. (21) denkbar.

Zeitkonstante von 8 ps während das Grundzustandsausbleichen mit 32 ps zurückgeht und die Absorption im Bereich des angeregten Zustandes sowie der Produkte mit 19 ps verschwindet (siehe Abbildung 58).



Wie Abbildung 59 zeigt, ist erwartungsgemäß sowohl bei Styryl7 als auch bei Styryl8 in DMA die „Zyklusdauer“ zu kurz, als daß eine nachweisbare Relaxation der Anisotropie erfolgen könnte. Entsprechend Gleichung (20) wäre die zu erwartende Rotationsrelaxationszeit entsprechend der hohen Viskosität von DMA im Bereich von 100 ps. Dieser steht eine Zeit von <50 ps für den gesamten Reaktionszyklus gegenüber.

Insgesamt zeigen die beiden Moleküle also auch im Lösungsmittel DMA trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Weiterführende Messungen zusammen mit chemischen Untersuchungen, wie z.B. Zyklovoltametrie zur Bestimmung der Oxidationspotentiale der Farbstoffe, könnten dazu dienen, die Moleküle besser zu verstehen und eine Anwendung des Marcus-Sumi-Modells [131] zu ermöglichen.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zeit- und spektralaufgelöste Messungen des dynamischen Stokes-Shift an den Laserfarbstoffen Styryl7 und Styryl8 präsentiert. Die Datensätze wurden dabei in ihre spektralen Komponenten sowie deren zeitliche Entwicklung zerlegt.

Im Falle des Styryl7 konnten auf diese Weise gezeigt werden, daß dieser Farbstoff **keine ultraschnelle Isomerisierung** im Zeitbereich <50 ps ausführt, sondern daß der große Stokes-Shift auf der 10 ps-Zeitskala seine Ursache zu etwa gleichen Teilen in intramolekularer Relaxation auf der 100 fs-Zeitskala und in Solvation auf der 1.5 ps-Zeitskala hat. Die Ergebnisse stehen dabei im Einklang mit Literaturwerten und der einfachen Stokes-Einstein-Debye-Theorie. Eine Isomerisierung auf einer längeren Zeitskala (≈ 100 ps) konnte jedoch weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, so daß hier Bedarf für weitere Untersuchungen in Form von temperaturabhängigen spektroskopischen Messungen sowie in Form von chemischen Untersuchungen besteht.

Ein zum Vergleich untersuchter strukturell ähnlicher Farbstoff – das Styryl8 – zeigt zwar qualitativ ein ähnliches Verhalten, jedoch scheinen die Potentialflächen in diesem Molekül anders zu liegen. Dies äußert sich in deutlich unterschiedlichen Zeitkonstanten insbesondere im Lösungsmittel DMA. Hier wäre eine Anpassung des Sumi-Marcus-Modells lehrreich und ein Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen.

Die beiden Laserfarbstoffe Styryl7 und Styryl8 sind interessante Moleküle wegen der Möglichkeit, mit ihnen einen Einblick in die Mechanismen der Solvation und des intramolekularen Kühlens zu erhalten.

5 Intermolekularer Elektrontransfer

Mit der zunehmenden Verbreitung der Farbstofffaser in den 70er und 80er Jahren wurde intensiv nach neuen geeigneten Laserfarbstoffen gesucht. Simultan dazu wurde der Frage nachgegangen, warum Farbstoffe wie z.B. Rhodamin B, von denen in Ethanol eine sehr hohe Quantenausbeute erwartet wird, bei höheren Temperaturen eine verringerte und noch dazu von der Viskosität des Lösungsmittels abhängige Quantenausbeute aufweisen [150]. In der Tat zeigt sich dieses Phänomen bei Farbstoffen wie den Rhodaminen, die über flexible Ethyl-Gruppen verfügen [151], oder bei einigen der im folgenden präsentierten Xanthen¹⁷⁶-Farbstoffen, bei denen bewegliche Methyl-Gruppen [145, 149] vorliegen, deutlich ausgeprägter als bei Farbstoffen ohne solche Gruppen. Die arrheniusartige Temperaturabhängigkeit¹⁷⁷ und die gute Korrelation mit der Lösungsmittelviskosität legte einen Rotationsprozeß der Seitengruppen als Ursache für dieses Quenching (Löschen der Fluoreszenz) nahe:

Wie eigene Rechnungen am DMA (vgl. Anhang 248, Seite 149) zeigen [153] oder wie in der Literatur am DMABN (Dimethylaminobenzonitril, [130]) und ähnlichen Molekülen [154] demonstriert wurde, nehmen die Dimethylgruppen sowohl im Vakuum als auch in Lösungsmitteln eine planare Geometrie ein. Es ist eine erhebliche Energie nötig ($\gg k_B T$), um die Dimethylgruppe durch eine Rotation um die $C = N$ -Bindung aus dieser Gleichgewichtslage auszulenken. Dies gilt im Vakuum sowohl für den Grundzustand als auch den ersten elektronisch angeregten Zustand [130]. Nimmt man jedoch noch ein polares Lösungsmittel hinzu, so ändert sich das Bild: Nach optischer Anregung des Moleküles erhöht sich die Elektronendichte an den Methylgruppen, wodurch diese eine negative Partialladung erhalten. Durch Wechselwirkung mit dem Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle wird nun eine Drehung der Dimethylgruppe um die $C = N$ -Doppelbindung begünstigt. Das Molekül verliert die planare Geometrie, wodurch das π -Orbital des Moleküles, das sich im planaren Grundzustand bis in die Dimethylgruppe erstreckte, gestört wird (vgl. z.B. das HOMO-Orbital im DMA, Tabelle 2 auf Seite 59, unten links oder [130, 154]). Im Falle eines fluoreszierenden Farbstoffes, wie z.B. des DMABN, äußert sich dies im Auftreten dualer Fluoreszenz¹⁷⁸ sowie in einer Reduktion der Quantenausbeute.

Ein solcher ladungsverschobener und verdrillter Zustand wird häufig als **Twisted Intramolecular Charge Transfer**-Zustand oder kurz **TICT**-Zustand bezeichnet¹⁷⁹. Um einen Einblick zu erhalten, welche Rolle solche drehbaren funktionellen Gruppen bei anderen Molekülen und hier insbesondere beim intermolekularen Elektrontransfer spielen, werden im folgenden zwei sehr ähnliche Xanthen-Farbstoffe verglichen. Dabei verfügt nur einer über flexible Methylgruppen, während sich beim anderen stattdessen eine starre Ringstruktur findet. Eine wichtige Fragestellung, die im folgenden untersucht werden soll, ist, inwieweit eine Elektrontransferreaktion von

¹⁷⁶ Derartige Farbstoffe werden nach den Atomen im Zentrum des Ringsystems und den sich eventuell daran befindlichen weiteren Gruppen klassifiziert [152]: Die Xanthe wie z.B. das DMAO (\rightarrow Abb. 60) zeichnen sich durch den Sauerstoff im Zentrum des Ringsystems auf der Seite der funktionellen Gruppen aus. Eine andere Klasse z.B. sind Azinfarbstoffe: Bei diesen ist das den funktionellen Gruppen gegenüberliegende zentrale Atom ein Stickstoff, und die Unterarten unterscheiden sich nach dem zentralen Atom auf der Seite der Seitengruppen: Dem DMAO als Xanthenfarbstoff entspricht also in den Azinfarbstoffen die Untergruppe der Oxazine. Ein spezielles Oxazin, das Nilblau, ist Gegenstand in Kap. 6.

¹⁷⁷ Auftragung des Logarithmus der Rate gegen die inverse Temperatur (Arrhenius-Plot) ergibt eine Gerade, da für einen temperaturgetriebenen Prozeß gilt $k \propto \exp(\frac{c}{k_B T})$.

¹⁷⁸ Neben der gewohnten Fluoreszenz zeigt sich eine **zweite** Fluoreszenzbande, die durch die Rotation und die damit verbundene Energieabsenkung deutlich zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist [155].

¹⁷⁹ Dieser Zustand wurde in den 70er Jahren erstmals vorgeschlagen [155].

den Seitengruppen beeinflusst wird:

Bei den Farbstoffen wurden zwei Vertreter ausgewählt von denen aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum gut untersuchten Farbstoff Oxazin1 zu erwarten ist, daß sie einen sehr schnellen Elektrontransfer auf der 200 fs-Zeitskala zeigen. Für beide Farbstoffe sollte daher beim Elektrontransfer die Hinreaktion, also



wegen ihrer gegenüber einer Rotation der funktionellen Gruppen sehr hohen Geschwindigkeit ähnliche Eigenschaften aufweisen. Für die langsamere Rückreaktion



ist jedoch das Verhalten offen. Die zentrale Frage hierbei ist, ob auch nach der Elektrontransferreaktion noch eine Rotation der Seitengruppen stattfindet, und ob eine derartige Rotation die Geschwindigkeit der Rückreaktion beeinflusst.

In Anlehnung an das im Institut bereits früher in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchte Oxazin1 [156, 157, 158, 97, 101], bei dem ein Elektrontransfer vom Lösungsmittel DMA auf der 100 fs-Zeitskala abläuft, wurden für die Untersuchungen zwei dem Oxazin1 ähnliche Xanthen-Farbstoffe ausgewählt. Dabei werden nun wie im vorherigen Kapitel nach einer kurzen Vorstellung der Moleküle und deren Dauerstricheigenschaften die Ergebnisse aus den Kurzzeitmessungen präsentiert und diskutiert.

5.1 Die Elektrontransfersysteme DMAO und JULO

5.1.1 Aufbau, Eigenschaften

Von dem in mehreren Arbeitsgruppen untersuchten Oxazin1 [159, 160, 161, 156, 158, 162] unterscheidet sich das in Abbildung 60 links gezeigte DMAO nur durch einen Austausch des zentralen Stickstoffes gegen einen Kohlenstoff und durch die kürzeren Seitengruppen (Auf jeder Seite befinden sich zwei Methylgruppen statt zweier Ethylgruppen am Stickstoff). Der Name DMAO erklärt sich aus der Tatsache, daß das Molekül im wesentlichen aus zwei DMA-Molekülen besteht, die über einen Sauerstoff (O) und einen Kohlenstoff verbunden sind¹⁸⁰. Im Anhang A, Seite 148, findet sich eine detaillierte Gegenüberstellung der Eigenschaften der Moleküle DMAO und Oxazin1.

Das Molekül JULO ist im zentralen Bereich, der durch sein π -Elektronensystem die optischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt, vollkommen analog zum DMAO. Lediglich die beim DMAO flexiblen Dimethylgruppen $(CH_3)_2N-$ sind im JULO nicht vorhanden, sondern durch fest verbrückte Ringe ersetzt. Betrachtet man die oben angegebenen temperaturabhängigen Fluoreszenzlebensdauern [149], so zeigt sich beim DMAO die eingangs erwähnte temperaturabhängige Reduktion der Lebensdauer der Fluoreszenz und damit der Quantenausbeute, die beim JULO ausbleibt.

¹⁸⁰ Es wurden in der Vergangenheit eine Serie weiterer Xanthenfarbstoffe sowie ähnlicher Moleküle synthetisiert: DMAON, DNASN, u.s.w. [149]

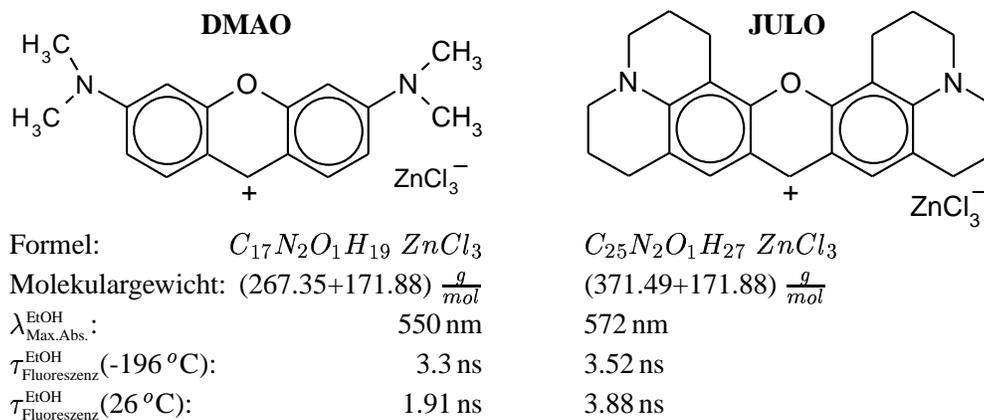


Abbildung 60: Strukturformeln der Xanthen-Farbstoffe DMAO und JULO. Angegeben sind auch Molekulargewicht, die Wellenlänge maximaler Absorption und die temperaturabhängigen Fluoreszenzlebensdauern in Ethanol [149].

5.1.2 DFT-Rechnungen

Die Geometrie beider Moleküle wurde wieder mit Dichtefunktionalrechnungen [114] im Vakuum ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt (vgl. Kap. 3.2, Seite 58).

Auffallend ist, daß das JULO zwar im zentralen Bereich wie das DMAO planar ist, an den verbrückten funktionellen Gruppen jedoch eine durch die CH_2 -Gruppen verursachte, dem Cyclohexan ähnliche Sesselform [113] aufweist. Gemäß dem Energieunterschied zwischen HOMO- und LUMO-Orbital sowie der unabhängigen semi-empirischen ZINDO-Rechnung sollte das DMAO etwas kurzwelliger absorbieren als das JULO, was sich auch experimentell bestätigt.

5.2 cw-Charakterisierung der Systeme

Abbildungen 61 und 62 zeigen die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DMAO und JULO. In Methanol (grün) zeigen beide Farbstoffe einen relativ kleinen Stokes-Shift von etwa 30 nm sowie eine ausgeprägte Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Im DMA (rot) ist die Fluoreszenz in beiden Fällen als Ergebnis der Elektrontransferreaktion sehr stark gelöscht. Der Stokes-Shift ist in DMA etwas größer. Außerdem zeigt die Fluoreszenz in DMA eine kurzwellige Komponente, die durch Emission aus dem nichtrelaxierten S_1 -Zustand entsteht. Wegen der schnellen Entvölkerung des S_1 -Zustandes durch den Elektrontransfer kommt dieser Emission im Lösungsmittel DMA eine viel größere relative Bedeutung zu als im Methanol.

Die gezeigten Fluoreszenzspektren in DMA sind die Rohdaten der Resonanzramanmessungen: Bei der im Falle des DMAO stärker vorhandenen überlagerten Linienstruktur handelt es sich größtenteils um die Ramanlinien des Lösungsmittels DMA¹⁸¹. Der Unterschied in der Höhe der überlagerten Ramanlinien des DMA zeigt bereits qualitativ, daß die Fluoreszenz im Falle des DMAO stärker gelöscht ist als beim JULO, was wiederum einen schnelleren Elektrontransfer im DMAO vermuten läßt. Eine quantitative Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten

¹⁸¹ Die Anregung erfolgte in beiden Fällen mit dem Argonionenlaser bei 514.5 nm. Die Konzentration der DMAO-Probe war etwa einen Faktor zwei größer als die der JULO-Probe. Das im Ramanaufbau verwendete schmalbandige Notchfilter (→ Kap. 3.1, Seite 55) erzeugt die „Kerbe“ in den Fluoreszenzspektren bei 514 nm.

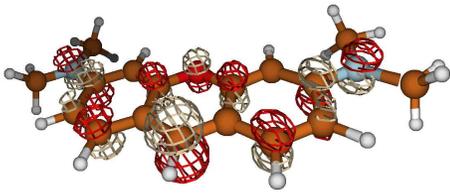
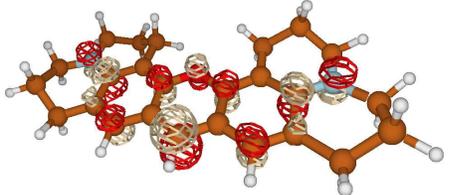
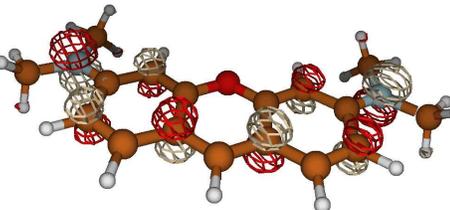
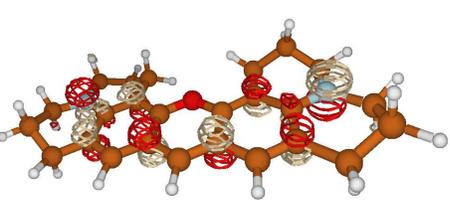
	DMAO	JULO
L U M O	 -0.21884Hartrees	 -0.21163Hartrees
H O M O	 -0.28091Hartrees	 -0.25870Hartrees
	142 Elektronen, $\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.06207 \text{ Hartrees}$ $= 1.69 \text{ eV (694 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 0.63 \text{ Debye}$ <hr/> $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 465 \text{ nm}$	198 Elektronen, $\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.0588 \text{ Hartrees}$ $= 1.60 \text{ eV (732 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 0.516 \text{ Debye}$ <hr/> $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 487 \text{ nm}$

Tabelle 7: Ergebnisse der DFT-Rechnungen zu DMAO (links) und JULO (rechts). Gezeigt sind jeweils HOMO- und LUMO-Orbitale, die bestimmten Werte für das Dipolmoment, die Orbitalenergien und das Absorptionsmaximum (letzteres aus den DFT-Rechnungen sowie einer semi-empirischen ZINDO-Rechnung (unten), siehe Kapitel 3.2, Seite 58ff).

in Form einer unabhängigen Messung der Fluoreszenz ergab relative Quantenausbeuten von $1.4 \cdot 10^{-5}$ bzw. $3.7 \cdot 10^{-4}$ für DMAO bzw. JULO in DMA [114]. Wegen der prinzipiellen Schwierigkeiten bei der Messung derartig kleiner Quantenausbeuten¹⁸² sind diese Werte jedoch nur als Abschätzung zu betrachten. Tabelle 8 faßt die spektralen Eigenschaften der Moleküle zusammen.

Ferner wurden die Resonanzramanspektren der Moleküle in DMA unter Anregung mit der 514.5 nm-Linie eines Argonionenlasers aufgenommen; Abbildung 63 zeigt das Ergebnis: Durch den, verglichen z.B. mit den Messungen am Oxazin [101], relativ starken Fluoreszenzuntergrund¹⁸³ konnten beim JULO neben den starken Linien des DMAs nur wenige farbstoffspezifische und beim DMAO gar nur eine einzige bei $1645 \frac{1}{\text{cm}}$ als eindeutig zum DMAO gehörig

¹⁸² Die Bestimmung der Quantenausbeuten wird sowohl durch rein apparative (Geometrie, Reabsorption, Streuung [127]) als auch durch prinzipielle Probleme (Fluoreszenzuntergrund durch Verunreinigungen, kleine Signale, Vergleichssubstanz [118]) erschwert. Zur quantitativen Bestimmung muß man sich z.B. kalorimetrischer [118, 163] oder photoakustischer Methoden [164] bedienen.

¹⁸³ Dieser limitiert die mögliche Integrationszeit in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera, und somit bringt auch eine Aufnahme vieler Spektren und deren Mittelung wegen der Pixel-zu-Pixel-Variation der Empfindlichkeit des CCD-Arrays kein besseres Ergebnis.

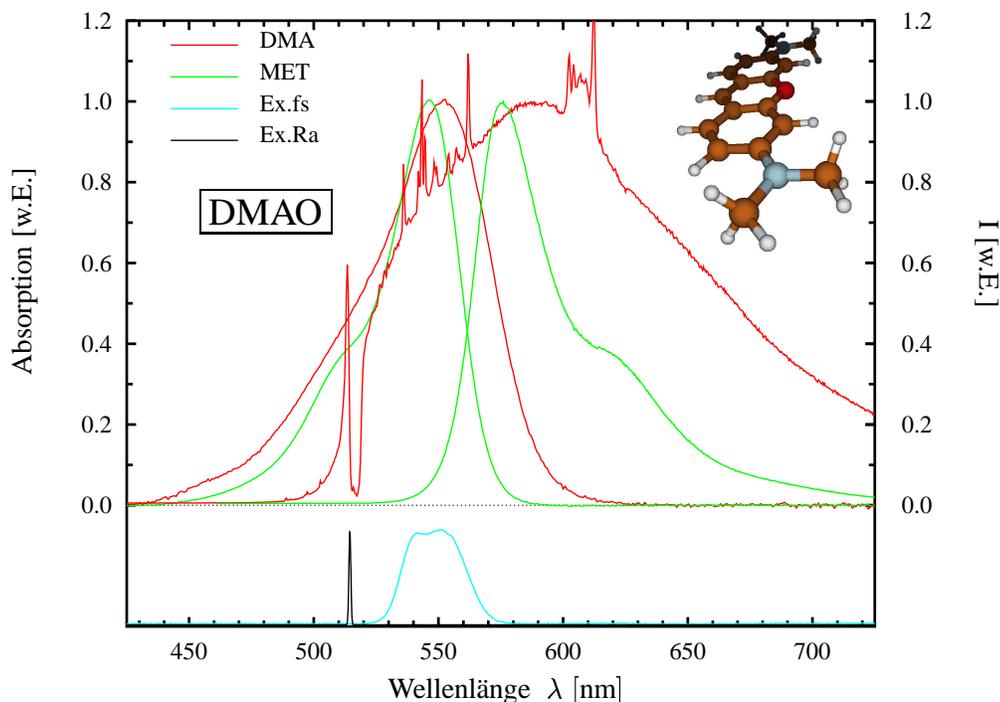


Abbildung 61: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DMAO als nichtreaktives System in Methanol (MET, grün) sowie reaktiv in N,N-Dimethylanilin (DMA, rot). Unten ist das Anregungsspektrum bei den fs-Experimenten (Cyan) sowie den Resonanzramanmessungen (schwarz) aufgetragen. Bei der dem Emissionsspektrum in DMA überlagerten Linienstruktur handelt es sich um die Ramanlinien des DMA (siehe später, Abbildung 63, Seite 97).

		DMA	Methanol
DMAO	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Max}}$ [nm]	552.0	545.6
	$\lambda_{\text{Fluo}}^{\text{Max}}$ [nm]	591.5	576.0
	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ [nm]	39.5	30.4
	Asymmetrie [w.E.]	-0.38	-0.35
JULO	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Max}}$ [nm]	579.2	571.9
	$\lambda_{\text{Fluo}}^{\text{Max}}$ [nm]	614.4	599.1
	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ [nm]	35.2	27.2
	Asymmetrie [w.E.]	-0.35	-0.35

Tabelle 8: Zusammenfassung der aus den Dauerstrichspektren gewonnenen Daten für DMAO (oben) und JULO (unten).

$$Q_{\text{Fluo.,Rel.}}^{\text{DMAO/DMA}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$$

$$Q_{\text{Fluo.,Rel.}}^{\text{JULO/DMA}} = 3.7 \cdot 10^{-4}$$

bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, daß im Falle des DMAO aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von DMAO und DMA sogar zu erwarten ist, daß ein Großteil der Linien identisch ist oder zumindest nahe beieinander liegt (vgl. Rechnungen in [114]). Eine Zusammenfassung der identifizierten Linien findet sich im Anhang F, Seite 163.

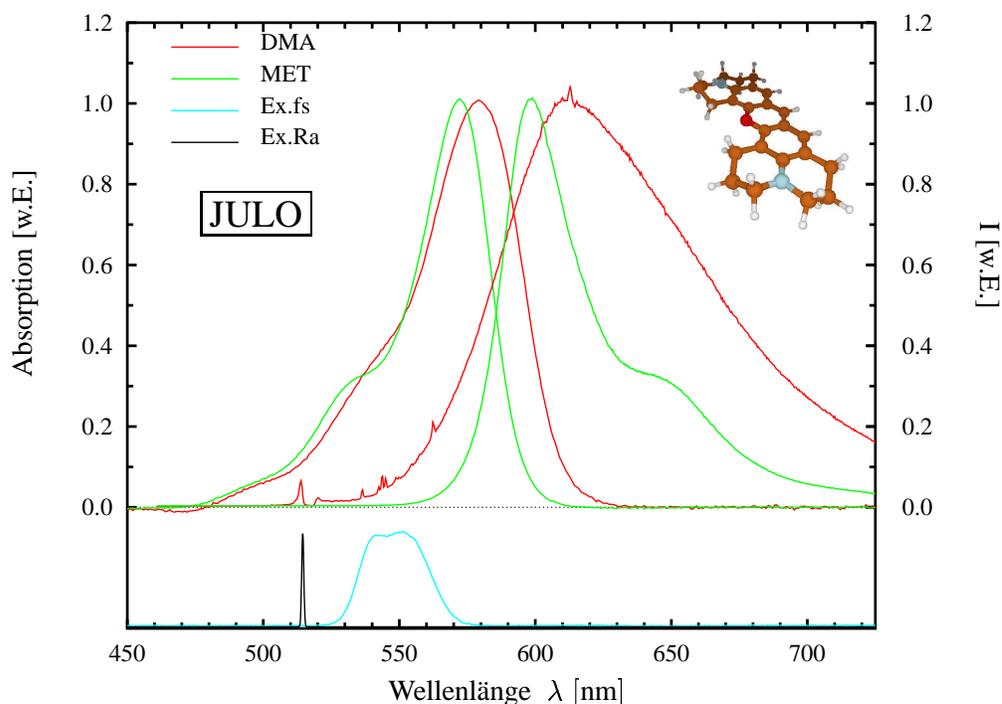


Abbildung 62: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von JULO im nichtreaktiven Methanol (MET, grün) sowie im reaktiven DMA (rot). Unten ist das Anregungsspektrum bei den Femtosekundenexperimenten (cyan) sowie den Resonanzramanmessungen (schwarz) aufgetragen.

5.3 Kurzzeitmessungen an reaktiven/nichtreaktiven Systemen

Im folgenden wird nun näher auf die Femtosekundenmessungen am DMAO und JULO und deren Auswertung eingegangen. Zusätzlich zum reaktiven System Farbstoff/DMA wurde jeweils noch das nichtreaktive System Farbstoff/Methanol unter identischen Bedingungen vermessen. Bei den Messungen in Methanol kamen die in Abbildung 60 gezeigten Salze der Farbstoffe mit dem polaren Anion zum Einsatz. Bei den Messungen in DMA hingegen wurden wie im vorherigen Kapitel die entsprechenden HFB-Varianten¹⁸⁴ benutzt.

Bei den Messungen wurden die Moleküle jeweils in zwei unabhängigen Schritten untersucht: im spektralen Bereich der stimulierten Emission um 600 nm sowie im Bereich der Absorption des elektronisch angeregten Zustandes S_1 , der sein Absorptionsmaximum bei ca. 450 nm hat. Dabei kann eine spektrale Überlagerung durch eines der Reaktionsprodukte, also des DMA^+ oder des neutralen Farbstoffes, nicht ausgeschlossen werden. Wie im vorherigen Kapitel wurde jeweils unter senkrechter und paralleler Polarisation gemessen, so daß sowohl die Dynamik der Anisotropie untersucht werden kann als auch die Messungen auf den magischen Winkel umgerechnet werden können. Einzige Ausnahme bilden die Messungen im reaktiven Fall im Bereich der stimulierten Emission (Abbildung 66, obere Diagramme): Hier liegt nur eine parallele Messung vor, da die Instabilität der Moleküle keine senkrecht polarisierte Messung mehr

¹⁸⁴ Die Moleküle DMAO und JULO wurden zunächst dankenswerterweise von Prof. Rettig zur Verfügung gestellt. Jedoch war die Menge auf wenige mg beschränkt, so daß ein Anionenaustausch nicht in Frage kam. Prof. Drexhage lieferte dann die HFB-Varianten, siehe Anhang I, Seite 177.

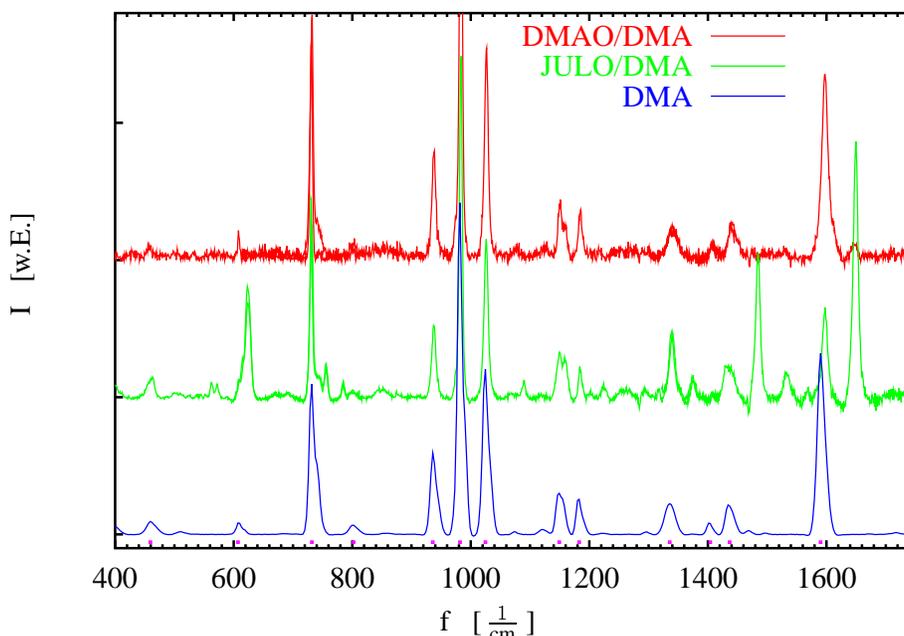


Abbildung 63: Resonanzramanspektren von DMA (blau, Maxima markiert durch magentafarbene Punkte), DMAO in DMA (rot) sowie JULO in DMA (grün). Die Anregung erfolgte in beiden Fällen mit einem Argonionenlaser bei 514.5 nm. Für Tabellen mit den Wellenzahlen der identifizierten Linien siehe Anhang F, Seite 163.

zuließ. Der Gesamteffekt in $\frac{\Delta I}{I}$ lag in diesen Messungen wegen der geringen Löslichkeit selbst der HFB-Farbstoffe von Anfang an nur im Bereich von etwa 2 %. Nach 4 h Meßzeit war durch ein Zerfallen der Farbstoffmoleküle das Signal bereits auf $\frac{1}{3}$ des Startwertes abgefallen.

Die nichtreaktiven Systeme DMAO/MetOH, JULO/MetOH:

Abbildung 64 zeigt die Kurzzeitmessungen für die nichtreaktiven Systeme JULO/Methanol und DMAO/Methanol. Aufgrund des Meßplatzkonzeptes (siehe Kapitel 2.7, Seite 44) ist die maximale Verzögerungszeit für den Probeimpuls auf etwa 1.5 ns begrenzt. Deshalb kann das Signal nicht bis zu einem Zeitpunkt aufgezeichnet werden, an dem es vollständig abgeklungen ist. Um auszuschließen, daß eine fehlerhafte Justierung der Verzögerungsstrecke und ein sich damit eventuell mit der Verzögerungszeit ändernder Überlapp das Signal beeinflusst, wurde dies bei Messungen, die einen so großen Zeitbereich abdecken, stets unabhängig überprüft¹⁸⁵.

Beide Moleküle zeigen auf der betrachteten Zeitskala bis 1 ns abgesehen von einer Variation der Gesamtamplitude keine Veränderung der transienten Spektren, wie dies bei den Styrylen aus dem letzten Kapitel mit ihrem großen dynamischen Stokes-Shift der Fall ist. Daher wurde bei der Auswertung wie folgt vorgegangen: An die Daten aus den spektral aufgelösten Kurzzeitmessungen wurde bei einer Verzögerungszeit von 500 fs je ein Modellspektrum angepaßt (siehe obere Insets in Abb. 64). Dieses Spektrum wurde dann an die transienten Spektren für andere Verzögerungszeiten nur unter Veränderung seiner Amplitude angepaßt. Diese Ampli-

¹⁸⁵ Ein Scan über den gesamten Verfahrensweg mit abgedecktem Anregungsstrahl zeigt schnell etwaige Veränderungen in $\frac{\Delta I}{I}$. Diese Messungen sind die einzigen in dieser Arbeit präsentierten, die den maximalen Zeitbereich ausnutzen. Störende Effekte durch Drehung der Polarisation (siehe Fußnote 188, Seite 99.) sind eine davon unabhängige Problemquelle.

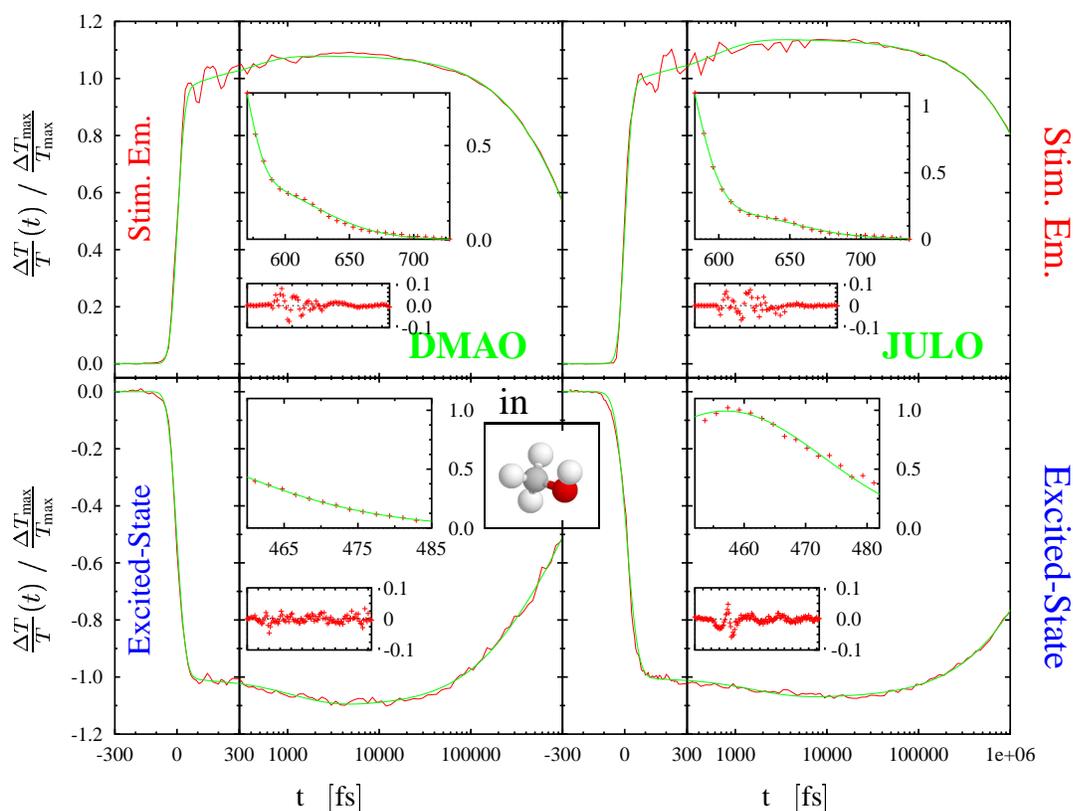
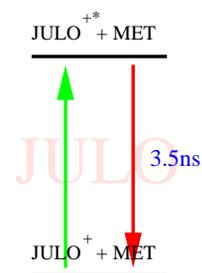
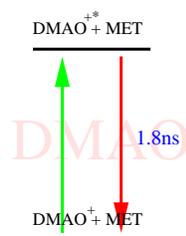


Abbildung 64: DMAO (links) und JULO (rechts) als nichtreaktives System in Methanol gelöst. Die oberen kleinen Graphen zeigen jeweils die angenommenen Spektren der Überlagerung von Grundzustandsausbleichen und stimulierter Emission bzw. des angeregten Zustandes und der Produkte. In den unteren Insets ist jeweils die Abweichung der eingezeichneten Fitfunktionen von den Amplituden der gefitteten Spektren gegen die Nummer des Meßpunktes aufgetragen. Die Zeitkonstanten der angepaßten Modellfunktionen sind unten in den Tabellen angegeben.

DMAO	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Met, n}}^{\text{S.Em.}}$	$0.30 \text{ ps}^{\pm 30\%}$	$(0.4 \text{ ns})^{\pm >100\%}$	$1.8 \text{ ns}^{\pm 64\%}$
$\tau_{\text{Met, n}}^{\text{Ex.Abs.}}$	$1.2 \text{ ps}^{\pm 14\%}$	$212 \text{ ps}^{\pm 23\%}$	$1.7 \text{ ns}^{\pm 10\%}$



JULO	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{\text{Met, n}}^{\text{S.Em.}}$	$0.50 \text{ ps}^{\pm 20\%}$	$(66 \text{ ps})^{\pm >100\%}$	$3.0 \text{ ns}^{\pm 8\%}$
$\tau_{\text{Met, n}}^{\text{Ex.Abs.}}$	$1.6 \text{ ps}^{\pm 13\%}$	$(300 \text{ ps})^{\pm >80\%}$	$3.5 \text{ ns}^{\pm 17\%}$

tude stellt nach Normierung bei $t = 0$ das in Abbildung 64 aufgetragene Meßsignal dar. Daß dieses Verfahren eine geeignete Näherung darstellt, zeigt sich darin, daß auch für Zeiten kleiner 100 fs, wenn ein dynamischer Stokes-Shift am größten sein sollte, noch eine gute Übereinstimmung zwischen Modellspektrum und Meßdaten besteht.

Die grünen Kurven in Abbildung 64 stellen eine multiexponentielle Modellfunktion entsprechend einem Ratenmodell für die Dynamik dar, deren Parameter zusammen mit einem Modell im unteren Teil von Abbildung 64 aufgelistet sind. Zusätzlich zeigen die unteren Insets jeweils die Abweichung der Amplitude der gefitteten Spektren von dieser Modellfunktion.

Die Spektren der stimulierten Emission entsprechen im wesentlichen denen der Fluoreszenz¹⁸⁶, und die Spektren der angeregten Zustände ließen sich durch Gaußkurven mit Maxima bei 429 nm für DMAO und 457 nm für das JULO beschreiben. Was die Dynamik anbelangt, so ergibt sich auf der langen Zeitskala eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von Rettig et. al. in [149] angegebenen Fluoreszenzlebensdauern der Moleküle: Die Fluoreszenzlebensdauer ist beim DMAO gegenüber dem JULO fast einen Faktor zwei kleiner.

In beiden Fällen ist eine leichte ($< 10\%$) Zunahme der stimulierten Emission bzw. der Excited-State-Absorption auf der 1 ps-Zeitskala zu beobachten. Die Ursache hierfür mag eine Solvation im polaren Methanol (daher relativ langsam [107]) zusammen mit einem Kühlen [129] sein (vgl. Kap. 4).

Dynamik der Anisotropie:

In Abbildung 65 sind die Dynamiken der Anisotropie aufgetragen: Zunächst zeigt sich zwischen den Messungen im Emissionsbereich (oben) und im Bereich der Absorption des angeregten Zustandes (unten) eine gute Übereinstimmung und in allen Fällen ist die Anfangsanisotropie größer als 0.33. Dies spricht für eine hohe Parallelität der Übergangsdipolmomente für die Absorption und die stimulierte Emission (siehe Kap. 4 oder [134]). Die Hauptkomponente der Dynamik, die in allen Fällen $> 90\%$ der Gesamtamplitude beinhaltet, ist beim DMAO mit etwa 37 ps deutlich schneller als beim JULO mit 51 ps. Dies hat seine Ursache in der starren Verbrückung der Seitengruppen beim JULO gegenüber den „freien“ Dimethylgruppen beim DMAO. Für das JULO ist daher im Rahmen der Stokes-Einstein-Debye-Theorie ein größeres Rotorvolumen anzunehmen (siehe Kapitel 4, Seite 87, Gl. (20) oder [134]). Dies führt zu dem verlangsamten Abfall der Anisotropie und belegt indirekt, daß die funktionellen Gruppen beim DMAO in der Tat sehr beweglich sind¹⁸⁷.

Die schwache ($< 10\%$) 230 ps-Komponente bei DMAO im blauen Spektralbereich ist mit einem relativ großen Fehler in der Zeitkonstante behaftet und ist wahrscheinlich auf ein experimentelles Problem zurückzuführen¹⁸⁸. Rotationszeitkonstanten im Bereich von 40 ps sind für derartige Moleküle in Methanol übliche Werte (Methanol ist polar und bildet Wasserstoffbrücken, Viskosität $\eta=0.55$ mPa s, siehe Anhang 255, Seite 157 oder [134]).

¹⁸⁶ Im Gegensatz zu den Styrylfarbstoffen aus Kapitel 4 (großer Stokes-Shift, breite Spektren) wirkt sich hier die Korrektur aufgrund der verschiedenen Einsteinkoeffizienten für spontane und stimulierte Emission (Anhang A, Seite 147) nicht aus (schmale Spektren, kleiner Stokes-Shift).

¹⁸⁷ Vergleiche auch z.B. die verschiedenen Geometrien beim Oxazin1, Anhang A, Seite 148.

¹⁸⁸ Beim Drehen der Polarisation (siehe Abbildung 37, Seite 45: *Pol2* und *LH* sind dicke Komponenten ≈ 6 mm bzw. ≈ 3 mm, die beim Ändern der Polarisation gedreht werden müssen) ist ein kleiner Parallelversatz des Pumpstrahles nicht auszuschließen. Eine damit herbeigeführte Abhängigkeit des Überlapps von der Delayposition zeigt sich natürlich am deutlichsten bei den Anisotropiekurven, in die die Differenz beider Messungen eingeht (siehe Fußnote 185, Seite 97).

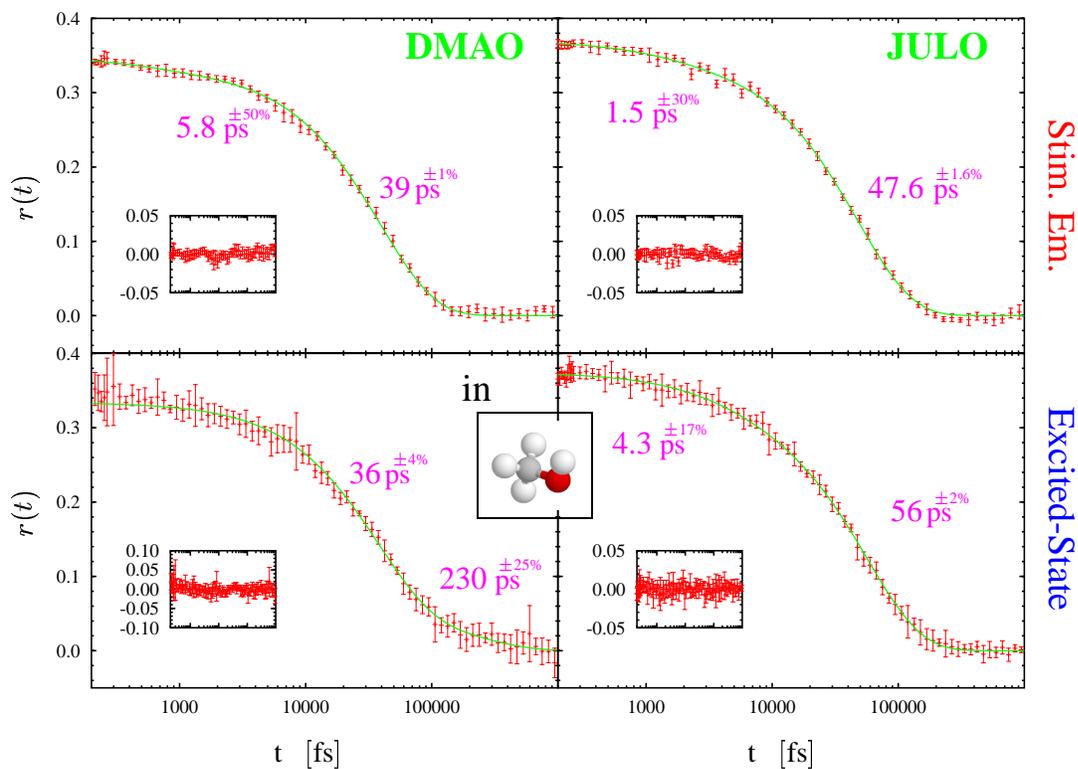


Abbildung 65: DMAO (links), JULO (rechts) in Methanol: Dynamik der Anisotropie im spektralen Bereich der stimulierten Emission (oben) und des angeregten Zustandes (unten). Zeitkonstanten sind jeweils an den Fitkurven vermerkt. Die Insets zeigen die Abweichung der Meßdaten von der Fitfunktion jeweils im gleichen Zeitbereich wie die großen Graphiken.

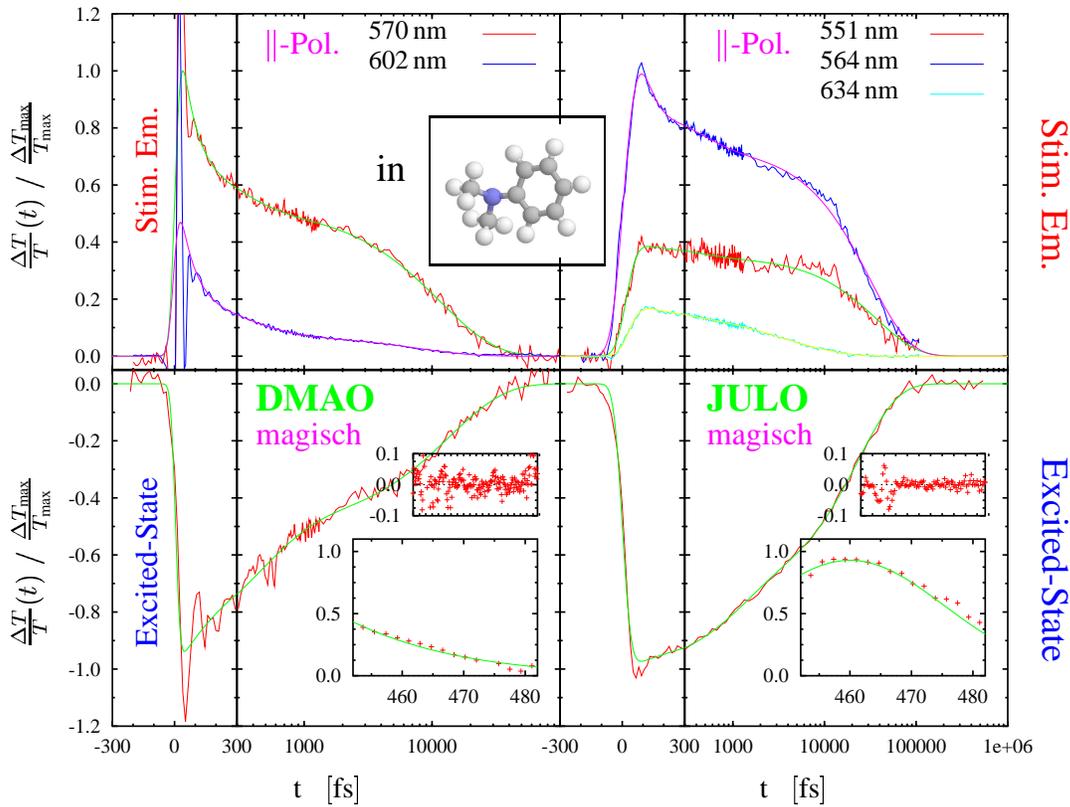
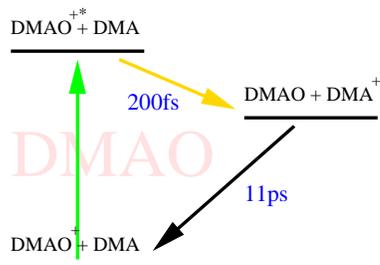
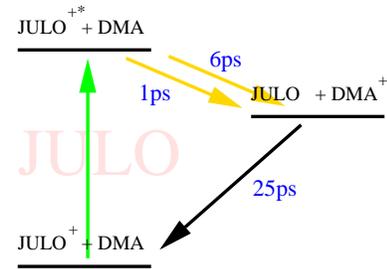


Abbildung 66: Reaktives System: DMAO (links) und JULO (rechts) jeweils in DMA. Oben für den spektralen Bereich der stimulierten Emission und des Grundzustandsausbleichens: parallel polarisierte Messung; unten im Bereich der Absorption des angeregten Zustandes und der Photoprodukte: Messung im magischen Winkel. Kleine Graphiken: Angenommenes Spektrum (unten) sowie Abweichung (oben) der eingezeichneten Fitfunktionen von den Amplituden der angepaßten Spektren (siehe Abbildung 64, Seite 98).

DMAO	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{DMA, n}^{S.Em.}$			
570 nm	$(60 \text{ fs })^{\pm 40\%}$	$220 \text{ fs }^{\pm 16\%}$	$11.6 \text{ ps }^{\pm 1.6\%}$
602 nm	$(67 \text{ fs })^{\pm 10\%}$	$317 \text{ fs }^{\pm 7\%}$	$7.7 \text{ ps }^{\pm 4\%}$
$\tau_{DMA, n}^{Ex.Abs.}$		$306 \text{ fs }^{\pm 4\%}$	$11 \text{ ps }^{\pm 3\%}$



JULO	τ_1	τ_2	τ_3
$\tau_{DMA, n}^{S.Em.}$			
551 nm		$0.34 \text{ ps }^{\pm 40\%}$	$37.7 \text{ ps }^{\pm 8\%}$
564 nm	$(40 \text{ fs })^{\pm 20\%}$	$0.40 \text{ ps }^{\pm 10\%}$	$31.5 \text{ ps }^{\pm 8\%}$
634 nm	$185 \text{ fs }^{\pm 20\%}$	$2.0 \text{ ps }^{\pm 20\%}$	$8.3 \text{ ps }^{\pm 20\%}$
$\tau_{DMA, n}^{Ex.Abs.}$		$1.0 \text{ ps }^{\pm 7\%}$	$23.2 \text{ ps }^{\pm 2\%}$

Der reaktive Fall: DMAO/DMA, JULO/DMA:

Betrachtet man nun die beiden Moleküle im Lösungsmittel DMA, so wird die Fluoreszenz, wie bei der Charakterisierung der Dauerstricheigenschaften der Systeme in Kap. 5.2 beschrieben, sehr stark verringert. Das macht sich in den zeitaufgelösten Messungen durch ein schnelles Abklingen der Signale auf der Pikosekundenzeitskala bemerkbar:

Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse der Kurzzeitmessungen für beide Moleküle in DMA. Im Unterschied zu den vorher präsentierten Messungen wurde im Bereich der **stimulierten Emission** (oben) nur parallel polarisiert gemessen, so daß in den gezeigten Messungen Einflüsse der Rotation der Moleküle enthalten sein können. Außerdem ist bei diesen Messungen durch den kleinen Stokes-Shift eine Überlappung von Grundzustandsausbleichen, stimulierter Emission und auch den Produktzuständen gegeben, wodurch ein Anpassen von einzelnen Spektren für die verschiedenen Signalbeiträge¹⁸⁹ nicht ohne weiteres möglich ist. Die in Abbildung 66 oben gezeigten Graphen sind daher auf das maximale Signal normierte Meßkurven bei verschiedenen Wellenlängen, wie sie direkt im Experiment aufgenommen wurden. Dabei ist jeweils eine Kurve aus dem kurzwelligen Bereich gezeigt (rot), die vornehmlich das Grundzustandsausbleichen beinhaltet, sowie weitere (blau/cyan) bei längeren Wellenlängen, in denen eine Mischung von Ausbleichen und stimulierter Emission beobachtet wird. Im spektralen Bereich der **Absorption des angeregten Zustandes und der Reaktionsprodukte** S_1 (Abb. 66, unten) wurde wie oben je ein gaußförmiges Spektrum zur Anpassung der transienten Spektren herangezogen (siehe Insets). Die spektrale Lage der Maxima war dabei mit 430 nm für das DMAO und 461 nm für das JULO sehr ähnlich wie im nichtreaktiven Fall.

Beim DMAO fallen die ausgeprägten oszillatorischen Signale direkt in der Nähe des zeitlichen Nullpunktes (± 50 fs) auf und eine Oszillation kleiner Amplitude, die auch zu späteren Zeiten noch sichtbar ist (oben, blau). Bei den großen Signalen am Zeitnullpunkt handelt es sich um kohärente Beiträge¹⁹⁰. Diese „kohärenten Artefakte“ werden später in Kapitel 6 wieder auftauchen, für die folgende Auswertung spielen sie jedoch keine Rolle¹⁹¹.

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung im kurzwelligen Spektralbereich, also der Absorption des elektronisch angeregten Zustandes S_1 sowie der Produkte (Abb. 66, unten), so verhalten sich beide Moleküle qualitativ sehr ähnlich: In beiden Fällen klingt die Absorption mit zwei Zeitkonstanten ab. Die kurze Zeit spiegelt dabei das Verschwinden des angeregten Zustandes S_1 wieder (siehe unten). Dieser Zustand wird durch den Elektrontransfer vom Lösungsmittel zum Farbstoff entsprechend Gleichung (22) entvölkert. Die längere Zeit ist der Rekombination – also dem Verschwinden des Produktes – gemäß Gl. (23) zuzuordnen.

¹⁸⁹ Bei den Styrylfarbstoffen im vorherigen Kapitel z.B. waren durch den großen dynamischen Stokes-Shift Grundzustandsausbleichen und stimulierte Emission spektral deutlich zu trennen. Im nichtreaktiven Fall (weiter oben) war die Trennung nicht nötig, da Grundzustandsausbleichen und stimulierte Emission im nichtreaktiven Fall simultan verschwinden.

¹⁹⁰ Diese werden durch die Wechselwirkung der Lichtfelder von Anregungs- und Abfrageimpuls mit der vom Anregungsimpuls in der Probe induzierten Polarisation hervorgerufen. Bereits die vereinfachende Annahme eines Zweizustandssystems für die Probe erklärt die antisymmetrische Form (d.h. antisymmetrisch bzgl. Zeit und Spektrum) der Signalbeiträge und das Phänomen, daß sogar vor dem eigentlichen Zeitnullpunkt bereits Oszillationen im Signal zu beobachten sind [141, 142].

¹⁹¹ Normalerweise erschweren die Artefakte lediglich eine genaue Bestimmung der zeitlichen Nullpunkte direkt aus den Meßkurven. Bei deren Einbeziehung in den Fit jedoch helfen sie die Genauigkeit sogar zu steigern [142].

Der Elektrontransfer findet also in beiden Molekülen auf der sub-ps-Zeitskala statt. Ein Vergleich beider Moleküle zeigt, daß das DMAO beim Elektrontransfer mehr als dreimal so schnell ist wie das JULO, während beim Rücktransfer nur ein Unterschied von einem Faktor zwei besteht (siehe später).

Im langwelligen Spektralbereich findet sich ein entsprechendes Verhalten: Bei Abfragewellenlängen, bei denen stimulierte Emission und Grundzustandsausbleichen überlagert sind (Abb. 66, oben, DMAO: rot, JULO: blau), erfolgt bei kurzen Zeiten ein schneller Signalabfall, dem Verschwinden der stimulierten Emission infolge des Elektrontransfers entsprechend. Der weitere Signalarückgang zu späteren Zeiten wird durch das Wiederkehren der Grundzustandsabsorption, also der Rückkehr der Moleküle in den Ausgangszustand verursacht.

Vergleicht man auch hier die Kurven für die beiden Moleküle und die in Abb. 66 unten angegebenen Zeitkonstanten, so ist auch hier das DMAO wieder um über einen Faktor zwei schneller als das JULO. Die Werte für die Zeitkonstanten stimmen beim DMAO gut mit den im kurzwelligen Spektralbereich erhaltenen überein. Beim JULO ist die Übereinstimmung insbesondere bei der Elektrontransferzeit τ_2 nicht so gut: Da dem Verschwinden der stimulierten Emission wie auch dem Verschwinden der excited-state-Absorption der gleiche physikalische Prozess zugrundeliegt, müssen die entsprechenden Zeitkonstanten gleich sein. Um das zu berücksichtigen, wurden an die Datensätze von kurzweiliger (Abb. 66, unten) und langweiliger Messung (Abb. 66, oben) simultan in einem „globalen Fit“ Modellfunktionen mit drei exponentiellen Zerfällen angepaßt¹⁹².

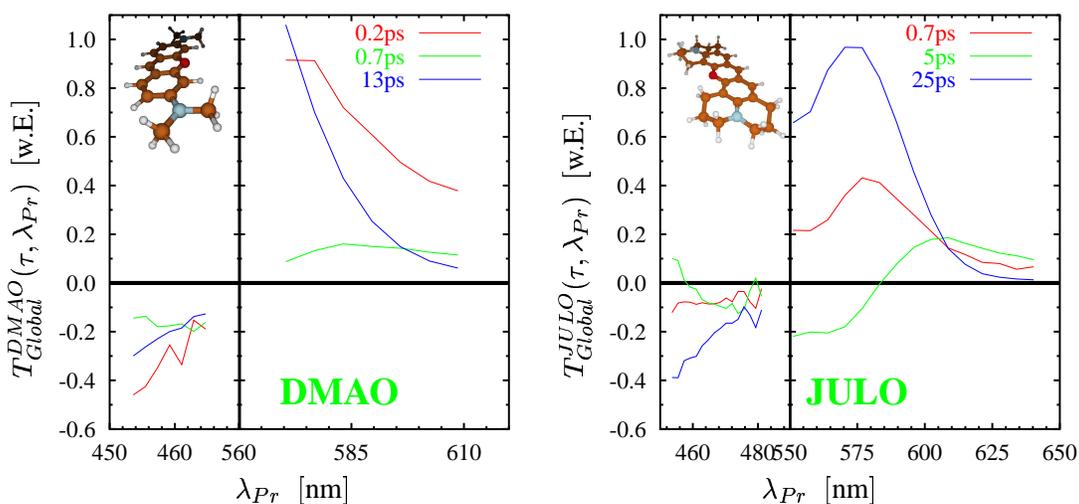


Abbildung 67: Globaler Fit am reaktiven System: Amplitudenspektrum der Transmissionsänderung mit jeweils drei Zeitkonstanten für DMAO (links, $T_{Global}^{DMAO}(\tau, \lambda_{Pr})$) und JULO (rechts, $T_{Global}^{JULO}(\tau, \lambda_{Pr})$). Die erhaltenen Zeitkonstanten sind in jedem Graphen rechts oben angegeben.

¹⁹² Hierbei kam Urmel5 zum Einsatz, ein am Institut von I. Hartl et. al. entwickeltes Programm. Das Besondere an dieser Software ist, daß nicht das gesamte Problem in Form eines nichtlinearen Fits gelöst wird, sondern daß nur die Ermittlung der Zeitkonstanten nichtlinear behandelt wird. Die Ermittlung der Amplitudenfaktoren ist ein lineares Problem und diese Trennung führt zu einem erheblich reduzierten Rechenaufwand und schnellerer Konvergenz verglichen mit anderen Ansätzen.

Abbildung 67 zeigt die dabei erhaltenen Zeitkonstanten sowie die zugehörigen Amplitudenspektren der Transmissionsänderung. Die Amplitudenspektren spiegeln in beiden Fällen in der langen >10 ps-Zeitkonstante (Abbildung 67, blaue Kurven) gut das Grundzustandsspektrum wieder (\rightarrow Grundzustandsausbleichen). Der kurzen sub-ps-Komponente (rot) kann eine gegenüber dem Grundzustandsspektrum leicht rotverschobene Signatur zugeordnet werden. Die spektrale Lage des Maximums deckt sich nicht mit den in 5.2 angegebenen Spektren (diese sind noch weiter im roten!). Ein derartiges Verhalten ist aber für eine stimulierte Emission aus dem noch nicht relaxierten S_1 -Zustand auch zu erwarten [129], da die Rotverschiebung durch das Kühlen in der kurzen Beobachtungszeit noch nicht abgeschlossen ist.

Die ermittelten Zeitkonstanten im DMAO liegen für ET und BET ähnlich wie die in den Einzelfits (Abb. 66) erhaltenen: Statt der beiden kurzen Zeiten in den Einzelfits wird den Amplitudenverhältnissen entsprechend eine mittlere Zeit ermittelt, die lange Komponente bleibt im wesentlichen unverändert. Eine zusätzliche Zeit (≈ 0.7 ps) ist im gesamten Beobachtungsbereich vorhanden (grün) und trägt außer im äußersten langwelligen Bereich nicht signifikant zum Signal bei. Diese Komponente mag entsprechend ihrer Signatur durch wenige Moleküle verursacht werden, bei denen der Elektrontransfer verlangsamt ist (z.B. durch die Lösungsumgebung [162]):

- Die zugehörige stimulierte Emission ist mit etwa $\frac{1}{10}$ der Amplitude verglichen mit der 0.2 ps-Komponente schwach (daher ist die Annahme, daß nur ein kleiner Teil der Moleküle hier beiträgt, gerechtfertigt).
- Mit 0.7 ps bleibt bereits mehr Zeit für eine Relaxation im S_1 -Zustand als bei der dominanten, kurzen Komponente. Daher ist das Amplitudenspektrum hin zu längeren Wellenlängen verschoben [129].
- Im kurzwelligen Detektionsbereich ist eine simultane Abnahme einer Absorption erkennbar, die der Excited-State-Absorption dieser Spezies zugeordnet werden kann.

Neben dieser Interpretation besteht auch die Möglichkeit, daß es sich bei der 0.7 ps-Komponente um Moleküle handelt, die durch eine irreversible photochemische Reaktion zerstört werden, wodurch die Instabilität der Probe erklärt werden kann. Für diese Interpretation spricht, daß in den Messungen dieses Kapitels auch für sehr große Zeiten noch ein kleiner „Sockel“ ($<5\%$ der Gesamtsignalamplitude) stehen bleibt, der – soweit das zu beurteilen ist¹⁹³ – die Form einer verschwundenen Grundzustandsabsorption trägt.

Während beim DMAO im globalen Fit die Zeitkonstanten der Einzelfits gut reproduziert wurden, findet beim JULO durch den globalen Fit eine „Mittelung“ der Zeitkonstanten bei verschiedenen Wellenlängen statt¹⁹⁴. Bei sehr guter Übereinstimmung des erhaltenen Fits mit den Meßdaten ergibt sich beim JULO eine ET-Zeit von 0.7 ps. Dies steht in Einklang mit den Einzelfits und ist im Vergleich zum DMAO wieder ein Faktor drei mehr. Die Zeit für die Rekombination ist mit 25 ps etwas mehr als doppelt so lang wie beim DMAO, und es existiert auch wie im DMAO eine dritte Komponente mit einer Zeitkonstante von 5 ps. Diese weist allerdings verglichen mit der 0.7 ps-Komponente im DMAO eine deutlich größere Amplitude auf. Außer-

¹⁹³ Wie die Darstellung der Amplituden in Abbildung 67 (links) zeigt, befindet sich schon die stimulierte Emission am Rand des Detektionsbereiches, so daß über die spektrale Signatur im Bereich der Grundzustandsabsorption nur eine begrenzte Aussagekraft besteht.

¹⁹⁴ Lagen die Zeitkonstanten z.B. für die schnelle ET-Komponente bei den Einzelfits je nach Beobachtungswellenlänge im Bereich von 0.34 ps bis 2 ps, so liefert der globale Fit eine mittlere Zeit von 0.7 ps (siehe Abbildungen 66 und 67). Diese Mittelung z.B. kommt durch die Eigenschaft des globalen Fits zustande, Komponenten aus einem Schieben des Spektrums gegenüber Einzelfits zu unterdrücken.

dem zeigt sich eine S-förmige spektrale Signatur, die aber keinem dynamischen Stokes-Shift zugeordnet werden kann (falsches Vorzeichen). Wie im DMAO mag ein (hier größerer) Teil der Moleküle die ET-Reaktion langsamer ausführen (rotverschobene stim. Em.) und auch die irreversible Photochemie bei der Zerstörung der Moleküle beitragen („dauerhaftes“ Ausbleichen im Bereich um 560 nm!).

Ist man wie im vorliegenden Fall an den Amplituden der Spektren interessiert, und sind zeitabhängige Verschiebungen der Spektren nicht so stark wie z.B. bei den Messungen in Kapitel 4, so ist der globale Fit wegen der höheren Stabilität und eben der „mittelnden“ Eigenschaften den Einzelfits vorzuziehen (siehe Fußnote 194).

Insgesamt können durch obige Zuordnung der Zeiten aus den globalen Anpassungen für den Elektrontransfer die in Abbildung 66 unten angegebenen Modelle aufgestellt werden. Hierbei wird die 0.7 ps-Zeit im DMAO ihrer kleinen Amplitude wegen vernachlässigt.

Im vorliegenden reaktiven Fall ist der Reaktionszyklus in beiden Molekülen abgeschlossen, deutlich bevor die Rotation (Zeitskala >40 ps, siehe Abb. 65) der Moleküle eine Rolle spielen kann. Selbst im langsameren JULO ist die Rückreaktion mit 25 ps schneller als die Rotationsrelaxation mit >40 ps¹⁹⁵. Aus diesem Grund ist für die reaktiven Systeme eine Auswertung der Anisotropie wenig sinnvoll, und der Vergleich von Messungen unter paralleler Polarisation (Abbildung 66, oben) mit „magischen“ Messungen (Abbildung 66, unten) ist zulässig.

Zum Abschluß bleiben noch die Oszillationen zu erwähnen, die beispielsweise beim reaktiven System DMAO/DMA der Meßkurve bei 602 nm überlagert sind (Abb. 66, links, oben, blau): Wie eine Fouriertransformation (\rightarrow Abb. 99, Anhang H, Seite 174; Methodik siehe später, Kap. 6.3.3) zeigt, handelt es sich dabei hauptsächlich um zwei Komponenten mit einer Frequenz von $750 \frac{1}{\text{cm}}$ bzw. $1000 \frac{1}{\text{cm}}$. Diese sind Molekülschwingungen zuzuordnen und stehen im Mittelpunkt des nächsten 6. Kapitels (siehe auch Resonanzramanspektren in Abbildung 63, Seite 97).

5.4 Diskussion, Zusammenfassung

Die Kurzzeitmessungen am nichtreaktiven System zeigten in sehr guter quantitativer Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur, daß die Fluoreszenzlebensdauer im DMAO [144] etwa einen Faktor zwei kleiner ist als im JULO [149].

Es konnten ferner die Rotationsrelaxationszeiten in Methanol bestimmt werden, wobei das JULO hier mit ≈ 50 ps wegen seiner starren Ringe im Vergleich zum DMAO mit seinen flexiblen funktionellen Gruppen erwartungsgemäß etwas langsamer ist.

Im reaktiven Fall konnten Modelle (Abbildungen 64 und 66 unten) für den Elektrontransfer aufgestellt und die Zeitkonstanten ermittelt werden. In diesen Messungen zeigte sich das JULO bei der Hinreaktion etwa einen Faktor drei langsamer, während die Rückreaktion nur einen Faktor zwei langsamer als beim DMAO erfolgt. Die erhaltenen Werte für die ET-Zeiten von 0.2 ps beim DMAO und 0.7 ps beim JULO decken sich unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten, die eine Bestimmung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute mit sich bringt, gut mit den ermittelten und in Tabelle 8 auf Seite 95 angegebenen Werten.

Wegen der kurzen Zeit für die Hinreaktion kann der Elektrontransfer im DMAO als nahezu aktivierungslos angesehen werden. Dies könnte durch eine Variation der Temperatur verifiziert werden [131]. Das DMA erlaubt aber wegen seines Schmelzpunktes von 2.5°C [165] keine signifikante Abkühlung. Die von Prof. Rettig [166] vorhergesagte deutliche Verlangsamung

¹⁹⁵ DMA ist wesentlich größer und hat eine wesentlich höhere Viskosität als Methanol (vgl. Anhang C, Seite 158). Daher ist die Rotationsrelaxationszeit der Moleküle im DMA trotz der im DMA fehlenden Wasserstoffbrücken länger als im Methanol [134].

der Rückreaktion im DMAO durch eine Rotation der Dimethylgruppen im angeregten und ladungsgetrennten Zustand konnte nicht beobachtet werden. Dagegen ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung mit den Arbeiten von Yoshihara [167, 168, 169, 170, 171]:

In diesen Arbeiten wurden verschiedene Coumarine¹⁹⁶ untersucht, wobei für Coumarin152 und Coumarin153 ein ähnliches Verhältnis besteht wie für das in dieser Arbeit verwendete „Paar“ DMAO und JULO. Das Coumarin152 verfügt über eine Dimethylgruppe, während das Coumarin153 ein zum JULO äquivalentes Ringsystem aufweist. In diesen Arbeiten wurde ausgehend von Messungen der Fluoreszenzlebensdauern durch upconversion-Experimente [169] in verschiedenen Lösungsmitteln [168, 167] sowohl Isotopeneffekte [171] untersucht als auch die Energetik [170] im Rahmen der Sumi-Marcus-Theorie [131] behandelt. Für die hier relevanten Coumarine152 und 153 zeigte sich, daß ein Elektrontransfer zum Lösungsmittel DMA stattfindet, und daß im unverbrückten Coumarin152 die Fluoreszenz einen Faktor sechs schneller verschwindet als in der verbrückten Variante Coumarin153¹⁹⁷. Unter Hinzunahme der Daten aus Messungen des Stokes-Shifts, unter der Schätzung der dielektrischen Parameter des Lösungsmittels DMA sowie unter Einbeziehung der Messungen der elektrischen Potentiale mittels Zyklovoltamogrammen [168] konnte für die Coumarine die freie Energie ΔG_0 der ET-Reaktion bestimmt werden. Insbesondere konnten die Daten ohne Einführung eines TICT-Zustandes im Rahmen der Sumi-Marcus-Theorie exzellent beschrieben werden.

Nun sind die oben beschriebenen Xanthenfarbstoffe wesentlich größer, und die ET-Reaktion ist bei diesen durch die doppelt vorhandenen funktionellen Gruppen auch etwa doppelt so schnell wie in den Coumarinen. Eine Auswertung analog zu der in den oben zitierten Arbeiten ist aber wegen der Vielzahl unbekannter Parameter (Stokes-Shift-Messungen, Zyklovoltamogramme, Isotopeneffekt, Temperaturabhängigkeit) im Rahmen dieser Arbeit für die Xanthe nicht durchführbar. Wegen der Analogie zu den Coumarinen, bis auf etwa einen Faktor zwei in allen Raten, ist jedoch kein wesentlich anderes Ergebnis bei den Xanthenfarbstoffen zu erwarten.

Qualitativ kann der im JULO gegenüber dem DMAO langsamere Elektrontransfer durch eine Abschirmung der für den Elektrontransfer wichtigen Stickstoffe verstanden werden: Im elektronisch angeregten Zustand befindet sich die negative Ladung im Zentrum des Moleküls (Vergleiche LUMO-Orbital, Tabelle 7 auf Seite 94 sowie [170]), und der Elektrontransfer erfolgt vom π -Elektronensystem des DMA (vgl. Tabelle 2, Seite 59) zum Stickstoff in den funktionellen Gruppen [170]. Durch die Sesselform der Ringe, die im JULO den Stickstoff umgeben, ist der Überlapp zu potentiellen Elektrontransferpartnern geringer als im Falle des DMAO mit seinen frei beweglichen Dimethylgruppen (Abschirmung). Daher sind der Elektrontransfer wie auch der Rücktransfer im JULO allein durch den größeren Abstand [131] gleichermaßen verlangsamt. Zur Erklärung benötigt man also in Analogie zu Yoshiharas Arbeiten keinen TICT-Zustand der Moleküle¹⁹⁸.

¹⁹⁶ Bei den Coumarinen handelt es sich um Laserfarbstoffe vornehmlich für den kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums. Als Pumplaser kommen YAGs (verdreifacht), Stickstofflaser sowie Excimerlaser zum Einsatz. Das zentrale Ringsystem besteht in diesen Farbstoffen nur aus zwei Ringen und es gibt meist nur auf einer Seite eine funktionelle Gruppe (Vergleiche [136]).

¹⁹⁷ Elektrontransferzeit, entsprechend der Fluoreszenzlebensdauer: 0.5 ps im Coumarin152 gegenüber 3.1 ps im Coumarin153 [169].

¹⁹⁸ Zu einer genaueren Analyse inklusive der energetischen Lage des ladungsgetrennten Zustandes, müßten wie in den Arbeiten von Yoshihara die Reduktionspotentiale der Farbstoffe bestimmt werden [172]. Ferner könnten durch eine chemische Reduktion der Farbstoffe die Spektren der Produktzustände ermittelt werden [127, 101], um die Auswertung der Kurzzeitmessungen zu unterstützen. Das Vorliegen eines TICT-Zustandes konnte im reaktiven Fall jedoch nicht bestätigt werden – er ist zur Erklärung der beobachteten Phänomene nicht notwendig.

6 Wellenpakeldynamik und intramolekularer Elektrontransfer

Bei den Elektrontransfersystemen aus dem vorigen Kapitel war der Elektronenakzeptor von vielen Donormolekülen umgeben, da diese auch zugleich das Lösungsmittel darstellten. In dieser Situation ist nicht klar, ob die ermittelte Elektrontransferrate K , wie das in Abbildung 68(a) veranschaulicht ist, nicht durch Überlagerung vieler langsamer Raten k_i zustandekommt: $K = \sum_i k_i$. Wie Molekulardynamiksimulationen zeigen, ist ein Farbstoffmolekül wie das DMAO oder das Oxazin1 in Lösung von etwa 20 DMA-Molekülen [162] in der ersten Solvathülle umgeben, so daß die tatsächliche Elektrontransferrate bei einzelnen Donor-Akzeptor-Paaren unter Umständen stark überschätzt wird. In Wirklichkeit jedoch wird der Faktor deutlich kleiner als 20 sein, da von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen stets nur wenige (1-3 [162]) einen für den Elektrontransfer geeigneten Überlapp mit dem Farbstoffmolekül haben werden¹⁹⁹. Dennoch besteht die Möglichkeit, daß die teilweise außerordentlich hohen

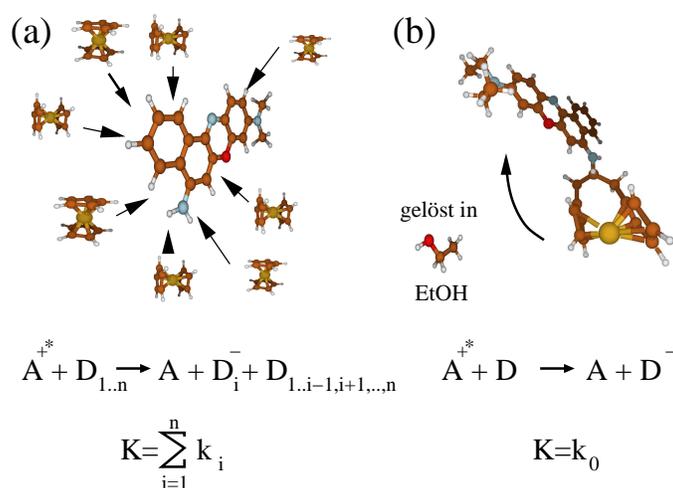


Abbildung 68: (a) Vergleich von Elektrontransfer zwischen Farbstoff und umgebendem Lösungsmittel (z.B. Nilblau⁺ in Ferrocene) wie im vorigen 5. Kapitel und (b) intramolekularem Elektrontransfer: Nilblau⁺ kovalent verbrückt mit dem Elektronendonator Ferrocene. Dadurch liegt ein eindeutiges Donor-Akzeptor-Verhältnis und somit eine klar definierte Elektrontransferrate K vor.

ET-Raten, die in der Literatur für einen Ladungstransfer bei verschiedenen Systemen berichtet werden, auf den Effekt mehrerer vorhandener Reaktionspartner zurückgehen:

Elektrontransfer im System Oxazin1/DMA	<100 fs	[159, 156]
Elektrontransfer im System Nilblau/AN und Nilblau/DMA	≈100 fs	[173, 174]
Transfer von Farbstoffen an TiO_2 Kolloide/Nanopartikel	<50 fs	[175, 176] ²⁰⁰

Eine Möglichkeit diesen Effekt zu unterdrücken, besteht darin, die Konzentration der Donoren zu verringern, indem z.B. bei den Systemen aus Kapitel 5 in einer Konzentrationsreihe mit einem nichtreaktiven Lösungsmittel und verschiedenen Mengen des Elektronendonors DMA die

¹⁹⁹ In [162] wurde das System Oxazin1/DMA in Form einer Molekulardynamiksimulation betrachtet, wobei das Oxazin mit der ersten Solvathülle quantenmechanisch behandelt wurde, um die Elektrontransferkopplungen zu berechnen. Der Rest des Systems wurde klassisch behandelt. Es zeigt sich, daß von den 20 umgebenden Molekülen nur wenige (≈ 3) und auch diese jeweils nur für kurze Zeit (0.3 ps-1 ps) eine geeignete Lage und Orientierung für einen effektiven Elektrontransfer aufweisen.

²⁰⁰ Hier liegt zwar eine prinzipiell andere Situation vor, da die Elektronen in leere Zustände des TiO_2 injiziert werden, aber auch hier gibt es viele mögliche Zustände im Leitungsband, die bereit sind, Elektronen zu akzeptieren.

Raten bestimmt werden²⁰¹. In diesem Fall hat man es aber mit einem Ensemble von Molekülen in verschiedenen Konfigurationen zu tun, von denen nur bei einem kleinen Teil überhaupt ein Elektrontransfer stattfindet. Dies macht quantitative Aussagen ebenfalls schwierig, insbesondere im Grenzfall kleiner Donorkonzentrationen.

Eine andere elegante Lösung ist die Verwendung eines Moleküles, bei dem Donor und Akzeptor chemisch miteinander verbunden sind, wie dies in Abbildung 68 rechts veranschaulicht ist. Nunmehr kann ein Lösungsmittel verwendet werden, das nicht an der Reaktion beteiligt ist, und der Elektrontransfer verläuft in definierter Weise von der Elektronendonorguppe des Moleküles zur Akzeptorguppe. Es gibt unter Vernachlässigung der verschiedenen möglichen Geometrien des Moleküles genau eine Rate für diese Reaktion. Im vorliegenden Kapitel wird ein solches System vorgestellt und charakterisiert. Kurzzeitmessungen sollen zeigen, ob auch in solchen verbrückten Systemen mit definierter Akzeptor-Donoranordnung Elektrontransfergeschwindigkeiten auf der Zeitskala von 100 fs möglich sind. Außerdem wird ausführlich auf die Auswertung der Daten sowie auf die in den Messungen beobachteten Wellenpaketbewegungen, deren Entstehung und deren Beobachtungsmechanismus eingegangen.

²⁰¹

In [177] wurde das für die Farbstoffe Cresyl Violet und Oxazin170 in einer Mischung aus Methanol (nichtreaktiv) und DMA (Elektronendonor) durchgeführt. Man erhält für die **Rückraten** nur marginal schnellere Werte für höhere Konzentrationen von DMA, die Hinraten wurden jedoch nicht betrachtet. In [164] wird eine solche Konzentrationsreihe für Oxazin1 vorgestellt, allerdings nur bei sehr kleinen Konzentrationen des Quenchers (Anilin, AN). Hierbei wurde ein photoakustisches Spektrometer zur Messung der Quantenausbeute verwendet.

6.1 Das Elektrontransfersystem Nilblau und Ferrocene-Nilblau

Im Gegensatz zum System, das im vorhergehenden Kapitel 5 betrachtet wurde und bei dem der Elektronendonator zugleich das Lösungsmittel darstellte, sind im nun näher vorzustellenden System Ferrocene-Nilblau Donor und Akzeptor miteinander kovalent verbunden. Dadurch ist die Geometrie sowie das Verhältnis $\frac{\text{Akzeptoren}}{\text{Donoren}} = 1$ klar definiert: Es handelt sich um einen intramolekularen Elektrontransfer, der auch als Ladungsverschiebung oder englisch „Charge Transfer“ (CT) verstanden werden kann.

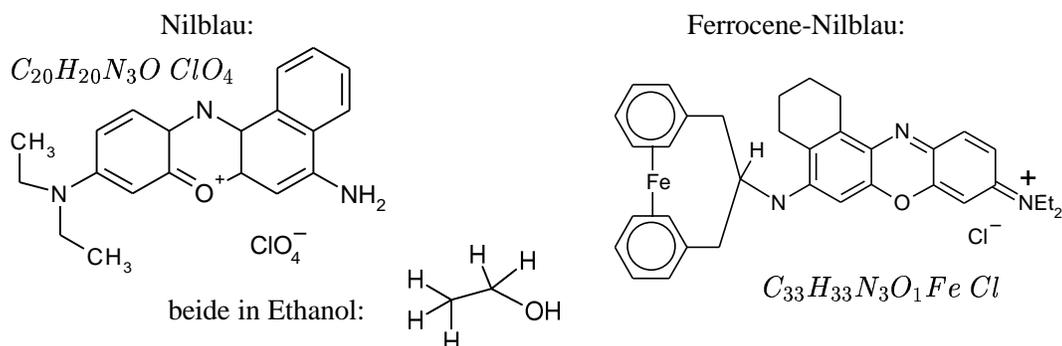
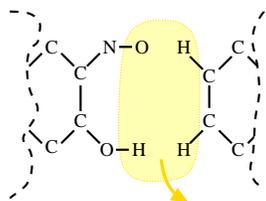


Abbildung 69: Strukturformeln und chemische Zusammensetzung der Moleküle Nilblau⁺ (nichtreaktiv, links) und Ferrocene-Nilblau⁺ (rechts: intramolekularer Elektrontransfer vom Ferrocene zum Nilblau). Beide Moleküle werden in Ethanol gelöst verwendet.

6.1.1 Eigenschaften, Aufbau, Synthese

Das Elektrontransfersystem basiert auf dem Laserfarbstoff Nilblau (**Nb**) als nichtreaktivem Referenzsystem sowie dem reaktiven System Ferrocene-Nilblau (**FcNb**), bei welchem dem Nilblau als Elektronendonator ein Ferrocene-Molekül „angehängt“ wurde. Nilblau mit einem Molekulargewicht von $417.85 \frac{g}{mol}$ wird, in Methanol gelöst, für grün gepumpte Farbstofffaser im Bereich von 683 nm bis 780 nm eingesetzt und erreicht dabei Wirkungsgrade von bis zu 18 % [136]. Das FcNb ist mit einem Molekulargewicht von $542.4 \frac{g}{mol}$ [178] deutlich schwerer: Abbildung 69 zeigt die Strukturformeln der beiden Moleküle.



Als ein Oxazinfarbstoff ist das Nilblau schon lange bekannt und die Synthese geschieht aus den beiden Hälften an der N-O-Achse [179]²⁰² durch Kochen unter Rückflußkühlung in Anwesenheit von HCl . Während das 5-Dimethylamino-2-nitrosophenol käuflich erworben werden kann (Aldrich) besteht die Kunst bei der Herstellung des FcNb in der Synthese des 1-Naphthylamin-Aduktes (Ferrocene-Hälfte von FcNb) von [3]-Ferrocenophane (=Ferrocene mit Bügel und NH_2 -Gruppe).

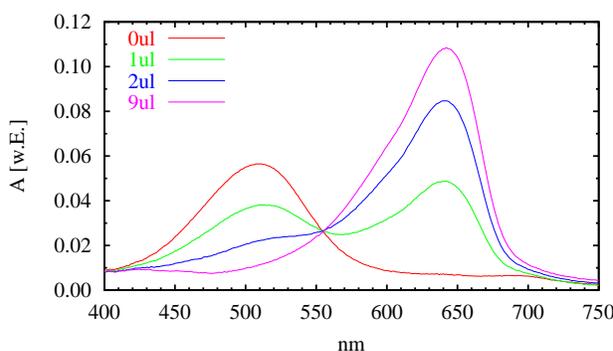
Diese gelang Marco Stöckl in der Gruppe von Dr. habil. Härter [180, 181]. Die Ausbeute der Reaktion beim „Zusammensetzen“ der beiden Hälften beträgt

²⁰² Bereits 1949 wurde ein „Rezept“ zur Herstellung des Nilblau angegeben: Damals wurden Nilblaufarbstoffderivate wegen ihrer Affinität zu Krebsgewebe als „Vehikel“ zum Transport von radioaktiven Isotopen hin zum Tumor benutzt. Ähnlich wie hier das Ferrocene wurden am NH_2 -Ende Gruppen angehängt, die radioaktive Halogenisotope enthielten.

etwa 69 %. Nach mehrfacher Rekristallisation zeigen massenspektroskopische sowie NMR-Untersuchungen, daß die Probe eine Reinheit deutlich >90 % aufweist [181, 178].

Sowohl Nilblau als auch Ferrocene-Nilblau sind schwache Säuren, die bei einer Protonierung oder Deprotonierung ihre Farbe ändern (Indikatorfarbstoff)²⁰³. Daher muß eine Lösung dieser Farbstoffe angesäuert werden, damit nicht beide Formen gleichzeitig vorliegen. Abbildung 70 zeigt die Veränderung des Absorptionsspektrums einer alkalischen FcNb-Probe in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Essigsäure. Wie der isosbestische Punkt bei 557 nm sowie die beiden Maxima der Absorption bei 510 nm und 639 nm zeigen, handelt es sich entsprechend der beiden Protonierungszustände um zwei verschiedene Spezies.

Abbildung 70: Ferrocene-Nilblau als Indikatorfarbstoff: Zu 200 μ l einer mit 1 μ l DIPEA²⁰⁵ alkalisch gemachten Lösung von FcNb in Ethanol wurde schrittweise 20%ige Essigsäure zugesetzt und jeweils das Absorptionsspektrum bestimmt (isosbestischer Punkt bei 557 nm).



6.1.2 DFT-Rechnungen

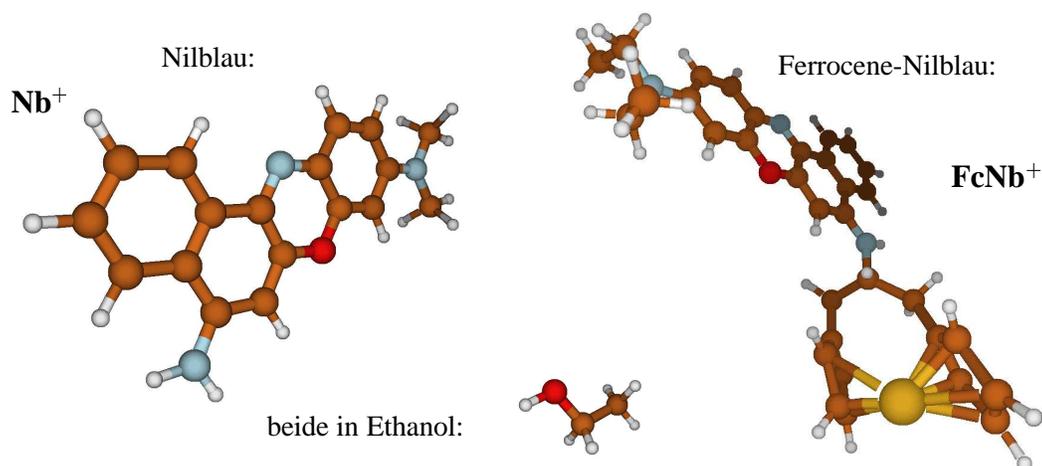
Beide Moleküle wurden mit den in Kapitel 3 beschriebenen DFT-Methoden in Gaussian98 [5] behandelt: Mit dem BLYP-Funktional in einer 6-31G-Basis wurde die Geometrie optimiert und die Normalmoden berechnet. Dabei stellte das Ferrocene-Nilblau gegenüber den bisher behandelten Molekülen einen Sonderfall dar: Das Ferrocene bereitet Schwierigkeiten bei den Rechnungen sowohl durch das Eisenatom an sich als auch durch die Art der Bindung des Eisens (keine kovalente Bindung im eigentlichen Sinne). Außerdem enthält das FcNb⁺ wegen des Eisens fast doppelt so viele Elektronen (284) wie das Nilblau⁺ (152), was den Rechenzeitbedarf zusätzlich vergrößert. Daher wurde das FcNb aus den voroptimierten „Einzelteilen“ zusammengesetzt und zum Lösen der Gleichungssysteme in Gaussian ein Verfahren höherer Ordnung benutzt²⁰⁶. Dadurch war bei vertretbarem Rechenaufwand von einigen 100 Stunden eine akzeptable Konvergenz zu erreichen. Abbildung 71 zeigt die ermittelten Geometrien. Auffallend ist die starke Deformation des Ferrocenes, die durch den „Bügel“ verursacht wird²⁰⁷. Der Abstand des Eisens als Zentrum des Ferrocenes vom Zentrum des Nilblaus beträgt in der

²⁰³ Dabei wird beim Nilblau eines der Wasserstoffatome am Stickstoff abgegeben oder im Falle des FcNb der Wasserstoff an der Brücke zum Ferrocene.

²⁰⁵ DIPEA: N,N-DiIsoPropylEthylAmin, $[(CH_3)_2CH]_2NC_2H_5$ oder auch N-Ethyl-diisopropylamin.

²⁰⁶ Option SCF=QC, dadurch werden automatisch mehrere (512 statt 64) Zyklen erlaubt, bis Selbstkonsistenz aufgetreten sein muß und statt dem Newton-Raphson wird ein in der Schrittweite quadratisch konvergentes Verfahren benutzt. Siehe [116, 5] und Kapitel 3.2 ab Seite 58.

²⁰⁷ In der Tat stellt hauptsächlich die Position des Eisens innerhalb des Ferrocenes durch die hier sehr flache Energielandschaft die Ursache für die schlechte Konditionierung des Systems bei einer Geometrieoptimierung dar.



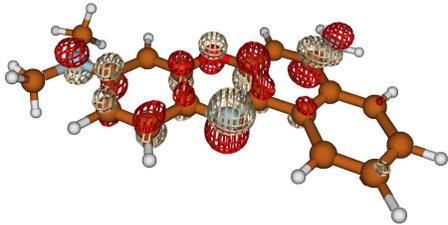
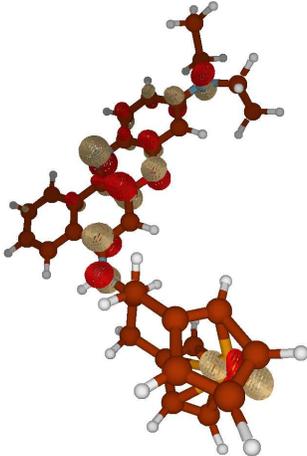
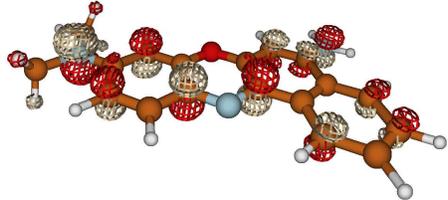
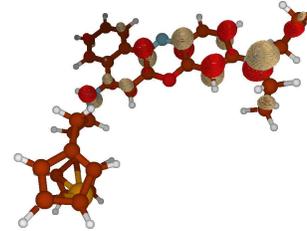
L U M O	 -0.23349Hartrees	 -0.220994Hartrees
H O M O	 -0.28578Hartrees	 -0.26327Hartrees
	$\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.0523 \text{ Hartrees}$ $= 1.42 \text{ eV (773 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 3.79 \text{ Debye}$ $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 571 \text{ nm}$	$\Delta E_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}} = 0.0533 \text{ Hartrees}$ $= 1.45 \text{ eV (758 nm)}$ $D_{\text{berechnet}}^{\text{DFT}} = 4.45 \text{ Debye}$ $\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{ZINDO}} = 573 \text{ nm}$

Abbildung 71: 3D-Strukturen der Moleküle aus Abbildung 69 berechnet mit Dichtefunktionaltheorie (Gaussian98, Basis 6-31G, BLYP-Funktional). Unten: HOMO/LUMO-Orbitale sowie weitere Ergebnisse aus den Rechnungen (vgl. Kap. 3.2, Seite 58)

ermittelten Vakuumgeometrie 8.6 \AA . Jedoch ist die Orientierung des Ferrocenes insbesondere in Lösung nicht gut definiert: Der Abstand kann daher als eine Verteilung mit Werten zwischen etwa 5 \AA (Ferrocene dicht am Zentrum des Nilblau) und 10 \AA (Brücke maximal gestreckt) angenommen werden.

6.2 cw-Charakterisierung des Systems

Direkt vor und nach den Femtosekundenmessungen wurden die Absorptionsspektren der Proben direkt in der $50 \mu\text{m}$ dicken Quarzglas-Meßküvette aufgenommen. Der Unterschied dieser mit etwa $2\%_{\text{vol}}$ Essigsäure angesäuerten Lösungen in Ethanol vor und nach den etwa 5 h dauernden Messungen erwies sich als marginal. Die Moleküle weisen also eine hohe photochemische Stabilität auf, und daher zeigt Abbildung 72 die Spektren der Proben jeweils vor den fs-Messungen zusammen mit unabhängig gewonnenen Fluoreszenzspektren (oben). Im Falle

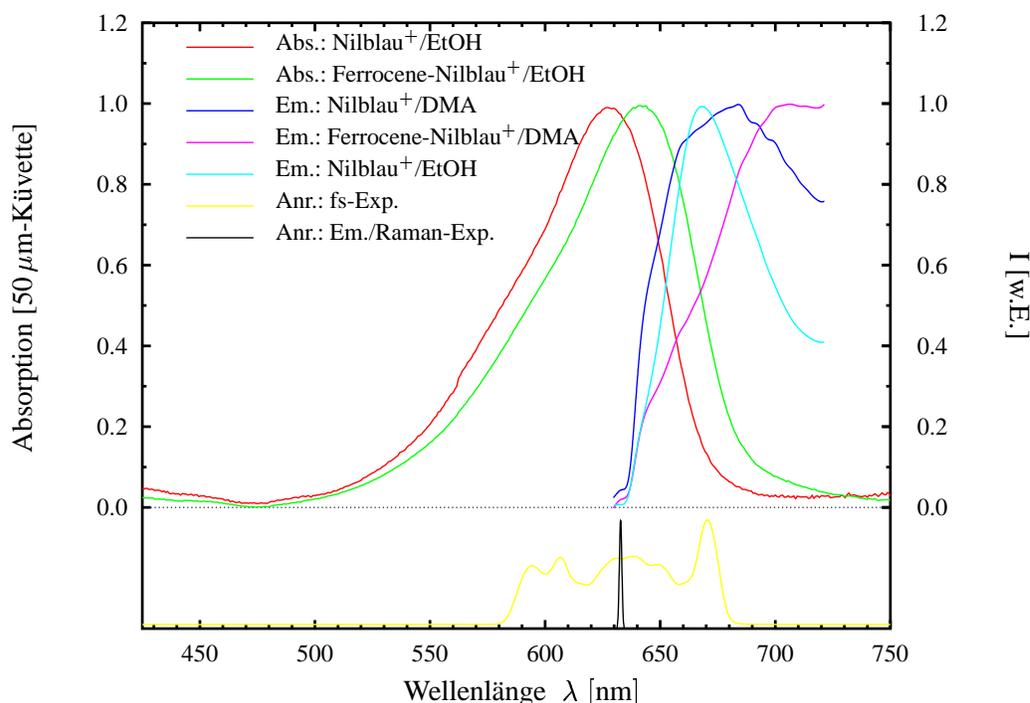


Abbildung 72: Normierte Absorptionsspektren: In rot Nilblau⁺/EtOH ($A_{\text{max}}^{50 \mu\text{m}}=0.461$) und in grün Ferrocene-Nilblau⁺/EtOH ($A_{\text{max}}^{50 \mu\text{m}}=1.096$), jeweils direkt vor den Femtosekundenmessungen in der Probenküvette gemessen ($50 \mu\text{m}$ -QS-Küvette). **Normierte Fluoreszenzspektren:** (rosa) Nilblau⁺/DMA und (lila) Ferrocene-Nilblau⁺/DMA, sowie (cyan) Nilblau⁺/EtOH jeweils mit dem HeNe-Laser (Spektrum schwarz) angeregt. **Spektrum der Anregungsimpulse** in den fs-Experimenten (gelb).

des in $\approx 1.5 \text{ mM}$ Lösung vorliegenden Nilblaus zeigt sich eine ausgeprägte Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, wobei der Stokes-Shift etwa 40 nm beträgt. Im Falle des FcNb war die Lösung mit etwa 3 mM doppelt so hoch konzentriert. Ein Fluoreszenzspektrum ist hier wegen der sehr schwachen Fluoreszenz (unterdrückt durch den intramolekularen Elektrontransfer) nicht ohne weiteres zu erhalten: Ist die Fluoreszenz z.B. um einen Faktor 10^4 gelöscht, und soll ein aussagekräftiges Fluoreszenzspektrum gemessen wer-

den, so setzt das eine entsprechende Reinheit der Probe von $\gg 10^4$ voraus²⁰⁸. Das ist aber nicht gegeben, so daß eine Lösung von FcNb in DMA vermessen wurde, in der Hoffnung, daß das DMA die Fluoreszenz der Verunreinigungen sehr stark löscht und dadurch die Fluoreszenz des Ferrocene-Nilblaus – relativ gesehen – zunimmt. In Abbildung 72 ist in lila das Ergebnis gezeigt: Aus dem Spektrum läßt sich lediglich ablesen, daß das Maximum der Emission verglichen mit der Emission beim ungelöschten Nilblau langwelliger liegt. Aus den gleichen Gründen ist eine quantitative Bestimmung der Quantenausbeute nicht möglich; sie liegt jedoch im Falle des Nilblaus, gelöst in Ethanol, nahe eins (Laserfarbstoff und [173]) und dürfte beim reaktiven FcNb kleiner $4 \cdot 10^{-4}$ sein (Abschätzung aus den Messungen zu Abb. 72 sowie Meßwert in der Literatur [174]).

Wie ein Vergleich der Absorptionsspektren zeigt, liegt das Absorptionsmaximum des FcNb mit 643 nm etwas rotverschoben gegenüber der Absorption des Nb mit einem Maximum bei 629 nm. Die Ursache hierfür ist nicht etwa das Ferrocene, sondern die zusätzlichen Alkylgruppen beim FcNb (Nb hat zwei CH_3 , während sich beim FcNb zwei C_2H_5 finden) [181]²⁰⁹.

In Abbildung 72 sind im unteren Teil noch das Spektrum der Anregungsimpulse bei den fs-Experimenten sowie das Spektrum des für die Fluoreszenzmessungen und die Ramanmessungen verwendeten HeNe-Lasers aufgetragen. Zu beachten ist, daß der fs-Anregungsimpuls wegen seiner Länge von nur 7 fs mit seiner spektralen Breite nahezu das ganze Absorptionsspektrum der Proben abdeckt.

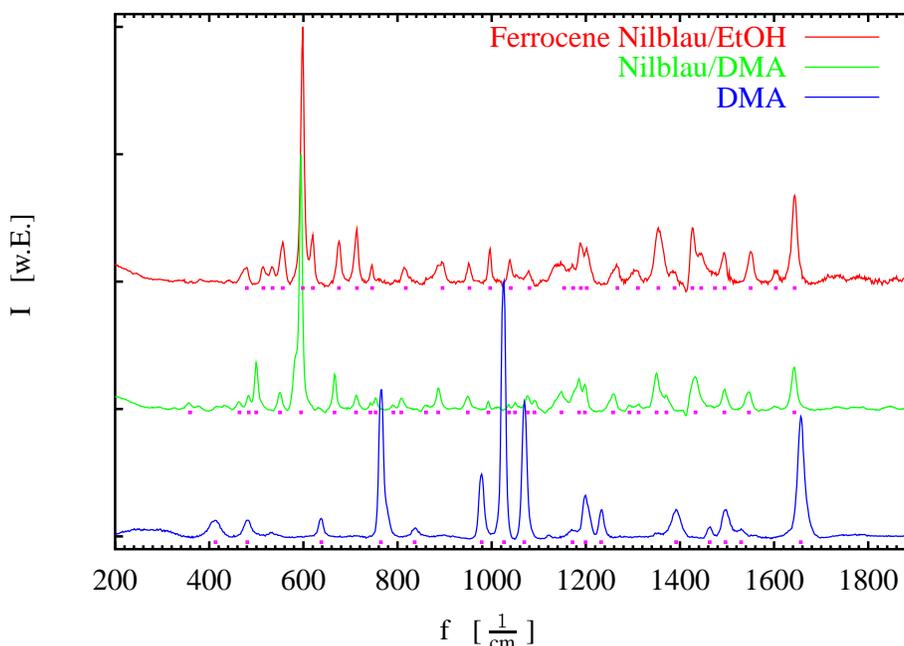


Abbildung 73: Resonanzramanspektren von DMA (blau), Nilblau in DMA (grün) und Ferrocene-Nilblau in Ethanol (und 30 %_{vol} DMA zum Löschen der Fluoreszenz der Verunreinigungen). Anregung mit HeNe-Laser bei 632.8 nm. Für Tabellen mit den genauen Wellenzahlen der Maxima der Linien (magentafarbene Punkte) siehe Anhang F, Seite 163.

²⁰⁸ Wenn man davon ausgeht, daß Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verunreinigungen ähnlich denen der zu untersuchenden Probe sind...

²⁰⁹ Ein Vergleich vieler verschiedener Farbstoffe (z.B. in [136], oder in [169]: Coumarin152 \leftrightarrow Coumarin481) zeigt, daß mit zunehmender Anzahl von Alkylgruppen das Absorptionsmaximum des Farbstoffes meist zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist.

Die Resonanzramanmessungen wurden wie in Kapitel 3.1 ab Seite 55 beschrieben durchgeführt. Das Nb war direkt in DMA gelöst, um dessen Fluoreszenz zu löschen, und auch der Lösung von FcNb in EtOH mußte etwas ($\approx 30\%$ vol.) DMA zugesetzt werden, um den durch Verunreinigungen verursachten Fluoreszenzuntergrund zu eliminieren. Abbildung 73 zeigt die erhaltenen Spektren zusammen mit einem Vergleichsspektrum des Lösungsmittels DMA. Ein Vergleich zeigt, daß in den Messungen an den Nilblausystemen wegen der starken Resonanzüberhöhung der Linien der Farbstoffe keine störenden Linien des Lösungsmittels zu sehen sind. Außerdem ist das für das Nilblau erhaltene Resonanzramanspektrum sowohl in Lage als auch Intensität der erhaltenen Linien in sehr guter Übereinstimmung mit dem in [182] publizierten Spektrum.

Im unteren Frequenzbereich sind die Frequenzen der beobachteten Linien für Nb und FcNb bis auf die prominente $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode deutlich unterschiedlich, während die Spektren im höherfrequenten Bereich bis zur $1643 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie dann sehr ähnlich sind²¹⁰. Genaue Zahlenwerte (Frequenz und Intensität) finden sich im Anhang F auf Seite 163.

6.3 Kurzzeitmessungen mit ultrahoher Zeitauflösung

Abbildung 74 zeigt Ergebnisse der Kurzzeitmessungen am nichtreaktiven System Nilblau in Ethanol (Nb^+/EtOH , links), sowie am reaktiven System Ferrocene-Nilblau in Ethanol ($\text{FcNb}^+/\text{EtOH}$, rechts). Es sind jeweils normierte Kurven der transienten Transmissionsänderung für drei typische Wellenlängen zusammen mit multiexponentiellen Fitkurven dargestellt. Unter jedem Diagramm findet sich das zugehörige Residuum²¹¹, und der kleine Graph zeigt auf einem linearen Maßstab die ersten 2 ps einer jeden Messung. Die Schrittweite in den Messungen betrug $5 \frac{1}{3}$ fs bis zu einer Verzögerungszeit von 2 ps. Danach wurde mit logarithmischen Zeitschritten noch bis zu Verzögerungszeiten von 1 ns fortgefahren. Es wurden pro Messung je zehn Scans aufgenommen und an jeder der 440 Zeitpositionen pro Scan 3000 Meßpunkte erfaßt. Die schnellen Signalanstiege von deutlich unter 20 fs in den Diagrammen (b) und (e) zeigen, daß die Zeitauflösung in den Messungen tatsächlich im sub-20 fs-Bereich²¹² liegt. In allen Messungen sind außerdem die den „langsamen“ Kinetiken überlagerten Oszillationen zu erkennen. Wenden wir uns aber zunächst ersteren zu.

6.3.1 Kinetik - Nb/EtOH \leftrightarrow FcNb/EtOH

Im **nichtreaktiven System** ist im Bereich der $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption ([173], Abb. 74(a), 544 nm) das für ein solches System typische Verhalten zu beobachten. Nach Lichtanregung lebt der S_1 -Zustand sehr lange und verschwindet monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von ≈ 1 ns. Im Bereich des Grundzustandsausbleichens und der stimulierten Emission (Abb. 74(b) und (c)) zeigt sich neben dem Abklingen der Fluoreszenz und dem gleichzeitigen Zurückkehren der Grundzustandsabsorption (beide mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ns) eine weitere Komponente im Bereich von 1 ps. Dieser kleine Betrag von unter 20 % der Gesamtamplitude wird durch einen dynamischen Stokes-Shift (vgl. Kapitel 4) der stimulierten Emission verursacht:

²¹⁰ Die Ursache hierfür ist, daß die niederfrequenten Moden i.d.R. größere Teile des Moleküles betreffen und somit das Fc „sehen“, während die höherfrequenten oft in kleineren Bereichen lokalisiert sind.

²¹¹ Die Fits $f(t)$ wurden mit gnuplot3.6 und dem darin implementierten Levenberg-Marquardt-Algorithmus [115] vorgenommen. Die Kurven wurden jeweils auf das maximale Signal normiert und das Residuum bezeichnet $\frac{\Delta T}{T}(t) / \frac{\Delta T_{\text{max}}}{T_{\text{max}}} - f(t)$.

²¹² Siehe Fußnote 215, Seite 117.

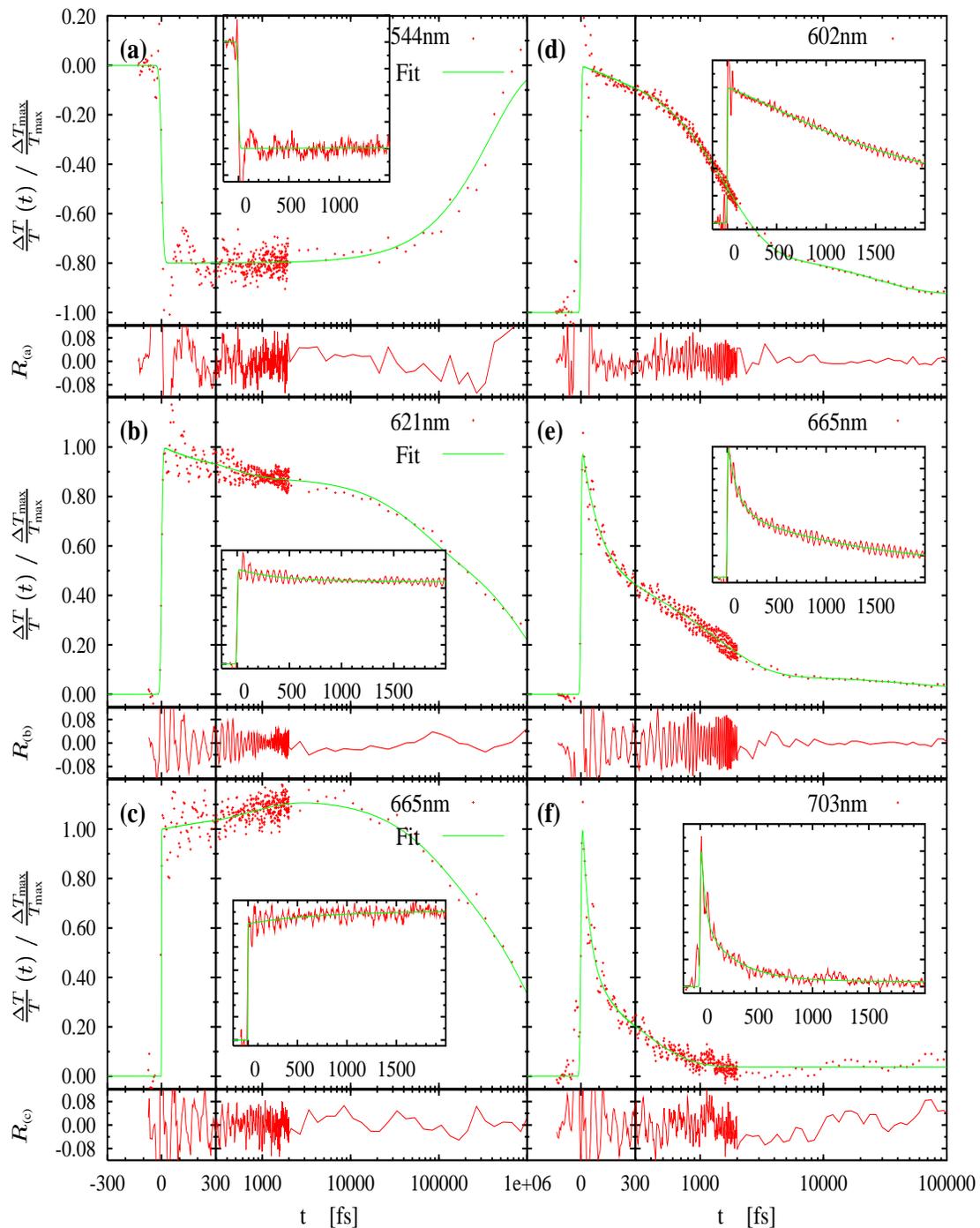


Abbildung 74: Rohdaten zu den Messungen am Nilblau (links) und Ferrocene-Nilblau (rechts) mit multiexponentiellen Fitkurven. Die kleinen Graphen zeigen jeweils die ersten 2 ps in linearer Auftragung. Vollständige Daten im Anhang G ab Seite 165. Die maximalen Transmissionsänderungen bei den Graphen (a)-(f) betragen -0.4 %, 1.15 %, 1.1 %, 1.2 %, 3.8 % und 1.3 %.

Meßkurve (b) wurde in der steilen blauen Flanke der Fluoreszenz aufgenommen, während (c) auf der langwelligen fächeren Seite gewonnen wurde (vgl. Abb. 72, Seite 112). Schiebt nun das Spektrum nach der optischen Anregung ins Rote, so ergibt sich der schnelle Abfall in (b)

und der gleichzeitige, aber wegen der hier geringeren Steigung des Spektrums langsamere Anstieg von (c). Da der Stokes-Shift für dieses Kapitel eine untergeordnete Rolle spielt, wurde auf eine detaillierte Auswertung verzichtet – lediglich seine Zeitkonstante im Bereich von 1 ps bis 2 ps sei festgehalten.

Im **reaktiven Fall** zeigt sich ein ganz anderes Verhalten. Nach Lichtanregung klingt die stimulierte Emission, wie in Abbildung 74(f) gezeigt, sehr schnell ab, wobei über die Hälfte des Signales mit einer Zeitkonstante von 45 fs zerfällt, während der Rest mit etwa 300 fs abklingt. Diese ultraschnell gelöschte stimulierte Emission spiegelt den Elektrontransfer wider: $\text{Nb}^+\text{Fc} \xrightarrow{h\nu} \text{Nb}^{+\bullet}\text{Fc} \xrightarrow{ET} \text{Nb}^\bullet\text{Fc}^+$.

Im kurzwelligen Bereich (Abb. 74(d), 620 nm) ist das Grundzustandsausbleichen dominierend, das nach der Anregung im wesentlichen monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von 1.3 ps abklingt²¹³. Der verbleibende Signalbeitrag mit etwa 20% der Gesamtamplitude verschwindet dann mit zwei Zeitkonstanten und zwar zunächst etwa zur Hälfte mit ≈ 40 ps und dann mit mehreren 100 ps. Dies läßt die Vermutung zu, daß es sich dabei um Moleküle handelt deren Fluoreszenz zwar gelöscht ist (z.B. solche einer bestimmten Konfiguration $\text{Fc} \leftrightarrow \text{Nb}$ oder Moleküle der Verunreinigungen), die aber durch eine sehr langsame Rückreaktion zunächst durch ihre Rotation beitragen (Signalabnahme durch Rotation, da parallele Messung. Eine 40 ps-Rotationsrelaxationszeit ist für Lösungen derartiger Moleküle in EtOH nicht untypisch [134]). Nach Abschluß der Rotation ist dann die Lebensdauer für dieses Signal verantwortlich (Rückgang mit einer Zeitkonstante von mehreren 100 ps). Das Wiederkehren der Grundzustandsabsorption spiegelt die Rückreaktion, also die Entstehung des Ausgangsmoleküles gemäß $\text{Nb}^\bullet\text{Fc}^+ \xrightarrow{\approx 1.4 \text{ ps}} \text{Nb}^+\text{Fc}$ wider.

Bei der in (e) gezeigten Kurve ist dem Grundzustandsausbleichen, das wiederum auf der Pikosekundenzeitskala verschwindet, die fast genauso intensive stimulierte Emission überlagert. Diese verschwindet auch hier nach der Anregung sehr schnell auf einer Zeitskala von 100 fs (im nichtreaktiven System erfolgte das Verschwinden der stimulierten Emission hingegen gleichzeitig mit dem Auftauchen der Grundzustandsabsorption). Das Verschwinden der stimulierten Emission erfolgt hier aber offensichtlich nicht ganz so schnell wie bei längeren Abfragewellenlängen (vergleiche Abb. 74(f)), und auch die zusätzliche Komponente mit etwa 300 fs fehlt (näheres zu dieser Komponente später).

Als Fazit aus den Einzelfits bleibt, daß man, je nachdem bei welcher Wellenlänge der Fit vorgenommen wird, deutlich unterschiedliche Zeitkonstanten²¹⁴ erhält: Beim reaktiven System bewegen sich diese zwischen 45 fs und 120 fs für die schnellste Zeit, also den Elektrontransfer, und zwischen 1.1 ps und 1.5 ps für das Wiederkehren der Grundzustandsabsorption.

²¹³ In Abb. 74(d) wurden in Wirklichkeit zwei Zeitkonstanten verwendet, die aber relativ dicht beieinander (≈ 1 ps) liegen und unterschiedliches Vorzeichen in der Amplitude haben. Begnügt man sich hier mit einer Zeitkonstante, so zeigt sich für den Bereich < 300 fs eine kleine Abweichung des Fits von den Daten: Der Fit verläuft etwa 0.05 oberhalb der Daten.

²¹⁴ Ein Anpassen der Modellfunktionen gestaltet sich wegen der überlagerten Oszillationen und deren gerade am Zeitnullpunkt besonders großen Amplitude recht schwierig. Ein Glätten der Daten kam wegen des zu geringen Unterschieds von Oszillationsperiode ≈ 55 fs und Elektrontransferzeit ≈ 100 fs ebenfalls nicht in Frage (selbst nicht mit einem sehr scharf abschneidenden FFT-Glättungsalgorithmus [115], siehe auch Fußnote 130, Seite 58).

Globale Fits:

Als Ausweg wurde ein globaler Fit vorgenommen, d.h. mit wenigen vorgegebenen Zeitkonstanten werden alle Kurven gleichzeitig angepaßt. Dies geschieht unter Berücksichtigung der jeweiligen von λ_{Pr} abhängigen Zeitnullpunkte (siehe $\Pi(\lambda_{Pr})$, Kap. 2.1.5) und der entsprechenden Zeitaufösung²¹⁵. Die Rohdaten zusammen mit den Kurven aus dem globalen Fit finden sich in Anhang G ab Seite 165.

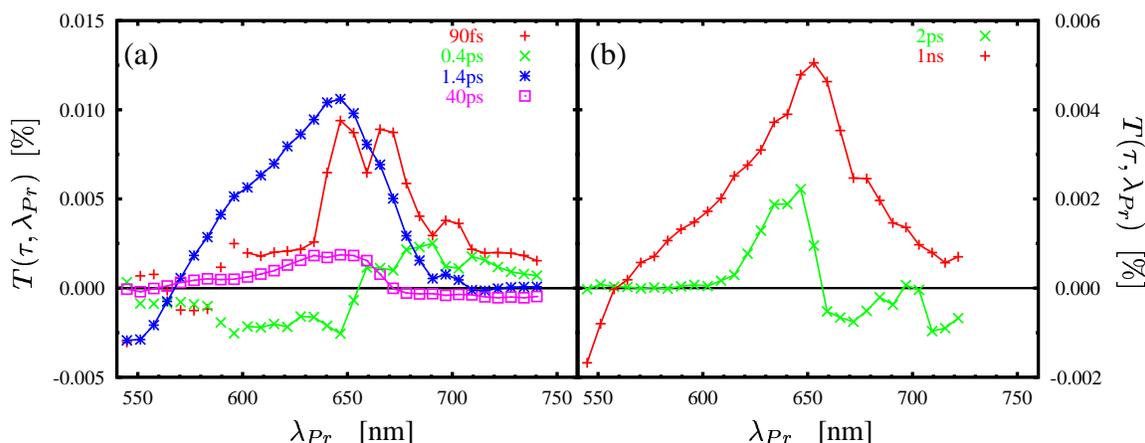


Abbildung 75: Spektrum der Fit-Amplituden der Transmissionsänderung $T(\tau, \lambda_{Pr})$ für das reaktive FcNb^+ (a): 90 fs ET-Komponente (rot), eine 400 fs Komponente (grün), die Rückreaktion mit 1,4 ps sowie eine sehr langsame Komponente bei 40 ps (magenta). Im nichtreaktiven Nb^+ (b): Zwei Zeitkonstanten: (grün, 2 ps), sowie die Fluoreszenzlebensdauer (rot, ≈ 1 ns). Die Amplitudenspektren für die beiden kurzen Zeiten sind beim FcNb (a) für $\lambda_{Pr} < 600$ nm unzuverlässig, vgl. Fußnote 214 sowie Anhang G.

Abbildung 75 zeigt die resultierenden Amplitudenspektren für die Transmissionsänderung in beiden Systemen: Im **nichtreaktiven Fall**, Abbildung 75(b), dominieren zwei Zeitkonstanten²¹⁶. Eine lange Zeit von etwa 1 ns, deren spektrale Signatur der Summe aus Grundzustandsbleichen und stimulierter Emission entspricht, spiegelt die Fluoreszenzlebensdauer (S_1 -Lebensdauer) wider. Die kurze Zeit im Bereich von etwa 2 ps trägt eine S-förmige Signatur. Dies ist das typische Verhalten für die spektrale Rotverschiebung des Spektrums der stimulierten Emission infolge eines dynamischen Stokes-Shifts. Entsprechend liegt der Vorzeichenwechsel der zugehörigen Amplitude am Maximum der Amplitude der stimulierten Emission. Auch die Zeitkonstante dieses Stokes-Shifts von etwa 2 ps bewegt sich in einem für Ethanol (H-Brücken!) typischen Bereich (vgl. Anhang 255, Seite 156 oder [134]).

Bei kurzen Wellenlängen < 560 nm ist im Amplitudenspektrum der ns-Zeit eine transiente Ab-

²¹⁵ Aus dem Chirp, also $\frac{d}{d\lambda}\Pi(\lambda)|_{\lambda_{Pr}}$ läßt sich für jede Detektionswellenlänge eine Zeitaufösung abschätzen. Während im zentralen Bereich um 660 nm die Zeitaufösung mit < 15 fs für einen 10 %-90 %-Anstieg sehr hoch ist (Chirp klein, vgl. Abb. 35(d), Seite 43) nimmt sie an den Rändern deutlich ab (≈ 20 fs für den obigen 10 %-90 %-Anstieg z.B. bei 750 nm).

²¹⁶ Neben den in Abb. 75 gezeigten Zeitkonstanten wurden jeweils noch zwei weitere benutzt: Eine sehr kurze von etwa 2 fs, um kleine Nullpunktfehler und die „Unterschwinger“ (kohärente Artefakte [141, 142]) am Zeitnullpunkt zu erfassen. Eine sehr lange Zeit (1 ns), deren zugehörige Amplitude sehr klein ist, berücksichtigt einen Sockel, der aufgrund der in der Probe vorhandenen Verunreinigungen stehen bleibt. Beide tragen keine interessante Information und wurden deshalb nicht aufgetragen.

sorption zu erkennen. Diese ist ein Ausläufer des bei 523 nm maximal absorbierenden angeregten Zustandes von Nb^+ [173]. Als solcher verschwindet er synchron zur stimulierten Emission. Im **reaktiven System** benötigt man wesentlich mehr Zeitkonstanten, um das Verhalten der Probe zu beschreiben (siehe Abbildung 75(a)): Die schnellste Zeit von etwa 90 fs trägt eine dem Fluoreszenzspektrum ähnliche spektrale Signatur. Die stimulierte Emission verschwindet in diesem Fall also sehr schnell. Das deutet auf einen Elektrontransfer in diesem Zeitbereich hin. Zu einer Zeitkonstante von 1.4 ps gehört ein Amplitudenspektrum (blau), das sehr gut das Spektrum des Grundzustandes von FcNb repräsentiert. Mit 1.4 ps taucht die Population im Grundzustand wieder auf, findet also der Elektronrücktransfer zum Ferrocene statt. Daß hier in der Tat ein Elektrontransfer der löschende Prozeß ist, kann z.B. über die Magnetfeldabhängigkeit der Rückreaktion gezeigt werden: Für ein ähnliches²¹⁷, unverbrücktes System wurde bereits gezeigt [183], daß die Spindynamik durch das im Ferrocene enthaltene Eisen die Elektron-Rückreaktion beeinflusst²¹⁸. Das ist nur erklärbar, wenn ein Ladungstransfer stattfindet, also im Intermediat ein Fe^+ vorliegt.

Eine Zeitkonstante von 40 ps trägt (wie auch die nicht gezeigte ns-Zeit) ein Amplitudenspektrum, das dem des Grundzustandes ähnlich ist. Wie oben erwähnt, kann dieses einem kleinen Teil von Molekülen zugeordnet werden, bei denen die Rückreaktion deutlich verlangsamt ist (ns-Zeit), so daß die Rotation der Moleküle (40 ps-Zeit) zum Tragen kommt (vergleiche Kapitel 4, Seite 66). Da sich diese Arbeit mit den schnellsten Prozessen befassen soll, spielen diese schwachen und nur bei späten Beobachtungszeiten relevanten Signalbeiträge für das Folgende keine Rolle²¹⁹.

Neben den beiden dominanten Zeiten von 90 fs und 1.4 ps gibt es noch eine Zeitkonstante im Bereich von 0.4 ps, die eine S-förmige spektrale Signatur trägt (Abb. 75(a), grün). Die spektrale Lage des Nulldurchganges nahe dem Maximum der stimulierten Emission legt zunächst einen Stokes-Shift als Ursache nahe. Aber einerseits verschwindet die stimulierte Emission zu schnell, als daß ein Stokes-Shift auf dieser Zeitskala zu beobachten wäre, und andererseits entspricht das Vorzeichen des Amplitudenspektrums nicht einer bei einem Stokes-Shift zu erwartenden Rotverschiebung (Vergleiche mit dem Stokes-Shift im nichtreaktiven Fall, Abb. 75(b), grün). Ferner gilt es zu beachten, daß die Fits hier wegen der überlagerten Oszillationen nicht sehr zuverlässig sind, so daß in den beiden kurzen Zeitkonstanten die erhaltenen Amplituden für $\lambda_{Pr} > 600$ nm mit Vorsicht zu betrachten sind. Für den langwelligen Teil ($\lambda_{Pr} > 650$ nm) des Spektrums dieser Komponente kommt als Ursache entweder eine auftauchende transiente Absorption oder eine verschwindende stimulierte Emission in Frage. Der Fall einer auftauchenden Absorption kann jedoch verworfen werden, da selbige dann auch in einer der längeren Zeitkonstanten als verschwindende Absorption auftauchen müßte, was aber nicht der Fall ist. Im kurzwelligen Bereich ($600 \text{ nm} < \lambda_{Pr} < 640 \text{ nm}$) kann die 0.4 ps-Zeit aufgrund des Vorzeichens der zugehörigen Amplitude entweder einer auftauchenden stimulierten Emission oder aber einer verschwindenden Absorption zugeordnet werden. Wegen der Anregung bei 640 nm

²¹⁷ In [183] wird Oxazin1⁺ (vgl. Anhang 248, Seite 149) in einer stark Ferrocene-haltigen Lösung untersucht und mit Oxazin1⁺ in DMA verglichen [162, 156, 158, 161, 157]. Beide Systeme zeigen ultraschnellen ET, jedoch nur im ersten Fall eine Magnetfeldabhängigkeit. Eine diesbezügliche Untersuchung des hier betrachteten verbrückten Systems ist in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Michel-Beyerle in Arbeit.

²¹⁸ Nach dem Ladungstransfer verteilt sich die Population vom präparierten Singulettzustand durch die magnetischen Eigenschaften des Eisens auch auf Triplettzustände aus denen aber keine Rückreaktion in den Singulettzustand erfolgen kann. Die Spindynamik zwischen Singulett- und Triplettzuständen beeinflusst somit die Rückreaktion und kann durch starke Magnetfelder (mehrere Tesla) beeinflusst werden. Erst im Limes eines sehr starken \vec{B} -Feldes ist der Austausch so schnell, daß die Spindynamik keine Rolle mehr spielt [183, 184, 185, 148].

²¹⁹ Diese sind Gegenstand der magnetfeldabhängigen Untersuchungen, siehe Fußnote 217.

kommt eine stimulierte Emission in diesem Spektralbereich nicht in Frage. Insgesamt kann es sich bei der zur 0.4 ps-Zeit gehörigen spektralen Signatur also nicht um ein Kühlen (Blauverschieben einer Absorption, siehe Kapitel 4, Seite 64 oder [101, 129]) handeln, da hier weder die Vorzeichen der Signatur noch die Zeitkonstante [129] paßt. Auch das Ferrocene kommt als Ursache aufgrund der kleinen Oszillatorstärke ($\epsilon \ll 500$ im Bereich $\lambda > 300$ nm) und der Kurzwelligkeit seiner Absorption nicht in Frage [186, 187]. Mithin kann für diesen schwachen Signalbeitrag beim derzeitigen Stand der Auswertung keine plausible Erklärung gegeben werden.

Wie im nichtreaktiven Fall zeigen auch hier die Amplitudenspektren der Transmissionsänderung negative Werte für kleine Wellenlängen. Im Falle der 90 fs-Zeit handelt es sich dabei wie im nichtreaktiven Fall um die Ausläufer der Absorption des angeregten Zustandes S_1 , die ihr Maximum bei 523 nm hat und synchron mit der stimulierten Emission verschwindet. Im Amplitudenspektrum der 1.4 ps-Zeit zeigt sich hingegen der ladungsverschobene Zustand $\text{Fc}^+\text{Nb}^\bullet$ mit den Ausläufern seiner Absorption um 475 nm [173].

Das Spektrum der stimulierten Emission (rot) zeigt gegenüber dem Grundzustandsausbleichen (blau) eine Rotverschiebung von nur etwa 20 nm, was verglichen mit dem im statischen Fall beobachteten Stokes-Shift von 40 nm im Nilblau wenig ist. Die Ursache dafür ist, daß die Relaxation (und damit die Rotverschiebung) auf der ps-Zeitskala stattfindet, also wesentlich langsamer als das Verschwinden der stimulierten Emission (vgl. Messung am Nb/EtOH, (b) oder [129]). Die stimulierte Emission erfolgt also ausschließlich aus dem nichtrelaxierten S_1 -Zustand.

Die Amplituden der beiden Spektren für stimulierte Emission und Grundzustandsausbleichen sind sehr ähnlich. Im nichtrelaxierten System ist dies zu erwarten, da Absorption und stimulierte Emission gleiche Einsteinkoeffizienten haben (siehe Anhang A, Seite 147 oder [110], Kap. 2.3.).

Modell für den Elektrontransfer:

Basierend auf der obigen Auswertung kann also für die untersuchten Systeme das in Abbildung 76 gezeigte Modell aufgestellt werden: Nach optischer Anregung erfolgt im nichtreaktiven Fall

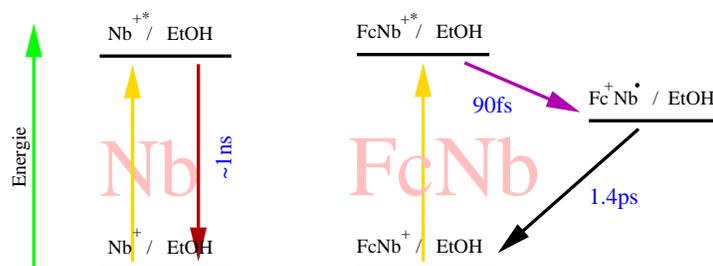


Abbildung 76: Reaktionsschema für das nichtreaktive System Nb^+/EtOH (links) und das reaktive Elektronentransfersystem $\text{FcNb}^+/\text{EtOH}$ (rechts) mit den jeweiligen Zeitkonstanten.

eine Schwingungsrelaxation und Solvation (vgl. Kapitel 4, Seite 64) auf der Pikosekundenzeitskala, welche den Stokes-Shift verursacht. Danach geht das Molekül durch Fluoreszenz auf der Nanosekundenzeitskala wieder in den Grundzustand über. Im reaktiven Fall findet nach der Anregung ein ultraschneller Elektrontransfer auf der 100 fs-Zeitskala statt. Die Rückreaktion in den Grundzustand führt binnen 1.4 ps wieder zum Ausgangszustand zurück. Da durch die Verwendung des verbrückten Elektronentransfersystems nur das Ferrocene als Elektronendonator in Frage kommt, handelt es sich hier tatsächlich um eine eindeutig ausgezeichnete Elektrontransferreaktion mit einer ultraschnellen Zeitkonstante von unter 100 fs und nicht um eine Überlagerung mehrerer langsamer Reaktionen.

Diese sehr schnelle Zeit für den Elektrontransfer bewegt sich bereits in derselben Größenordnung wie die Relaxationszeit der elektronischen Polarisation T_2 im Nilblau. Die Zeitkonstante T_2 wurde unabhängig aus Photonechountersuchungen [123, 124], einem Studium der Intensitäten der Resonanzramanlinien [182], sowie mit Vierwellenmischexperimenten [188] bestimmt und bewegt sich im Bereich von 19 fs bis 65 fs²²⁰

Abschließend bleibt zu erwähnen, daß sich beide Systeme in den Messungen als äußerst stabil erwiesen haben. Selbst nach über 1000 Reaktionszyklen für jedes Molekül waren keine spektralen Veränderungen an den Proben zu beobachten²²¹.

²²⁰ In gewisser Weise kann diese Zeit als eine untere Grenze aufgefaßt werden, wie schnell ein Elektrontransfer im Nilblau passieren kann.

²²¹ Insofern hebt sich das FcNb-System von den DMA-basierten Elektrontransfersystemen ab, da hier die Zerstörung der Farbstoffe ein erhebliches Problem darstellt, vgl. z.B. DMAO/DMA, Kap. 5.

6.3.2 Ursache oszillatorischer Beiträge zum Signal

Die ausgeprägten Oszillationen im Signal haben ihren Ursprung in einer kohärenten Wellenpaketbewegung: Ein Molekül im Grundzustand und thermischen Gleichgewicht wird durch einen kurzen Lichtimpuls in den angeregten Zustand versetzt, wobei wegen der hohen spektralen Breite eines kurzen Impulses viele Schwingungsniveaus angeregt werden (Franck-Condon-Übergang, vgl. Abb. 77(a), [189]). Die so auf der Potentialfläche des S_1 -Zustandes erzeugte kohärente Überlagerung der Schwingungsniveaus einer Schwingungsmode verhält sich annähernd wie ein klassisches Teilchen in einem parabelförmigen Potential und bewegt sich zwischen den klassischen Umkehrpunkten hin und her [190, 191, 101]. Dabei geht auf der Pikosekundenzeitskala die Kohärenz verloren (Dephasierung und Kühlen [129]) und das Wellenpaket wird zerstört. Zur Erzeugung dieser S_1 -Wellenpakete benötigt man Lichtimpulse, die wesentlich kürzer als die Periodendauer der Oszillation sind.

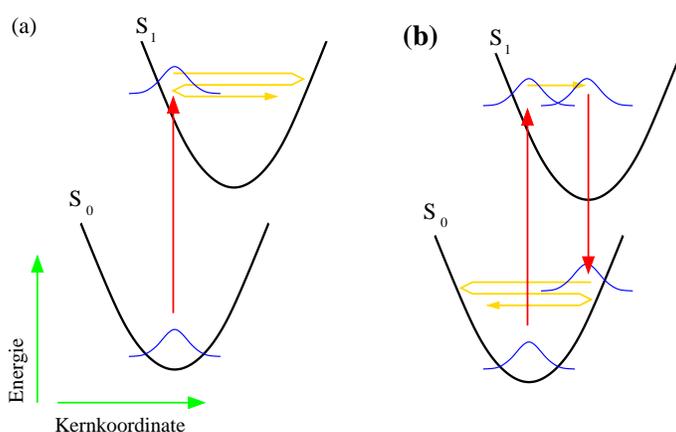


Abbildung 77: Möglichkeiten zur Präparation von Wellenpaketen (a) direkt im angeregten S_1 -Zustand oder im Grundzustand durch einen stimulierten Ramanprozess (b), wobei im Falle des Ramanprozesses die Länge der Anregungsimpulse eine besondere Rolle spielt, siehe Text und [192, 193].

Unabhängig davon läuft in einem Teil der Moleküle ein anderer Prozeß ab, so daß diese nach dem Durchgang des Anregungsimpulses nicht angeregt sind, und bei ihnen auch keine Elektronenreaktion abläuft (siehe Abb. 77(b)): Durch einen stimulierten Ramaneffekt kann mit einem Anregungsphoton auf der Grundzustandspotentialfläche ein Wellenpaket erzeugt werden [194, 195]. Wie in Abbildung 77(b) gezeigt, wird das Wellenpaket, nachdem es kurze Zeit auf der S_1 -Potentialfläche propagieren konnte, wieder auf den Grundzustand zurückprojiziert, wo es nun seinerseits bis zu seiner Zerstörung durch Dephasierung oder Kühlprozesse propagiert. Da der ganze Erzeugungsvorgang auf der Zeitskala der Länge des Anregungsimpulses ablaufen muß, spielt das Verhältnis von Impulslänge zur Periode der Wellenpaketbewegung eine entscheidende Rolle [192, 193]. Bei zu langen Impulsen wird kein beobachtbares Wellenpaket erzeugt, da es sich im Ensemblemittel vieler Moleküle aufgrund der verschiedenen Zeitpunkte der Rückprojektion wegmittelt. Bei zu kurzen Impulsen hingegen hat das Wellenpaket keine Zeit, auf der S_1 -Fläche zu propagieren, und somit wird es wieder auf die Ausgangsverteilung zurückprojiziert, die kein Wellenpaket darstellt. Es gibt also eine optimale Impulslänge zur Erzeugung eines Grundzustandswellenpaketes mit einer bestimmten Periodendauer, die sich in der Größenordnung eines Viertels der Periodendauer bewegt²²²

Die Existenz eines S_0 -Wellenpaketes manifestiert sich in einer zeitlichen Veränderung z.B.

²²² Dies war beim S_1 -Wellenpaket z.B. nicht der Fall. Dort kann auch mit beliebig kurzen Lichtimpulsen ein Wellenpaket erzeugt werden.

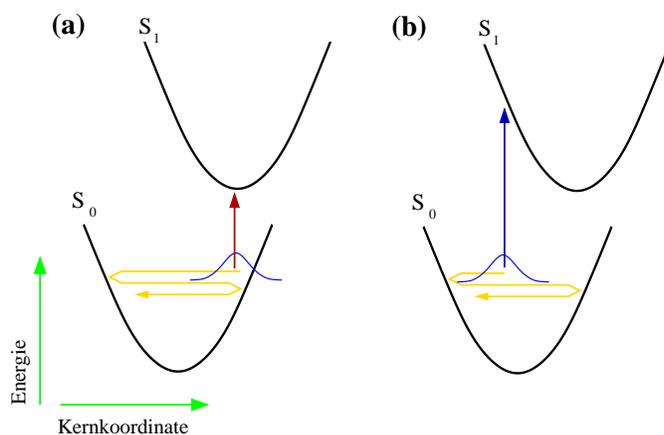


Abbildung 78: Periodische Modulation des Absorptionsspektrums des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges durch die Wellenpaketbewegung im Grundzustand: In erster Näherung kann diese durch $I(\lambda, t) = I_{avg}(\lambda + \lambda_0 \sin(\omega_{wp}t))$ beschrieben werden. Nebenstehend: Grundzustandsabsorption rot- (a) oder blauverschoben (b).

des Grundzustandsspektrums. Je nachdem, an welcher Stelle sich das zuvor durch den Anregungsimpuls präparierte Wellenpaket auf der S_0 -Potentialfläche gerade befindet, ist das Absorptionsspektrum rot- (Abb. 78(a)) oder blauverschoben (b). Das Spektrum „wackelt“ also mit der Frequenz, mit der das Wellenpaket hin- und her propagiert, wobei die Amplitude λ_0 der Oszillation meist < 10 nm ist und von der relativen Lage der Potentialflächen abhängt [193]. Dem überlagert ist in vorhergehendem Beispiel eine kontinuierliche Blauverschiebung aufgrund des langsamen Abkühlens durch eine Wechselwirkung des Moleküles mit dem umgebenden Lösungsmittel. Da aber wegen der hier verwendeten 7 fs langen Anregungsimpulse nur Wellenpakete mit einer Periode von < 70 fs effektiv erzeugt werden, spielt dieses Kühlen mit einer Zeitkonstante von vielen ps [129, 101] für die Untersuchung der Oszillationen hier keine Rolle, da die Zeitskalen sehr verschieden sind.

Neben der oben beschriebenen Grundzustandsabsorption gibt es auch noch weitere Prozesse (stimulierte Emission, stimulierter Ramaneffekt, Absorption des angeregten Zustandes $S_1 \rightarrow S_n, \dots$), die in Pump-Probe-Messungen zu einem Signal führen. Für eine detaillierte Behandlung der verschiedenen spektroskopischen Detektionsprozesse sei der Leser auf die Literatur verwiesen ([140, 142, 189] oder [9] Kap. 9).

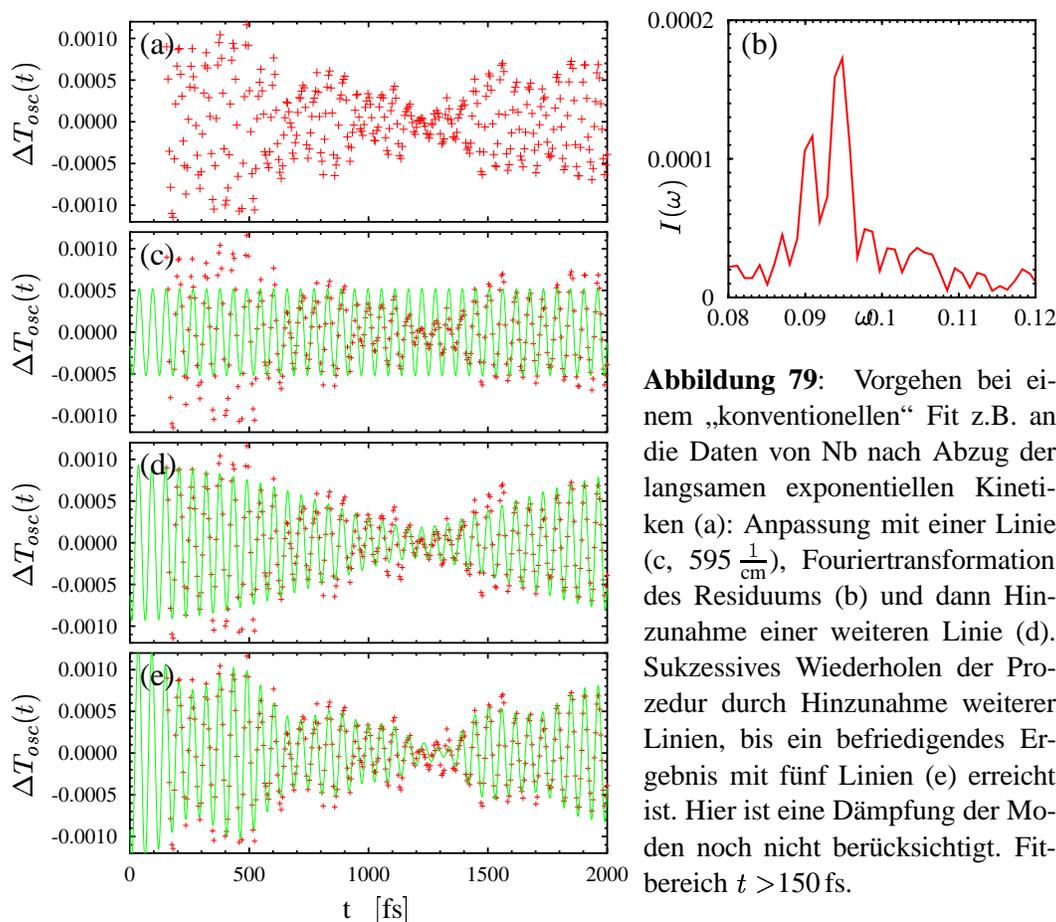


Abbildung 79: Vorgehen bei einem „konventionellen“ Fit z.B. an die Daten von Nb nach Abzug der langsamen exponentiellen Kinetiken (a): Anpassung mit einer Linie (c, $595 \frac{1}{\text{cm}}$), Fouriertransformation des Residuums (b) und dann Hinzunahme einer weiteren Linie (d). Sukzessives Wiederholen der Prozedur durch Hinzunahme weiterer Linien, bis ein befriedigendes Ergebnis mit fünf Linien (e) erreicht ist. Hier ist eine Dämpfung der Moden noch nicht berücksichtigt. Fitbereich $t > 150$ fs.

6.3.3 Wellenpaketbewegung im Nb^+ und FcNb^+

Zur quantitativen Erfassung der Oszillationen auf den Meßsignalen wurde zunächst der Versuch unternommen, die Algorithmen für einen globalen Fit aus [97] und [101] um ein Modell für die hier beobachteten Oszillationen zu erweitern. Was in den zitierten Arbeiten am Oxazin1 funktionierte, scheiterte hier jedoch wegen der noch reichhaltigeren Eigenschaften des FcNb-Datensatzes²²³ und den noch ausstehenden Erklärungen für diese (siehe Kapitel 6.3.4 und 6.3.5). Dennoch soll kurz auf die Methodik beim Fitten von derartigen oszillatorischen Signalen eingegangen werden. Zunächst werden die Meßkurven von den durch die ET-Kinetik und die Solvation verursachten langsamen Signalbeiträgen befreit, so daß allein die oszillatorischen Beiträge übrigbleiben. Abbildung 79(a) zeigt das für eine Meßkurve am Nilblau. Da die Energielandschaft für die Anpassung einer Überlagerung von Sinusfunktionen an diese Daten in der Regel äußerst komplex ist, wird jeder Fitalgorithmus in suboptimalen Nebenminima „hängenbleiben“, wenn man nicht schon mit sehr guten Startwerten beginnt.

Als Ausweg beginnt man mit einer einzigen Mode und nimmt nacheinander immer mehr Mo-

²²³ Der Fit in [97] und [101] basierte auf einem Modell, das S_0 - und S_1 -Wellenpakete, den Elektrontransfer sowie ein Kühlen im Grundzustand enthielt. Die Spektren der jeweiligen Beiträge wurden durch Splines modelliert, so daß deren spektrale Oszillation einbezogen werden konnte. Selbst unter Hinzunahme eines dynamischen Stokes-Shifts und einer wellenlängenabhängigen Zeitaufösung konnte keine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßdaten am FcNb erzielt werden, vgl. Kapitel 6.3.4 und 6.3.5 ab den Seiten 129 bzw. 137.

den hinzu, wobei man die Startwerte für die jeweils neue Mode aus der Fouriertransformation des aktuellen Residuums bestimmt. Man setzt für die neue Mode eine Sinuskurve mit der Frequenz an, die im Fourierspektrum des Residuums die maximale Amplitude hat. Mit einem nichtlinearen Fitalgorithmus (z.B. Levenberg-Marquardt, gnuplot3.6, [115]) werden nun Phase, Amplitude und Frequenz dieser neuen Mode angepaßt²²⁴, um dann in einem weiteren Durchgang nochmals alle Parameter, also auch die der Moden aus den vorhergehenden Durchgängen, freizugeben. Abbildung 79(c) zeigt die Daten aus (a) zunächst mit einer optimal angepaßten Mode (diese entspricht der prominenten $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie). In 79(b) ist die Fouriertransformierte des verbleibenden Residuums im Bereich um $600 \frac{1}{\text{cm}}$ mit zwei weiteren Linien abgebildet. Nimmt man die intensivere der beiden hinzu und führt wieder den nichtlinearen Fit aus, so kommt man zu der schon wesentlich besseren Anpassung der Daten in Abb. 79(d). Mit zunehmender Anzahl an Moden wird der auszuführende Fit instabiler. Mehr als fünf Moden, die wie im vorliegenden Beispiel relativ dicht benachbart sind, lassen sich in der Regel nicht auf diese Weise handhaben. Das Ergebnis für fünf Moden zeigt 79(e) – hier werden die Daten schon sehr gut wiedergegeben. Bei den Fits in Abbildung 79 wurde noch keine Dämpfung der einzelnen Linien berücksichtigt, und es wurden nur Datenpunkte für Verzögerungszeiten > 150 fs in den Fit mit einbezogen, um die Anpassung nicht durch kohärente Artefakte sowie unzureichend abgezogene Kinetiken zu beeinträchtigen.

Dieses Verfahren für noch mehr Linien und in Form eines globalen Fits zu realisieren scheiterte auch aufgrund der vielen weiteren Signalanteile des Datensatzes beim reaktiven System, auf die in den Kapiteln 6.3.4 und 6.3.5 noch näher eingegangen wird. Ein ganz anderer Ansatz, die oszillatorischen Beiträge quantitativ zu erfassen, ist eine direkte Anwendung der Fouriertransformation [196]:

Um die FFT-Algorithmen benutzen zu können ([115], Kap. 12), muß der Datensatz nach Abzug der langsamen Kinetiken zunächst auf eine Länge gebracht werden, die eine Zweierpotenz ist. Man erreicht dies durch Anhängen von Nullen an den Datensatz, bis die gewünschte Länge erreicht ist (Padding). Dadurch ergibt sich auch eine höhere Auflösung in den Fourierspektren. Nach der Fouriertransformation ist es wichtig, von Real- und Imaginärteil zu Amplitude und Phase überzugehen, um aussagekräftige Amplitudenspektren zu erhalten. Die Abbildungen 80 und 81 zeigen die Ergebnisse für beide Systeme. Dabei wurde für jede Abfragewellenlänge λ_{PR} gesondert eine Fouriertransformation vorgenommen und das erhaltene Amplitudenspektrum in Form einer zweidimensionalen Falschfarbendarstellung mit **logarithmischer** Farb-Skala aufgetragen [196]. Zusätzlich sind die 35 stärksten Ramanlinien als rote Linien mit eingezeichnet. Wegen der Vielzahl von Linien wurden die Daten auf zwei Plots aufgeteilt: Abbildung 80 zeigt den Bereich niedriger Frequenzen, Abbildung 81 den hoher Frequenzen, jeweils oben (a) für das nichtreaktive und unten (b) für das reaktive System.

²²⁴ Dabei empfiehlt es sich, nicht alle Parameter sofort freizugeben, sondern sie zunächst einzeln zu optimieren und dann am Schluß kollektiv freizugeben.

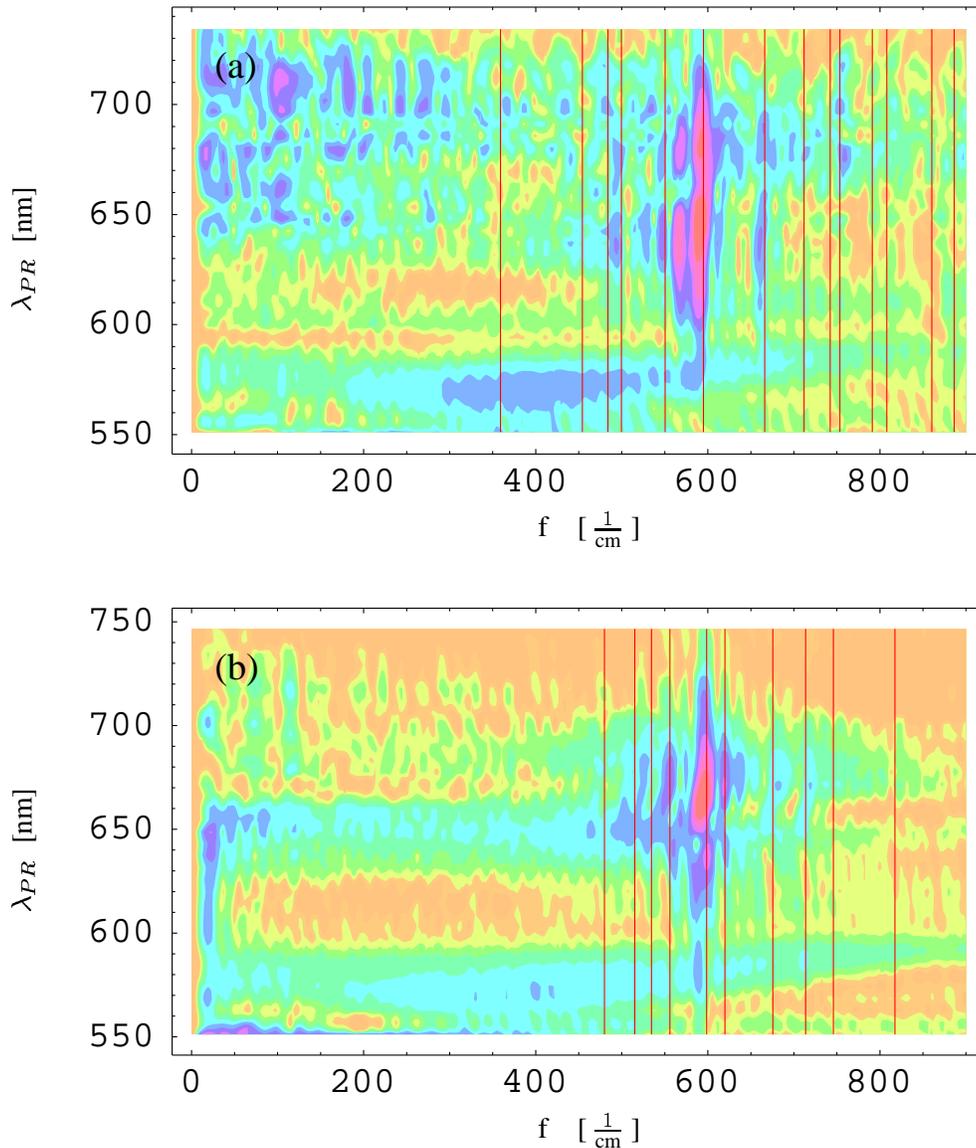


Abbildung 80: FFT-Plots [196] des nichtreaktiven Systems Nb^+/EtOH (a) sowie des reaktiven Systems $\text{FcNb}^+/\text{EtOH}$ (b) jeweils mit den experimentell bestimmten Resonanzra-manlinien (rot) im unteren Frequenzbereich: $0 \frac{1}{\text{cm}} - 900 \frac{1}{\text{cm}}$. Erkennbar ist in (a) z.B. die zur S_0 -Wellenpaketslinie bei $\approx 595 \frac{1}{\text{cm}}$ gehörende, anharmonisch verschobene Linie des S_1 -Wellenpaketes bei etwa $570 \frac{1}{\text{cm}}$.

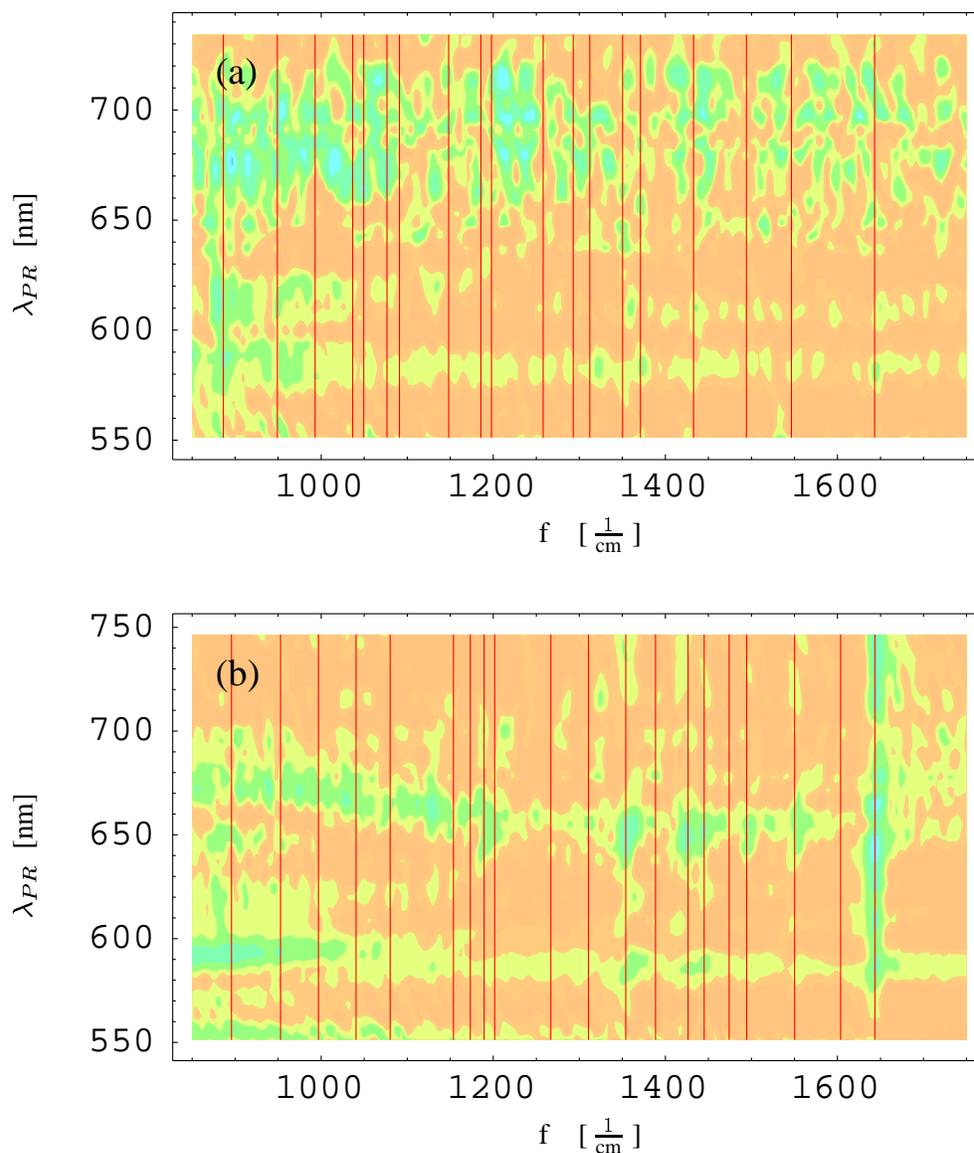


Abbildung 81: FFT-Plots [196] des nichtreaktiven Systems Nb^+/EtOH (a) sowie des reaktiven Systems $\text{FcNb}^+/\text{EtOH}$ (b) jeweils mit den experimentell bestimmten Resonanzramanlinien (rot) im oberen Frequenzbereich: $850 \frac{1}{\text{cm}}$ - $1750 \frac{1}{\text{cm}}$. Durch die Vielfalt an Linien (S_0 und S_1 -Wellenpakete mit jeweils zueinander verschobenen Linien) sind die einzelnen Linien im nichtreaktiven Fall (a) nicht aufzulösen – siehe Text.

Ein Vergleich mit den stkrksten Linien aus den Ramanspektren, Abb. 73, Seite 113, ergibt im Falle des reaktiven Systems (hier ist im Beobachtungszeitraum $t_0 > 150$ fs der angeregte Zustand praktisch nicht besetzt) eine ausgezeichnete Ubereinstimmung zwischen diesen Grundzustandsramanlinien und den in den zeitaufgelsten Daten beobachteten Oszillationen – sogar bis hinauf zu $1650 \frac{1}{\text{cm}}$. Im Falle des nichtreaktiven Systems (hier ist auch fr $t_0 > 150$ fs der elektronisch angeregte Zustand noch besetzt) sind im Bereich ober 1000 $\frac{1}{\text{cm}}$ dagegen keine Linien mehr zu sehen. Dafur gibt es z.B. zwischen den vom Ramanspektrum her bekannten Linien bei $550 \frac{1}{\text{cm}}$ und $595 \frac{1}{\text{cm}}$ eine weitere. Dabei handelt es sich offensichtlich um Beitrage des Wellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand S_1 . Diese Linie zeigt sich im reaktiven System nur auerst schwach, da hier der S_1 -Zustand durch den Elektrontransfer binnen 100 fs entvokert wird. Die neue Linie bei etwa $570 \frac{1}{\text{cm}}$ ist das S_1 -Pendant der starken Linie bei $595 \frac{1}{\text{cm}}$, das durch die abweichende Struktur des Elektronensystems im S_1 -Zustand um $25 \frac{1}{\text{cm}}$ nach unten verschoben ist. Durch diese Verschiebung von Linien aus dem S_1 -Zustand, die bei entsprechend kleiner Verschiebung und der gegebenen Aufbssung²²⁵ von den Grundzustandslinien nicht getrennt werden konnen, kommt es gerade im oberen Frequenzbereich $>900 \frac{1}{\text{cm}}$ dazu, dab die einzelnen Linien nicht mehr aufgelst werden. Um hier Abhilfe zu schaffen, mubte z.B. die Schrittweite um mindestens einen Faktor zwei verringert werden²²⁶.

Eine weiteres interessantes Merkmal in Abbildung 80 ist, dab im reaktiven System bei einer Abfragewellenlange von $\lambda_{Pr}^{\text{min, FcNb}} \approx 650$ nm insbesondere bei der starken $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie ein Minimum zu erkennen ist (im nichtreaktiven System liegt dieses „Loch“ langwelliger bei $\lambda_{Pr}^{\text{min, Nb}} \approx 665$ nm). Nach obigen Ausfuhrungen (Kap. 6.3.2) verursachen die Wellenpaketbewegungen ein periodisches, spektrales Rot- und Blauverschieben der Spektren (Emission wie auch Absorption). Oszillationen im MeBsignal tauchen also nur dort auf, wo das zugrundeliegende Spektrum einen Gradienten aufweist. Das „Loch“ ist also darauf zuruckzufuhren, dab das oszillierende Spektrum des Grundzustandes hier sein Maximum und damit keinen Gradienten hat (vgl. Kap. 6.3.2 und spater 6.3.5). Entsprechend der langwelligeren Grundzustandsabsorption im System $\text{FcNb}^+/\text{EtOH}$ ist bei diesem auch das „Loch“ etwas langwelliger als beim Nb^+/EtOH -System (vgl. cw-Spektren, Abb. 72, Seite 112).

Insgesamt sind also die oszillatorischen Beitrage in den Messungen im wesentlichen auf ein durch den Anregungsimpuls im Grundzustand präpariertes Wellenpaket sowie dessen zeitliche Propagation zuruckzufuhren. Der angeregte Zustand spielt im reaktiven System keine Rolle und auch im nichtreaktiven System sind nach Durchgang des Anregungsimpulses weniger als 10 % der Molekule im S_1 -Zustand, so dab die zugehorigen Linien schwacher sind als die des Grundzustandswellenpaketes (bei etwa 30 % der Molekule wird durch den stimulierten Raman-effekt ein Grundzustandswellenpaket erzeugt [101]).

²²⁵ Die Einschrankung ist dabei nicht die Zeitaufbssung des Experimentes, sondern die Anzahl der aufgenommenen Zeitpunkte (hier ≈ 300). Diese bestimmt namlich die Aufbssung des bei der Fouriertransformation erhaltenen Amplitudenspektrums.

²²⁶ Aber mit mechanischen, spindelgetriebenen Linearverschiebern stellen die verwendeten $5 \frac{1}{3}$ fs bereits die untere Grenze dar (4-fach gefaltetes Delay $\Rightarrow 5 \frac{1}{3}$ fs Schrittweite entspricht $0.4 \mu\text{m}$ Fahrweg). Man mubte stattdessen auf piezomechanische Verfahren oder gar optische zuruckgreifen (In [197] wird z.B. ein akusto-optisches Verfahren beschrieben, welches durch seine beachtliche Geschwindigkeit sogar Scans mit stochastischer Wahl der Delaypunkte zulassen wurde, was wiederum bei der Kompensation von Langzeitdrifts sehr hilfreich ware.).

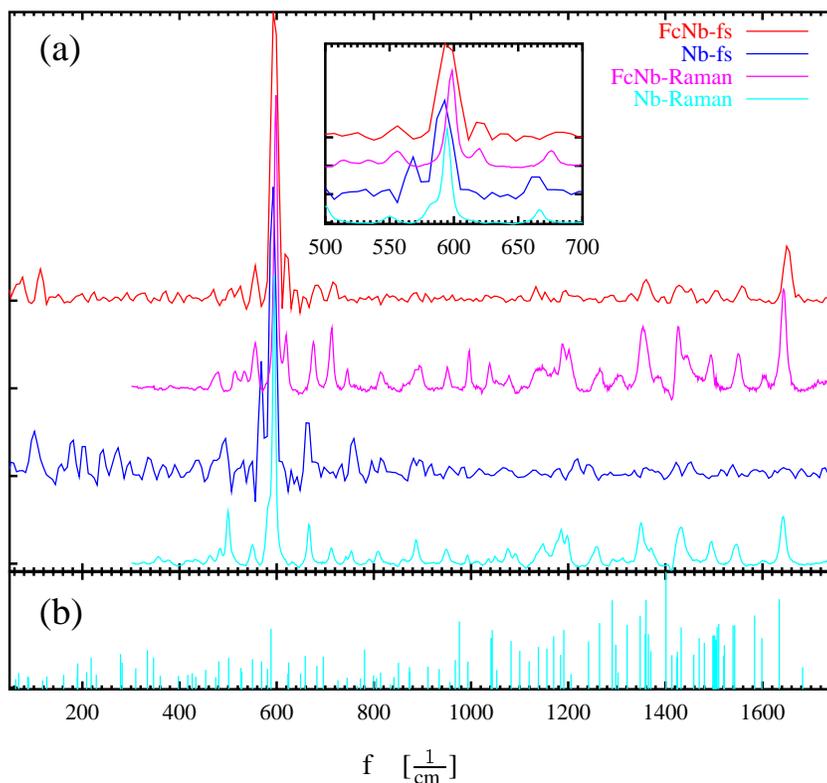
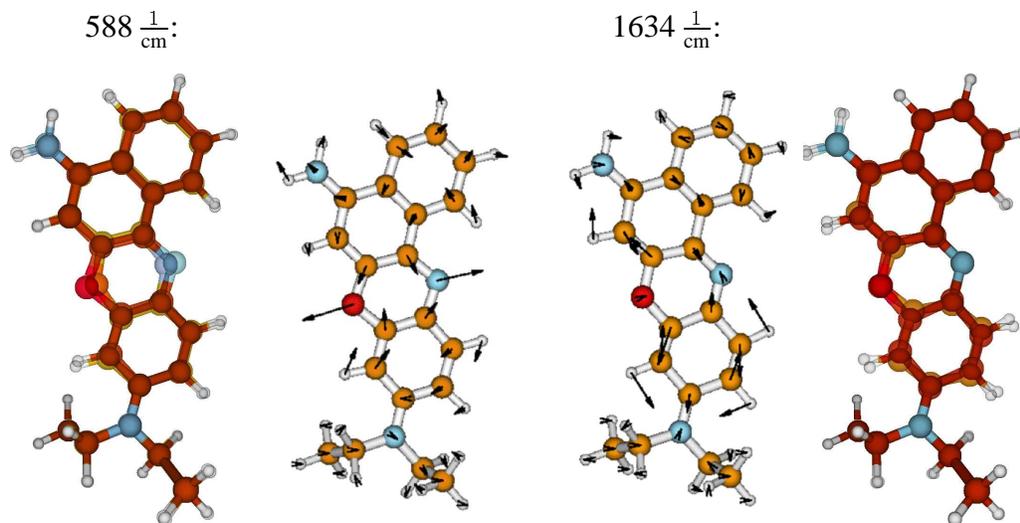


Abbildung 82: Vergleich zwischen den fs- und den Resonanzramanmessungen für FcNb⁺ und Nb⁺ (a) sowie mit den DFT-Rechnungen für Nb⁺ (b, zum Maßstab der Intensitäten bei den DFT-Ergebnissen siehe Text oder Fußnote 228). Die eingefügte Graphik oben zeigt eine Ausschnittsvergrößerung im Bereich von 600 $\frac{1}{\text{cm}}$. Unten: identifizierte Normalmoden im Nb⁺ aus den DFT-Rechnungen.



Die Frequenz der beobachteten Grundzustandswellenpaketbewegungen deckt sich dabei, wie der obere Teil (a) von Abbildung 82 zeigt, mit den aus Resonanzramanmessungen erhaltenen Spektren: Dort ist das Resonanzramanspektrum den durch Mittelung über alle Abfragewellenlängen λ_{Pr} erhaltenen Amplitudenspektren gegenübergestellt. Vergleicht man zudem noch die auf beide Arten gemessenen Ramanspektren mit dem aus den DFT-Rechnungen für das Nilblau erhaltenen²²⁷, so können trotz der großen Vielfalt an Linien (siehe Abbildung 82(b)) die zwei prominentesten Linien bei $595 \frac{1}{\text{cm}}$ und $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ konkreten Normalmoden zugeordnet werden (Abb. 82 unten). Dabei ist zu beachten, daß in Abbildung 82(b) der Maßstab für eine sinnvolle Darstellung²²⁸ der Ramanaktivität der Normalmoden zu Intensität ^{$\frac{1}{4}$} gewählt wurde. Die Zuordnung der beiden Moden ist damit offensichtlich. Zudem spricht für diese Zuordnung die folgende Überlegung: Beide Linien sind in den Resonanzramanspektren sowohl von Nb als auch von FcNb bei gleicher Frequenz und mit ähnlicher Intensität vorhanden, was auf viele andere Linien nicht zutrifft. Insbesondere ist deshalb zu erwarten, daß in beiden Fällen das Molekül eine Schwingung ausführt, die an der „Schnittstelle“ zum Ferrocene eine kleine Amplitude aufweist. Wäre dem nicht so, so müßte zumindest die spektrale Lage in Nb und FcNb verschieden sein, da das Vorhandensein des Ferrocenes in diesem Fall die Mode erheblich beeinflussen sollte. Wie der untere Teil von Abbildung 82 zeigt, ist aber das verbindende Stickstoffatom für beide zugeordneten Normalmoden praktisch in Ruhe. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die Zuordnung richtig ist.

6.3.4 Verzögert einsetzende Oszillationen

Im **reaktiven System** zeigen die Meßkurven für Abfragewellenlängen im Bereich von 586 nm bis 634 nm ein interessantes Verhalten (Siehe Anhang G ab Seite 165 oder Abbildung 83(a)): Nach dem ET-bedingten Verschwinden der Oszillationen des Wellenpaketes im S_1 -Zustand innerhalb der ersten 100 fs ist in den Messungen zunächst nur die $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode der Wellenpaketbewegung im Grundzustand zu sehen. Erst nach ca. 350 fs taucht die niederfrequente Grundzustandsoszillation mit $595 \frac{1}{\text{cm}}$ verzögert und nichtexponentiell auf. Vergleicht man dies mit einer unabhängig ausgeführten Messung unter einer kurzwelligeren Anregung (550 nm) mit deutlich längeren (≈ 30 fs) Impulsen, so ist dieses Verhalten dort nicht zu beobachten (\rightarrow Abb. 83(b)).

Abbildung 83(c) zeigt für eine Abfragewellenlänge von 595 nm von den exponentiellen Kinetiken befreite Kurven, an die jeweils eine Sinusschwingung mit geeigneter Dämpfung angepaßt wurde. Im grün gepumpten Fall (unten) lassen sich die Daten gut durch eine monoexponentiell gedämpfte Sinusschwingung beschreiben²²⁹. Im rot gepumpten Falle wurde als Amplitudenfaktor eine nichtexponentielle Fehlerfunktion verwendet, deren Breite 185 fs betrug und deren Zentrum bei ≈ 350 fs lag²³⁰. Das Auftauchen der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Oszillation ist also insbesondere mit einer exponentiell anschwellenden Amplitude nicht zu beschreiben.

²²⁷ Gaussian ermittelt dabei aus der Elektronenverteilung Intensitäten der zu erwartenden IR- und/oder Ramanlinien und berücksichtigt so in gewisser Weise die geltenden Auswahlregeln – diese Raman-Intensität ist die in Abbildung 82(b) aufgetragene Größe. Die berechneten Spektren können als eine Näherung für Resonanzramanmessungen verwendet werden (die Intensitäten können anders sein nicht jedoch die Frequenzen).

²²⁸ Durch die ungewöhnliche Wahl von Intensität ^{$\frac{1}{4}$} werden kleine Ramanaktivitäten angehoben und große geschwächt.

²²⁹ Da nur eine Frequenz verwendet wurde, wird die in den Meßdaten zu beobachtende Schwebung nicht modelliert (vergleiche Abbildung 79(c), Seite 123). Die Funktion hat die Form:

$$f(t) = A_0 \exp(t/410.7\text{fs}) \sin(0.110818t/\text{fs} - 6.195).$$

²³⁰ Die vollständige Fitfunktion lautet: $f(t) = \frac{1}{2} A_0 (1 + \operatorname{erf}(\frac{t-386.35\text{fs}}{135.6\text{fs}})) \sin(0.110887t/\text{fs} - 9.2705)$.

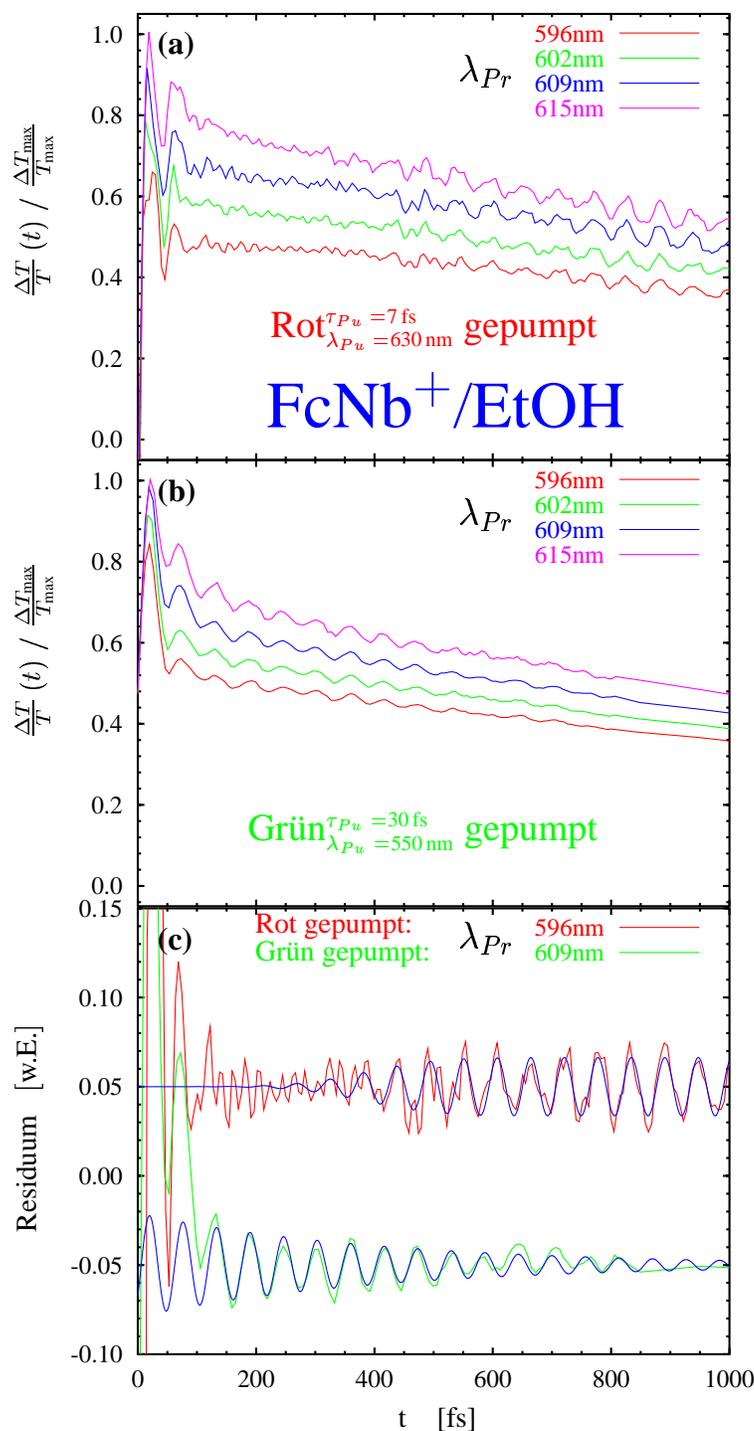


Abbildung 83: Rohdaten zu den Messungen am Ferrocene-Nilblau im Hinblick auf das verzögerte Einsetzen der Oszillation: (a) rot gepumpt (550 nm, vgl. Abb. 47 unten, Seite 69) und (b) grün angeregt (630 nm, vgl. Abb. 72 unten, Seite 112) sowie (c) jeweils Anpassung einer entsprechend gedämpften Sinusschwingung (oben rot, unten grün angeregt). Die Oszillationen innerhalb der ersten 150 fs stammen vom S_1 -Wellenpaket und wurden im Fit nicht berücksichtigt ($t_{\min}^{\text{Fit}} = 150 \text{ fs}$).

Eine Mglichkeit, die Daten bersichtlichlich fr alle λ_{Pr} auszuwerten, besteht darin, eine Sliding-Window-Fouriertransformation vorzunehmen [196, 115], d.h. man schneidet aus den Daten ein kleines Zeitfenster aus und transformiert dieses vollkommen analog zum oben beschriebenen Vorgehen. Ein Wiederholen der Prozedur fr verschiedene zeitliche Positionen des Fensters ergibt einen Satz Fourierspektren, die die zeitliche Entwicklung der Oszillation widerspiegeln²³¹. Die Kunst hierbei ist die Wahl einer geeigneten sogenannten Fenster-Funktion beim Ausschneiden der Daten. In dieser Arbeit kommt eine gauwfbrmige Fensterfunktion zum Einsatz, was mitunter zu Artefakten fhren kann²³². Andere Fenster, wie z.B. das Hann-Fenster oder das Welch-Fenster reduzieren diese Artefakte auf Kosten der Frequenzaufbssung. Es gilt also stets, einen geeigneten KompromiB zwischen hoher Frequenzaufbssung (langes Fenster), wenig Artefakten („weiche“ Flanken des Fensters) und guter Zeitaufbssung (kurzes Fenster, „harte Flanken“) zu finden.

Als Ergebnis erhlt man die Intensitt der Oszillation im MeBsignal I in Abhngigkeit der Zeit t , der Abfragewellenlge λ_{Pr} sowie der Frequenz der Oszillation ω . Visualisiert wird dieser vierdimensionale Datensatz $I(t, \omega, \lambda_{Pr})$ am besten durch eine Betrachtung verschiedener Schnitte: Abbildung 84 zeigt fr reaktives (rechts) und nichtreaktives System (links)

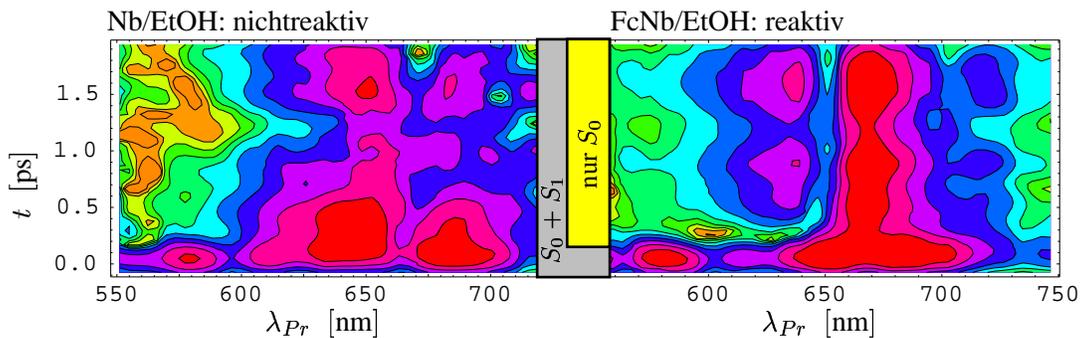


Abbildung 84: Sliding-Window-Transformation fr die $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode im nichtreaktiven Fall (links) sowie im reaktiven System (rechts). Die „Zeitaufbssung“ (der Breite des verwendeten GauBfensters entsprechend) liegt bei etwa 200 fs. Graphik Mitte: Im nichtreaktiven System wird stets eine Überlagerung von S_1 - und S_0 -Wellenpaketbewegung beobachtet, im reaktiven Falle trifft das nur fuer kleine Zeiten zu.

einen solchen Schnitt $I(t, 595 \frac{1}{\text{cm}}, \lambda_{Pr})$ einer Sliding-Window-Transformation. Dabei war die Breite des Fensters zu etwa 200 fs gewhlt, was einer Aufbssung in t -Richtung von ebenfalls etwa 200 fs entspricht. Die Wahl eines derartig schmalen Fensters reduziert die Aufbssung in ω -Richtung, so daB alle Linien in der Umgebung von $600 \frac{1}{\text{cm}}$ nicht mehr zu trennen sind, was zu der periodischen Struktur in t -Richtung fhrt (siehe Abbildung 84). Da die Mode mit $595 \frac{1}{\text{cm}}$ bei weitem die strkste ist, ist die Struktur nicht sehr ausgeprgt und hat eine kleine Modulationstiefe. Die Aufbssung der Schnitte in λ_{Pr} -Richtung unterliegt natrlich generell keinen Aufbssungsbeschrnkungen.

²³¹ Wegen des Fensters trgt hier bei jedem Fourierspektrum nur ein Teil der MeBpunkte bei. Daher ist die Auflsung in ω , also der Frequenz der beobachteten Oszillation, gegenber einer Transformation des gesamten Datensatzes reduziert.

²³² Die Anwendung z.B. eines Rechteckfensters (scharfe Flanken!) auf ein Signal, das nur eine schmalbandige Frequenzkomponente enthlt, fhrt im Fourierspektrum durch das scharfe Abschneiden an den Rndern neben der eigentlichen Linie zu weiteren Nebenmaxima [115]. Ein gauwfbrmiges Fenster reduziert diese Artefakte bei vertretbarer Zeitaufbssung (in t).

Bei der Betrachtung der in Abbildung 84 gezeigten Schnitte zur zeit- und beobachtungswellenlängenabhängigen Intensität der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie fällt auf, daß im nichtreaktiven System das spektrale Minimum bei $\lambda_{Pr} \approx 660 \text{ nm}$ von Anfang an vorhanden ist. Dieses ist dem Maximum des oszillierenden Spektrums zuzuordnen und schiebt mit der Zeit allenfalls leicht zu längeren Wellenlängen. Im reaktiven Fall ist die Struktur anders: Auf der langwelligen Seite ($\lambda_{Pr} > 650 \text{ nm}$) ist die Oszillation von Anfang an zu sehen, während auf der kurzwelligen Seite nach dem Abklingen der durch das S_1 -Wellenpaket verursachten Signale die Oszillationen erst nach ca. 400 fs bei vielen Abtastwellenlängen simultan auftauchen - also genau das oben aus den Einzelkurven vorhergesagte Verhalten zeigen.

Zu einer quantitativen Auswertung kann nun aus den Daten der Sliding-Window-Transformation die spektrale Signatur der Oszillationen bestimmt werden. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Oszillationen durch ein periodisches rot- und blauschieben des Spektrums hervorgerufen werden, also im wesentlichen der Gradient des Spektrums detektiert wird, kann aus den Amplituden der Oszillationen ein normiertes Spektrum durch Integration berechnet werden:

$$Sp(t, \omega, \lambda) = \frac{\int_{\xi=\lambda_{Pr}^{min}=550 \text{ nm}}^{\lambda} \tilde{I}(t, \omega, \lambda_{Pr}) d\lambda_{Pr}}{\max_{\zeta \in [550 \text{ nm}, 750 \text{ nm}]} \left\{ \int_{\xi=\lambda_{Pr}^{min}=550 \text{ nm}}^{\zeta} \tilde{I}(t, \omega, \lambda_{Pr}) d\lambda_{Pr} \right\}} \quad (24)$$

Da die Fouriertransformation aber nur die Amplitude I liefert, muß am Ort des Maximums des Spektrums, dem „Loch“ in den Fourierplots entsprechend, vor der Integration noch das Vorzeichen der Amplitude umgekehrt werden²³³: $I \rightarrow \tilde{I}$. In Abbildung 85 ist in der Mitte beispielhaft ein solches Spektrum $\tilde{I}(t, 595 \frac{1}{\text{cm}}, \lambda_{Pr})$ im reaktiven System vor der Integration gezeigt, wobei in diesem Fall der Vorzeichenwechsel für große Beobachtungszeiten bei 652 nm erfolgt.

Die dreidimensionalen Graphiken in Abb. 85 zeigen die rekonstruierten und normierten Spektren²³⁴ nach Gl. (24): Im Falle des nichtreaktiven Systems (links) stimmt das Spektrum erwartungsgemäß für alle Zeiten sehr gut mit dem Grundzustandsspektrum überein. Das ist damit im Einklang, daß das Grundzustandswellenpaket den Hauptbeitrag liefert. Im Falle des reaktiven Systems ist diese Übereinstimmung nur für große Zeiten $t > 1 \text{ ps}$ gegeben. Für kurze Zeiten hat das Spektrum in Richtung kurzer Wellenlängen $< 650 \text{ nm}$ einen Ausläufer, der nichtexponentiell nach 400 fs verschwindet.

Für dieses Phänomen seien im folgenden einige Interpretationsansätze gegeben:

- Ein **dynamischer Stokes-Shift** einer stimulierten Emission würde dazu führen, daß die scharfe kurzwellige Flanke der Emission mit der Zeit hin zu längeren Wellenlängen verschoben wird. Damit würde eine Oszillation der stimulierten Emission, die zuerst

²³³ An der Stelle des spektralen Minimums λ_{Pr}^{min} ergibt sich bei den beobachteten Oszillation ein Phasensprung von 180° : Während das Spektrum z.B. zu längeren Wellenlängen hin schiebt, nimmt das Signal für Abtastwellenlängen $\lambda_{Pr} > \lambda_{Pr}^{min}$ zu und für $\lambda_{Pr} < \lambda_{Pr}^{min}$ ab.

Zu diesem Zweck wurde für die zeitabhängige Position des „Loches“ eine Funktion $\lambda_L(t)$ ermittelt und diese Vorzeichenumkehr der Amplitude automatisch vorgenommen:

$$\tilde{I}(t, f, \lambda_{Pr}) = (2\Theta(\lambda_{Pr} - \lambda_L(t)) - 1) I(t, f, \lambda_{Pr}).$$

²³⁴ Die Integration in (24) entspricht einer Integration in λ_{Pr} -Richtung bei fester Zeit t . Für Zeiten $t < 200 \text{ fs}$ wurde das Spektrum von 200 fs eingezeichnet, da hier einerseits Gibbs-Artefakte und andererseits der im reaktiven Fall für ca. drei Perioden vorhandene oszillatorische Beitrag des S_1 -Wellenpaketes stören (vgl. Abb. 83(a)).

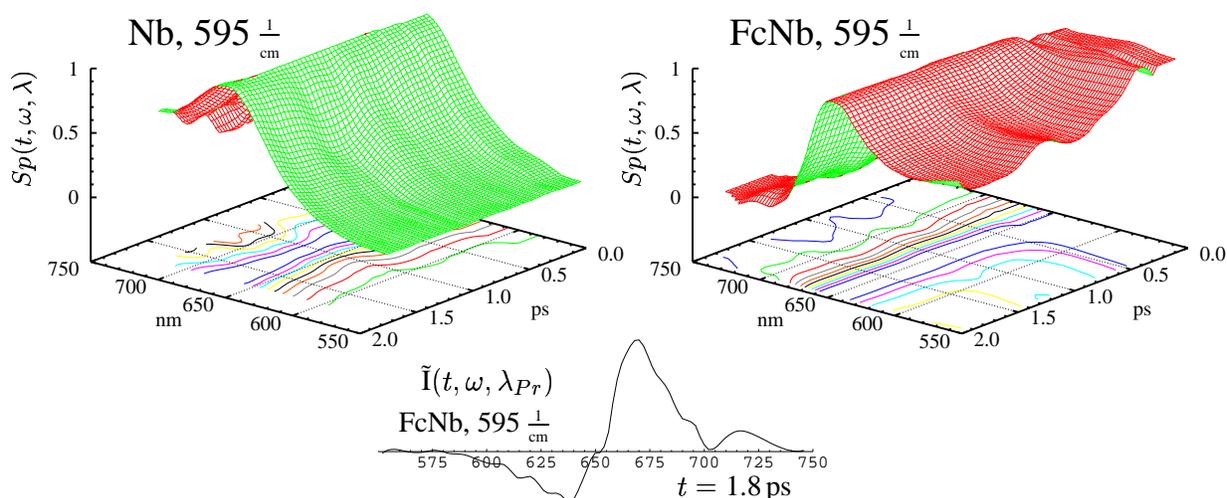


Abbildung 85: Das der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode zugrundeliegende oszillierende Spektrum $S_p(t, \omega, \lambda)$ in Abhängigkeit von der Zeit t jeweils für das nichtreaktive System (oben, links) und das reaktive System (oben, rechts). Die zeitabhängigen Spektren wurden durch Integration nach Gl. 24 aus den Sliding-Window-Fouriertransformationen $I(t, \omega, \lambda_{P_r})$ bestimmt (siehe Abb. 84 und Text). Das Diagramm unten in der Mitte zeigt exemplarisch $\tilde{I}(t, \omega, \lambda_{P_r})$, das von der Abfragewellenlänge λ_{P_r} abhängige Amplitudenspektrum der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode beim System FcNb/EtOH zum Zeitpunkt $t = 1.8 \text{ ps}$ (zur Berechnung von \tilde{I} siehe Text und Fußnote 233 auf Seite 132). Für $t < 200 \text{ fs}$ wurde jeweils das Spektrum für $t = 200 \text{ fs}$ gezeichnet, um Artefakte durch die S_1 -Wellenpaketbewegung zu unterdrücken (siehe Abb. 83, Seite 130). Deutlich zeigt sich die Veränderung des ermittelten zeitabhängigen Spektrums beim reaktiven System (rechts) im kurzwelligen Bereich und in der ersten Pikosekunde.

noch zu beobachten ist, relativ plötzlich und nichtexponentiell verschwinden. Umgekehrt würde dafür bei längeren Wellenlängen eine Oszillation ebenso nichtexponentiell auftauchen. Diese Hypothese kommt für das verspätete Einsetzen hier aber nicht in Frage, da

- in einem solchen Fall keinesfalls das Einsetzen der Oszillationen in einem größeren spektralen Bereich simultan erfolgen kann (vgl. Abb. 84, rechts) — stattdessen müßte das Signal bei den kürzeren Wellenlängen deutlich früher auftauchen oder verschwinden, im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.
- in diesem reaktiven System der S_1 -Zustand durch Elektrontransfer innerhalb von 100 fs entleert wird, also zu späteren Zeiten keine stimulierte Emission mehr vorhanden sein kann.

→ Zusätzlich zu der vom Grundzustandsbleichen des FcNb herrührenden **spektralen Komponente**, die derjenigen zu späten Zeiten ($> 1 \text{ ps}$) entspricht, könnte für kleine Zeiten eine weitere kurzwelligere vorhanden sein. Im fraglichen Wellenlängenbereich würden sich die Oszillationen kompensieren, bis die zusätzliche Komponente nach etwa 300 fs verschwindet, und nur die des ausgebleichten Grundzustandes übrigbliebe. Diese zusätzliche Komponente müßte also im Bereich $< 550 \text{ nm}$ ihr Maximum haben und entweder ein Bleichen sein, das synchron zum Grundzustand oszilliert oder aber eine Absorption, die um 180° phasenverschoben oszilliert.

Weder der angeregte Zustand kommt hierfür in Frage, da er bereits nach 100 fs entleert ist, noch der ladungsverschobene, da dieser mit 1.4 ps zu lange lebt. Im freien Ferrocene (siehe Abbildung 97, Anhang F auf Seite 163, [198]) gibt es zwar bei $600 \frac{1}{\text{cm}}$ zwei schwache Linien, jedoch sprechen sowohl die geringe Oszillatorstärke als auch die Kurzwelligkeit der Absorption im Fc und Fc^+ gegen das Ferrocene als Ursache für eine zusätzliche Absorption ([187], Anhang F, Seite 164).

- Eine **Veränderung** der Moleküle, wie z.B. eine Konformationsänderung in der Brücke zwischen Fc und Nb^+ , die durch die Ladungsverschiebung induziert wird, könnte der Auslöser sein. Durch das umgebende Lösungsmittel sollte dieser Prozeß aber wesentlich langsamer sein. Eine Deprotonierung, also ein Verlust des Wasserstoffes an der Brücke, würde eine Veränderung des Absorptionsspektrums gemäß Abbildung 70, Seite 110 hervorrufen. Dieser Prozeß sollte auf der richtigen Zeitskala ablaufen. Jedoch ist es nicht wahrscheinlich, daß die Schwingungsenergie eines Grundzustandswellenpaketes ausreicht, um hier eine Deprotonierung zu bewirken. Außerdem müßte der Effekt dann auch im nichtreaktiven System auftreten. Es bleibt also die Möglichkeit, daß infolge der Ladungsverschiebung eine Deprotonierung auftritt, aber dann kann für das deprotonierte FcNb nicht das Spektrum aus Abbildung 70 angesetzt werden, da auch noch der Ladungstransfer hinzukommt. Das resultierende Spektrum liegt wesentlich kurzwelliger [173], so daß dieses ebenfalls nicht die kompensierende Komponente sein kann: Es müßten dann bei noch kurzwelligerer Beobachtung, z.B. bei 544 nm, noch Oszillationen erkennbar sein, was aber nicht der Fall ist (die Zeitaufösung der Apparatur ist dafür ausreichend, da die $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie überall nachweisbar ist).
- In [199] wird von einem **verzögert im Grundzustand auftauchenden Wellenpaket** berichtet: Das Wellenpaket wechselt unter Beibehaltung seiner Kohärenz auf die Potentialfläche des ladungsverschobenen Zustandes und taucht nach einer gewissen Verzögerungszeit im Grundzustand auf. In [199] wurde dies an einer mit $33 \frac{1}{\text{cm}}$ sehr niederfrequenten Linie durch deren anormale²³⁵ Phasenlage von -120° nachgewiesen. Im vorliegenden Falle müßte das Modell der Potentialflächen wie in Abbildung 86 aussehen: Das Wellenpaket wechselt zunächst unter Beibehaltung seiner Kohärenz innerhalb von 100 fs auf die Potentialfläche des ladungsverschobenen Zustandes. Dort propagiert es weiter, bis es an der konischen Durchschneidung mit der Grundzustandspotentialfläche auf selbige wechselt und dann dort weiterpropagiert. Daß der Wechsel von einer Potentialfläche auf eine andere eine Schwingungskohärenz erzeugen kann, wurde in Rechnungen bereits gezeigt [200]. Inwieweit ein solches Wellenpaket seine Kohärenz aber so lange behalten kann, und ob mit einem derartigen vereinfachten Modell ein verzögertes Auftauchen einer Oszillation in Kurzzeitmessungen erklärt werden kann, ist Gegenstand laufender Untersuchungen bei Prof. Domcke an der TU-München [193]. In jedem Fall müssen bei solchen Rechnungen auch die spektral dispergierten Pump-Probe-Signale berechnet werden, um zu sehen ob, das Modell auch richtig vorhersagt, daß im langwelligen Spektralbereich die Oszillationen von Anfang an zu beobachten sind [190].
- Ein Problem mit diesem vereinfachten Modell besteht auf jeden Fall darin, daß der ladungsverschobene Grundzustand (CT) 1.4 ps lang lebt, also das Wellenpaket nicht kom-

²³⁵ Oszillationen, die durch einen stimulierten Ramanprozeß initiiert werden, sollten alle dieselbe Phasenlage und insbesondere einen cosinusförmigen Verlauf haben [199]. Wie Abbildung 79 auf Seite 123 zeigt, ist das für die $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode in den Messungen erfüllt.

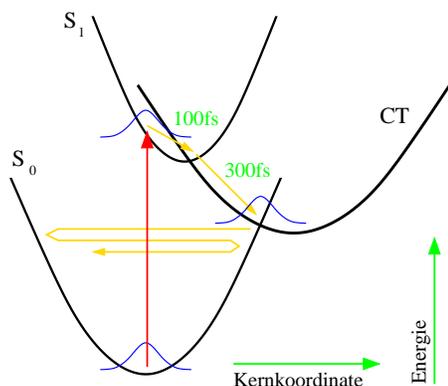


Abbildung 86: Ein mögliches Modell für das verzögerte Auftauchen der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie in Anlehnung an [199, 193]: Das Wellenpaket behält seine Kohärenz bei der Ladungsverschiebung, also dem Wechsel von der S_1 - auf die CT-Potentialfläche. Es propagiert weiter, bis es an der konischen Durchschneidung zum Grundzustand S_0 angekommen ist, um dort wiederum seine Kohärenz beim Wechsel auf die Grundzustandspotentialfläche beizubehalten. Dort oszilliert es dann bis zu seiner Dephasierung weiter.

plett nach 400 fs auf die Grundzustandsfläche wechseln kann: Ein so abrupter Wechsel müßte sich außerdem auch in den spektralen Eigenschaften und damit den langsamen Kinetiken durch eine Nichtexponentialität bemerkbar machen (stufenförmiges Abnehmen der Population [193]).

- Durch den stimulierten Ramanprozeß könnten im Bereich um $600 \frac{1}{\text{cm}}$ mehrere Moden so gestartet werden, daß es durch eine **Schwebung** zwischen diesen zu dem anscheinend verspäteten Einsetzen kommt²³⁶. Betrachtet man hierzu Abbildung 80(b) auf Seite 125, so können jedoch kaum mehr als vier Moden dazu beitragen. Es konnte aber mit vier Moden mittels einer Monte-Carlo-Suche kein Modell gefunden werden²³⁷, das ein solches Verhalten erklären würde. Außerdem müßten Rekurrenzen auftreten, wenn die Moden nicht auch noch geeignete Dämpfungen haben. Zu guter letzt müßten alle Moden im Zeitnullpunkt mit einer Phasenlage von 0° oder 180° starten (vgl. voriger Punkt, [199]), so daß auch die Hypothese einer Schwebung verworfen werden kann.
- Eine **transiente Brechzahländerung**, die an die Oszillation des Moleküles koppelt und hier (anormale Dispersion durch Absorption des Farbstoffes) besonders stark ist, könnte die kompensierende oszillatorische Komponente liefern. Inwieweit die Wellenpaketbewegung des Moleküles den Brechungsindex moduliert, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

Insgesamt kann beim momentanen Stand der Auswertung also keine konsistente Erklärung für das verzögerte Erscheinen der Oszillationen im kurzwelligen Detektionsbereich gegeben werden, zumal das Verhalten der hochfrequenten $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie z.B. gänzlich anders ist: Diese ist zwar stärker gedämpft als die bei $595 \frac{1}{\text{cm}}$, aber von Anfang an sichtbar²³⁸. Auch tritt der Effekt nur bei Anregung mit sehr kurzen roten Impulsen auf (also mit wenig Überschußenergie),

²³⁶ Auch ein in diesem spektralen Bereich gegenphasig schwingendes S_1 -Wellenpaket würde natürlich darunter fallen. Aber die Abklingzeit desselben ist mit 100 fs (Entvölkerung des S_1 -Zustandes) zu kurz.

²³⁷ Mit einem Computerprogramm wurden vier Moden mit verschiedenen Frequenzen, Amplituden, Phasen und Dämpfungen überlagert und jeweils automatisch deren Verhalten bewertet. Auch vielen tausend Versuchen konnte kein zu Abb. 83(a) vergleichbares Verhalten erzeugt werden.

²³⁸ Nach 1 ps ist deren Amplitude bereits auf $\approx \frac{1}{3}$ ihres Startwertes abgefallen. Besonders auffallend ist die $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Oszillation in den Kurven um $\lambda_{Pr} = 600 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 83, Seite 130), da die $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode hier für $t < 300 \text{ fs}$ fehlt.

und der Elektrontransfer scheint ebenfalls eine essentielle Rolle zu spielen, da im nichtreaktiven System das Phänomen gleichfalls nicht zu beobachten ist. Wie aktuelle Auswertungen am Elektrontransfersystem Oxazin1/DMA zeigen, ist dort der Effekt, wenn auch deutlich schwächer, ebenfalls nachweisbar (siehe Abbildung 101 im Anhang H auf Seite 175, sowie [196]). Ein Vergleich der beiden Systeme sowie eine weiterführende experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge können helfen, diesem Phänomen auf den Grund zu gehen.

6.3.5 Transiente Brechzahländerungen

Betrachtet man nochmals Abb. 74(f) (FcNb/EtOH, $\lambda_{Pr} = 703$ nm) und hier insbesondere die kleine Graphik ab einer Zeit von 1.5 ps, so fällt auf, daß auch nach über 1.5 ps noch Oszillationen zu beobachten sind, obwohl der nichtoszillatorische Signalanteil schon längst abgeklungen ist ($\langle \frac{\Delta T}{T}(t) \rangle_{100fs} \approx 0$). Dieses Verhalten zeigt sich auch bei noch größeren Abfragewellenlängen λ_{Pr} . Die Ursache für die hier immer noch beobachteten Oszillationen kann also insbesondere kein „wackelndes“ Spektrum sein, da in diesem Bereich und zu dieser Beobachtungszeit keine transiente Absorptionsänderung, kein Bleichen und keine stimulierte Emission mehr vorhanden ist. Die Amplitude der Oszillation ist mindestens zehn mal so groß wie ein eventuell vorhandenes Signal, das sich mit einer transienten Transmissionsänderung erklären ließe. In der Literatur finden sich ebenfalls Veröffentlichungen, in denen dieses Verhalten unkommentiert beobachtet wird (siehe z.B. [199]).

Zur Erklärung gilt es zu beachten, daß die Molekülschwingungen nicht nur das Transmissionspektrum der Probe, also den Imaginärteil des Brechungsindex, sondern auch den Realteil modulieren, da diese intrinsisch über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft sind (siehe [201] Kap 7.10, [110] Kap. 3.1.3 oder [9] Kap 2.3).

Eine einfache Erklärung des Phänomens könnte also wie folgt lauten: Das Abfragelicht erfährt je nach dem Momentanwert des Brechungsindex eine andere Verzögerungszeit in der Probe. Während der Brechungsindex der Probe zunimmt, kommen im Mittel an deren Ausgang weniger Photonen heraus. Ist der Brechungsindex im Abnehmen begriffen, kehrt sich dieser Effekt um. Dadurch werden die Modulationen im Signal verursacht. Dieser reine „Laufzeiteffekt“ ist aber, wie eine einfache Abschätzung zeigt, vernachlässigbar²³⁹.

Eine Erklärung des oszillatorischen Anteils findet man hingegen, wenn man beachtet, daß durch die zeitabhängige Variation des Brechungsindex die Frequenz des Lichtes, das die Probe passiert, verschoben wird — das Licht wird gewissermaßen mit der Oszillationsperiode der Molekülschwingung frequenzmoduliert. Das ist ein der Kreuzphasenmodulation vergleichbarer Effekt²⁴⁰. Abbildung 87 verdeutlicht den Unterschied zwischen Signalbeiträgen durch Absorption und durch Brechzahländerungen. Dabei werden die Details am Beispiel des Systems FcNb/DMA gezeigt :

→ **(a):** Ein Abfragelichtimpuls (Spektrum²⁴¹ grün) passiert eine Probe, die – induziert durch die Anregung – sowohl eine Absorptionsänderung (rot) als auch über die Kramers-Kronig-Relationen²⁴² eine Brechzahländerung aufweist (blau, Lösungsmittel vernachlässigt). Beide Komponenten sind also auf den anregungslosen Fall bezogen und wer-

²³⁹ In der Meßküvette befinden sich etwa 100 Wellenzüge und bei einer zu erwartenden Brechzahländerung von unter 0.00001 ist der Effekt auch trotz der schnellen Änderungen der Brechzahl von $5 \cdot 10^8 \frac{1}{s}$ unterhalb der Nachweisgrenze.

²⁴⁰ Für fs-Untersuchungen dieser transienten Brechzahländerungen siehe [106], eine theoretische Behandlung des stimulierten Ramaneffektes in diesem Zusammenhang findet sich in [194], und [195] zeigt diesen Effekt am Beispiel des Farbstoffes Malachitgrün.

²⁴¹ Vergleicht man dieses Spektrum mit dem im Kapitel 2.6, Abbildung 33, Seite 40, gezeigten, so fällt die im roten Spektralbereich deutlich geringere Intensität auf. Die Ursache hierfür sind die im Gitter-Prismenkompressor verwendeten Gitter mit einem für 450 nm optimierten blaze-Winkel.

²⁴² Diese Relationen folgen aus den Maxwell-Gleichungen [201] und verbinden Real- und Imaginärteil des Brechungsindex. Sie gelten auch auf der ultraschnellen Zeitskala [106]. Im konkreten Fall (für eine exakte Behandlung im Falle des Malachitgrün siehe [195]) wurde das Absorptionsspektrum vereinfachend durch ein Lorentzprofil (atomarer Übergang) angenähert und dann mit den Kramers-Kronig-Relationen für diesen atomaren Übergang der Brechungsindex abgeschätzt [110]. Das Ergebnis ist in blau gezeigt, wobei die Spitze-Amplitude der Brechzahländerung in 3 molarer Lösung wie in der Messung ca. $9 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

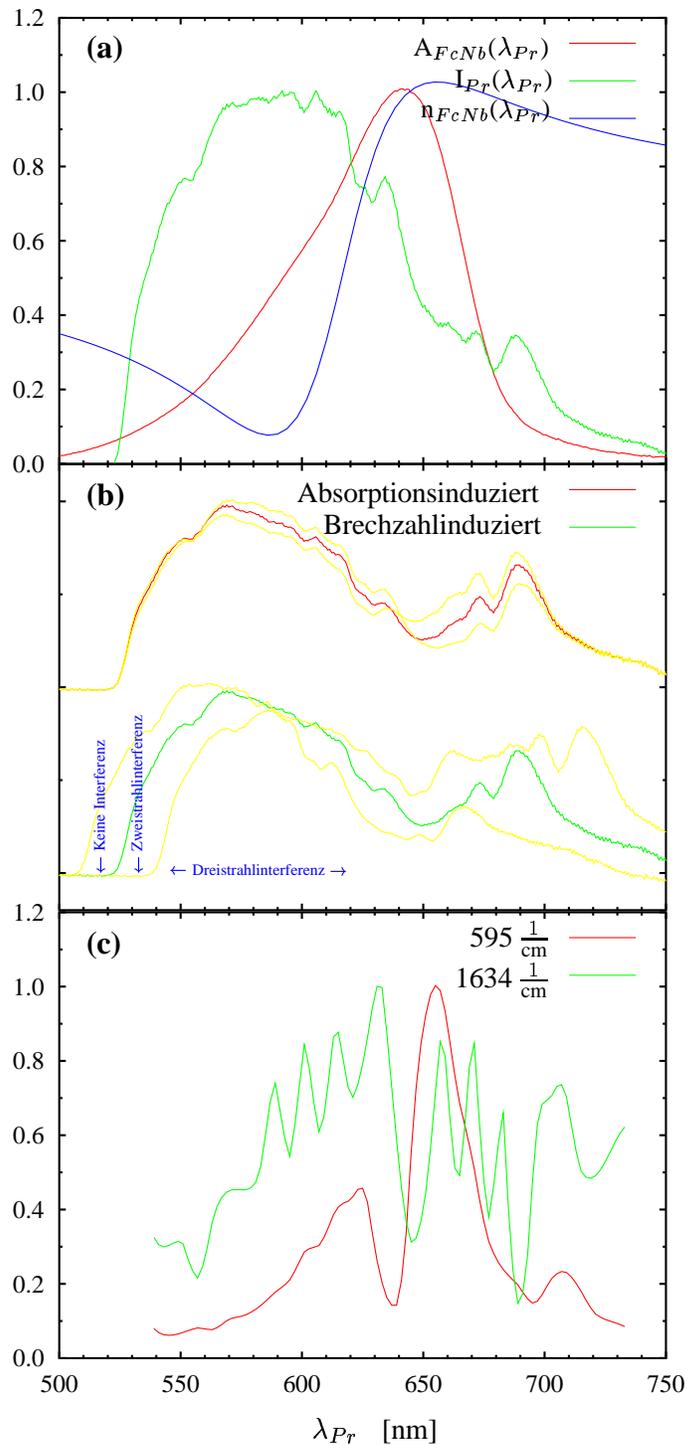


Abbildung 87: Erklärung der Signalbeiträge durch transiente Brechzahländerungen:

(a) Absorptionsspektrum von FcNb (rot), Spektrum des Abfragelichtes (grün) und über die Kramers-Kronig-Relation abgeschätzte Brechzahl ($\Delta n \approx 5 \cdot 10^{-6}$) von FcNb. (b) Spektrum der Abfrageimpulse nach der Probe: oben mit oszillierendem Absorptionsspektrum (gelb), unten frequenzmoduliert durch Brechzahländerung (Seitenbänder: gelb), entsprechend der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie. (c) die spektralen Signaturen der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie (rot) sowie der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie (grün) extrahiert aus den Sliding-Window-FFT-Daten (vgl. Abb. 84) als Schnitt bei $\tau = 1 \text{ ps}/300 \text{ fs}$ für die $595 \frac{1}{\text{cm}}/1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Moden. Eine identische Abbildung mit Auftragung gegen die Frequenz statt gegen die Wellenlänge findet sich im Anhang H, Seite 176, Abb. 103. Abb. 102 erklärt die Mehrstrahlinterferenz. Erklärung siehe Text.

den z.B. durch das Grundzustandswellenpaket in ihrer spektralen Lage moduliert. Der „Modulationshub“ ist von der relativen Lage der Potentialflächen der S_0 - und S_1 -Zustände abhängig (siehe Abbildung 78) und liegt im Bereich von 10 nm [158, 101, 193].

- **(b):** Nach der Probe hat das Abfragelicht im spektralen Bereich der Absorption der Probe eine Schwächung erfahren und wurde auch in der Frequenz etwas verschoben²⁴³. Beide Effekte werden in ihrer spektralen Lage von der Oszillation der Probe moduliert und überlagern sich. Detektiert wird also eine Oszillation im Falle des absorptionsinduzierten Signales ((b), oben) dort, wo das Absorptionsspektrum der Probe eine Flanke hat, und im Falle der Brechzahländerung ((b), unten) dort, wo das Spektrum des Abfragelichtes, vollkommen unabhängig von der Probe einen Gradienten aufweist²⁴⁴. Ferner ist zu beachten, daß zwischen beiden Effekten eine Phasenverschiebung von 90° auftritt, da die zeitliche Änderung der Brechzahl für die Verschiebung der Frequenz verantwortlich ist und nicht die Brechzahl an sich. Allein das erklärt bereits, warum der Effekt auf der „roten“ Seite des Abfragespektrums größer ist, und somit die Oszillationen hier ausgeprägter zu sehen sind: Da die zeitabhängige Verschiebung des Spektrums (also die Seitenbänder, die durch die Molekülbewegung der Frequenz f aus dem Abfragelicht bei $\Delta\nu = \pm f$ erzeugt werden²⁴⁵) im Frequenzraum zu betrachten ist, wirkt sich der Effekt bei der in Abb. 87(b) für die $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode gezeigten Verschiebung im langwelligen Bereich deutlich stärker aus ($\frac{\Delta\nu}{\nu}$ größer). Im Anhang H findet sich auf Seite 176 eine zu Abb. 87 äquivalente Darstellung mit einer Auftragung gegen die Frequenz.
- Um nun zu zeigen, daß dieser Effekt in den Messungen tatsächlich zu beobachten ist, wurden aus dem Sliding-Window-Datensatz der FcNb-Messung die spektrale Signatur der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ - sowie der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie extrahiert (c). Deutlich ist der Unterschied zwischen den beiden Linien sowie die Übereinstimmung mit den Teilen (a) und (b) zu erkennen: Die $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie wird hauptsächlich über den Imaginärteil des Brechungsindex detektiert, da die Detektionsamplitude bei Wellenlängen hoch ist, an denen das Absorptionsspektrum einen starken Gradienten aufweist. Im Gegensatz dazu dominiert bei der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie die Detektion über die Brechzahländerung, wie die spektrale Signatur zeigt:

- An den Rändern ($>680 \text{ nm}$ und $<575 \text{ nm}$) ist die Amplitude der Oszillation zu hoch für einen ausschließlich absorptionsbedingten Detektionsmechanismus.
- Es tritt eine ausgeprägte periodische Struktur im zentralen Bereich auf, wie sie in [202] durch Interferenz zwischen einem geschirpten dem Abfragelicht (Träger) und seinen Seitenbändern ($\Delta\nu = \pm f$) vorhergesagt wird (vgl. S. 176, Abb. 103 sowie Fußnote 247). Aus dem Abstand der Maxima und der Abfragewellenlänge ergibt sich daraus ein unkomprimierter Restchirp des Abfragelichtes von $\approx 0.15 \frac{\text{fs}}{\text{nm}}$ im zentralen Bereich. Dies stellt einen durchaus möglichen Wert innerhalb der durch den Kreuzkorrelations-FROG gegebenen Meßgenauigkeit dar. Diese periodische Struktur bleibt innerhalb der ersten 500 fs relativ stabil.

²⁴³ Bei den in Abb. 87(b) gezeigten Spektren handelt es sich um „Karikaturen“, da die wirklichen Spektren wegen der Größe der Detektordioden sowie der Modulationen im Spektrum der Abfrageimpulse nur grob direkt aus den Messungen bekannt sind (vergleiche Kapitel 2.7.2 ab Seite 49 zur Untersuchung des Einflusses der spektralen Interferenz!). Die Spektren wurden aus dem vor der Messung bestimmten Spektrum der Abfrageimpulse ((a), grün) und der unabhängig gemessenen Absorption der FcNb-Probe ((a), rot, → Abb. 72) berechnet.

²⁴⁴ Dieses Verhalten liefert auch die Erklärung, warum bei den in [101, 97] gezeigten Messungen am Oxazin1 die hochfrequenten Moden $>1000 \frac{1}{\text{cm}}$ besser zu sehen sind (vgl. Abbildung 100, Seite 174) als bei den hier präsentierten Messungen am FcNb. In den zitierten Arbeiten wies das Spektrum des Abfragelichtes deutlich tiefere Einschnürungen $>50\%$ auf, als das hier verwendete, was eine brechzahlinduzierte Detektion begünstigt.

²⁴⁵ Die Intensität des Seitenbandes an der Stelle $\nu = \nu_{\text{Träger}} \pm f$ wird dabei sowohl von der Intensität des Trägers an der Stelle $\nu_{\text{Träger}}$ als auch von der Brechzahländerung $\Delta n(\nu_{\text{Träger}})$ bestimmt.

- Immer dort, wo ein Wechsel von Zwei- zu Dreistrahlinterferenz auftritt, findet sich in der Signatur ein scharfes Minimum in der detektierten Amplitude (siehe Abbildung 87, unten, grüne Kurve). Abbildung 102 im Anhang auf Seite 175 zeigt nochmals die Entstehung der Interferenz zwischen Träger (Abtastlicht) und den erzeugten Seitenbändern.

Warum zwischen der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ - und der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode so ein Unterschied im Detektionsmechanismus vorliegt, mag neben den unterschiedlichen Resonanzramanquerschnitten (vgl. Abb. 73, Seite 113) an zwei Dingen liegen:

- Die Brechzahländerung wird um so bedeutender, je höher die Frequenz der Molekülschwingung wird, da bei gegebenem Betrag der Brechzahländerung Δn automatisch $\frac{d}{dt}n$ groß wird (und damit die Amplitude der Seitenbänder). Somit ist im Falle der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie allein durch diesen Effekt mit einem dreimal größeren Beitrag durch die Brechzahländerung zu rechnen als im Falle der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie.
- Im Bereich von $1500 \frac{1}{\text{cm}}$ besitzt das Ethanol eine Schwingungsmode (Spektratenatlas [203]: $1500 \frac{1}{\text{cm}}$; Gaussian98, DFT, BLYP: $1530 \frac{1}{\text{cm}}$), in der Umgebung von $595 \frac{1}{\text{cm}}$ jedoch nicht. Möglicherweise koppelt die $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode daher besser an das Lösungsmittel als die niederfrequente, wodurch für diese durch die kollektive Bewegung der Lösungsmittelmoleküle eine größere Brechzahländerung zu erklären wäre²⁴⁶. Für dieses Argument spricht auch die deutlich höhere Dämpfung der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode: Deren Amplitude ist nach 1 ps bereits auf $\frac{1}{3}$ des Startwertes zurückgegangen, während dies bei der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie nicht der Fall ist (Dämpfung ca. Faktor 10 kleiner!).

Über den vorhergesagten Phasenunterschied von 90° zwischen den beiden Signalbeiträgen kann keine Aussage gemacht werden. Diese Phasenverschiebung entspricht bei der hochfrequenten Mode nur 5 fs, liegt also jenseits der Zeitauflösung der Messungen. Bei der niederfrequenten Mode wird ein klarer Nachweis verhindert durch den dominanten Beitrag des absorptionsbedingten Signales zusammen mit der Unsicherheit der Nullpunktsbestimmung an den Rändern des Detektionsbereiches, in dem aber gerade der brechzahlinduzierte Effekt stark wäre.

Zusätzlich wird die Situation komplizierter, da auch der rein absorptionsbedingte Detektionsmechanismus zu Seitenbändern führt. Deren spektrale Signatur ist die Faltung der Absorption der Probe mit dem Spektrum des Abfragelichtes (siehe Anhang H, Seite 176, Abb. 103(a), cyanfarben). Ein Ansatzpunkt für weitere Experimente zum Beweis der von H. Pulvermacher in [202] vorgestellten Theorie wäre es, mit noch besser charakterisierten Impulsen (z.B. SPIDER oder FROG (Kapitel 2.1.4) zusätzlich zum KK-FROG) gerade den Bereich der am Rand gelegenen Wellenlängen zu untersuchen. Ferner ist zu prüfen, ob sich der Abstand der Interferenzmaxima bei Variation des Chirps des Abfragelichtes ändert. Bereits eine sehr kleine Veränderung der Prismenposition von $P2$ im Kompressor (Abb. 34, Seite 42) in zwei aufeinanderfolgenden Messungen sollte den Abstand der Interferenzmaxima deutlich ändern.

²⁴⁶

Betrachtet man z.B. die vergleichbaren Datensätze von Ox1/DMA, so fallen hier gerade im oberen Frequenzbereich mehrere Linien auf, die ein der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode im FcNb ähnliches Verhalten zeigen. Durch die deutlich mehr Schwingungsmoden des DMAs (vgl. Abbildung 45, Seite 61) verglichen mit EtOH könnte der Effekt im Ox1/DMA für erheblich mehr Linien greifen, die sich im FcNb/EtOH nur durch den absorptionsinduzierten Mechanismus manifestieren (z.B. bei $1350 \frac{1}{\text{cm}}$).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß in der Tat bei der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode die Brechzahländerung der dominierende Detektionsmechanismus ist. Die gängige Theorie der Pump-Probe-Experimente [142, 191], in der die Dicke der Probe und damit Brechzahleffekte vernachlässigt wird, ist also bei Experimenten wie dem vorliegenden nicht mehr anwendbar. Bei der hier vorliegenden Zeit- und Amplitudenaufösung spielt die Brechzahländerung eine wesentliche Rolle und es ist eine Erweiterung der Pump-Probe-Theorie in diese Richtung nötig [193]. Einen Weg, dies in Form einer Analogie zur Fourieroptik zu beschreiben, hat H. Pulvermacher [202] angedeutet²⁴⁷. Eine Erweiterung der bestehenden Theorie der Pump-Probe-Experimente in diese Richtung ist mit Sicherheit Neuland, das in naher Zukunft betreten werden wird.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte an einem verbrückten Elektrontransfersystem gezeigt werden, daß auch bei einem eins-zu-eins-Verhältnis von Donoren und Akzeptoren Elektrontransferraten auf derselben Zeitskala möglich sind, wie im Falle von Akzeptoren, die von vielen Donoren umgeben sind.

Die beobachtete Zeitkonstante bewegte sich mit 90 fs in derselben Größenordnung wie die in der Literatur angegebene Zeit für die elektronische Dephasierung, gehört also zu den schnellsten möglichen Prozessen in einem derartigen System.

Ferner konnten den in den Messungen beobachteten Oszillationen teilweise konkrete Normalmoden zugeordnet werden. Die Verschiebung dieser Moden durch die elektronische Anregung konnte belegt werden. Anhand des Vergleichs zweier Moden konnte ferner gezeigt werden, daß in derartigen ultrahoch zeitaufgelösten Messungen auch transiente Brechzahländerungen eine Rolle spielen, und es wurden zumindest qualitative Hinweise gegeben, wie dieser Einfluß zustande kommt.

²⁴⁷ Die Grundidee ist, die von den Molekülschwingungen über transiente Brechzahländerungen induzierten Signale als dem Abfragelicht aufgeprägte Seitenbänder zu behandeln. Damit kann das System als Interferenzexperiment zwischen dem Abfragelicht nach der Probe und seinen Seitenbändern aufgefaßt werden. In [202] ist dann gezeigt, daß sich z.B. der Chirp des Abfragelichtes wie eine Defokussierung im Analogon der Abbildungstheorie auswirkt. Dieser Ansatz eröffnet interessante Vorhersagen, wie sich z.B. ein Chirp des Abfragelichtes auf die Sichtbarkeit der Oszillationen auswirken sollte (im Analogon: Talbot-Effekt).

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Aufbau eines neuen Femtosekundenspektrometers für die Beobachtung ultraschneller chemischer Reaktionen durchgeführt. Dieses wurde zur Untersuchung spektroskopisch und physikalisch-chemisch interessanter Fragestellungen eingesetzt.

Mit dem neuen Lasersystem, das als festkörperbasiertes Titan:Saphir-Lasersystem gegenüber dem früher benutzten Farbstoffsystem, eine erhöhte Stabilität aufweist, konnten im sichtbaren Spektralbereich durch Verwendung eines glasfaserverbreiterten Kontinuums routinemäßig Impulsdauern von deutlich unter 10 fs erreicht werden. Gleichzeitig konnte durch eine verbesserte Impulscharakterisierung in Form eines Kreuzkorrelations-FROGs die Justierung vereinfacht werden. Auch ist nun eine exakte Bestimmung der zeitlichen Nullpunkte möglich. Durch das realisierte Meßprinzip des Abfragens der Probe und der in ihr ablaufenden Prozesse mit einem spektral breiten und dabei optimal komprimierten Kontinuum können mit diesem Ultrakurzzeitspektrometer in relativ kurzer Meßzeit Informationen über das Verhalten der Probe in einem vergleichsweise großen spektralen Bereich erhalten werden.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden drei verschiedene aktuelle Aspekte der physikalischen Chemie und Molekülphysik mit diesem neuen Lasersystem spektroskopisch beleuchtet:

- Der dynamische Stokes-Shift wurde an den zwei Styrylfarbstoffen Styryl7 und Styryl8 (Kapitel 4) zeitaufgelöst und in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch einen sehr großen Stokes-Shift von über 100 nm aus und werden seit langem als „Indikator“ für die Polarität von Lösungsmitteln verwendet (Solvatochromie).

Die Messungen zeigten, daß das dynamische Verhalten des Stokes-Shift zunächst von einer schnellen (kleiner 1 ps) intramolekularen Relaxation geprägt ist. Auf einer Zeitskala von — je nach Lösungsmittel — 1 ps bis 5 ps dominiert dann die Solvation der Moleküle im Lösungsmittel die Dynamik des Stokes-Shift. Insbesondere zeigten die Meßergebnisse, daß nicht wie vereinzelt in der Literatur postuliert, eine Isomerisierung der Moleküle notwendig ist, um den dynamischen Stokes-Shift zu erklären.

- In den Kapiteln 5 und 6 wurde mit der Elektrontransferreaktion eine äußerst wichtige chemische Reaktion studiert. An den Molekülen DMAO und JULO wurde der Einflusses von verschiedenen flexiblen funktionellen Gruppen auf den Elektrontransfer untersucht. In den zeitaufgelösten Messungen wurde das DMAO (zwei „flexible“ Dimethylgruppen) und das JULO (starre Ringstruktur) jeweils als reaktives Elektrontransfersystem und als nichtreaktives, fluoreszierendes System analysiert. Eine Gegenüberstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zu in der Literatur veröffentlichten Messungen an kleineren, sonst aber vergleichbaren Molekülen zeigt qualitativ, daß die intramolekularen Freiheitsgrade der funktionellen Gruppen den Elektrontransfer bei den untersuchten Xanthenfarbstoffen nicht beeinflussen.

Weitergehende Untersuchungen wie temperaturabhängige Messungen oder elektrochemische Analysen konnten im Rahmen dieser Arbeit leider nicht durchgeführt werden.

- Bei einer Zeitauflösung von etwa 15 fs wurde ein weiteres spezielles, neu synthetisiertes Elektrontransfersystem (Ferrocene-Nilblau) untersucht, bei dem Donor und Akzeptor kovalent miteinander verbunden sind. Als Vergleichssystem stand das nichtreaktive Nilblau zur Verfügung (Kapitel 6).

Es konnte gezeigt werden, daß auch in diesem bisher nicht untersuchten Fall — jedem Farbstoffmolekül steht *genau ein* Elektronendonator gegenüber und nicht viele, wie bei einem im Donor gelösten Farbstoff — ein ultraschneller Elektrontransfer mit einer Zeitkonstante von deutlich unter 100 fs abläuft. Durch die sehr hohe Zeitauflösung konnten außerdem Wellenpaketbewegungen im elektronisch angeregten und im Grundzustand der Moleküle bis zu einer Frequenz von $1640 \frac{1}{\text{cm}}$ beobachtet werden. Ferner war es möglich zu zeigen, daß die Grundzustandswellenpaketbewegungen exzellent mit unabhängig durchgeführten Resonanzramanmessungen korrelieren. Durch einen Vergleich mit DFT-Rechnungen war es sogar möglich, für die zwei prominenten Linien bei $595 \frac{1}{\text{cm}}$ und $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ die zugehörigen aktiven Normalmoden zu identifizieren.

Die Grundzustandswellenpaketbewegungen werden in der Probe durch den Anregungsimpuls initiiert und liefern wie sich zeigte keine Aussage über den Elektrontransfer an sich. Gleichwohl konnte anhand dieser Wellenpakete gezeigt werden, daß die aktuelle Theorie, derartige Pump-Probe-Experimente zu beschreiben, bei den vorliegenden Zeit- und Amplitudenaufösungen des neuen Lasersystems an ihre Grenzen stößt. Als Ursache für die zunächst nicht erklärbaren Phänomene konnten transiente Brechzahländerungen identifiziert werden, welche durch die Wellenpaketbewegungen induziert werden. In Zusammenarbeit mit H. Pulvermacher konnte eine erste qualitative Erklärung für den Einfluß der Brechzahländerungen und eine mögliche Erweiterung der aktuellen Theorie gegeben werden.

Für *weiterführende Untersuchungen* zum Elektrontransfer bietet sich das zuletzt genannte verbrückte Modellsystem besonders an, da hier das Lösungsmittel nicht als Donor oder Akzeptor mit dem Elektrontransfer verbunden ist. Aus diesem Grunde kann durch eine Variation des Lösungsmittels der Einfluß der Umgebung auf den Elektrontransfer sehr gut studiert werden. Kühlprozesse und Solvation sollten gerade im Zeitbereich des Elektronrücktransfers (≈ 2 ps) einen Einfluß haben. Außerdem kann durch geschickte Wahl des Lösungsmittels zum Beispiel die Frage untersucht werden, ob ein kohärenter Energietransfer von Schwingungen des Probenmoleküles auf das Lösungsmittel möglich ist. Durch temperaturabhängige Messungen könnte andererseits die Frage geklärt werden, ob die ermittelte Zeitkonstante von 90 fs noch auf einem temperaturaktivierten Prozeß beruht, oder ob der Elektrontransfer bereits aktivierungslos ist. Nicht zuletzt können auch die noch unbeantworteten Fragen aus dem 6. Kapitel auf diese Weise geklärt werden: Die relative Lage von Donor und Akzeptor ist im kovalent verbundenen System deutlich besser definiert als in Lösungen und mithin ist das in Messungen gemittelte Ensemble deutlich kleiner.

Die Frage des Einflusses von transienten Brechzahländerungen auf zeitaufgelöste spektroskopische Transmissions-Experimente bietet sich als bisher in der Literatur unbeschriebenes Phänomen an, durch systematische Messungen weiter beleuchtet werden. Beispielsweise könnte der Einfluß des Spektrums der Probe-Impulse oder deren Chirp wesentliche Hinweise geben. Es steht zu erwarten, daß dieses neue Feld auch Konsequenzen für die molekulare Interpretation von Messungen zu Wellenpaketbewegungen haben wird.

Auf der experimentellen Seite würde der Einsatz eines Pulseshapers im Abfragezweig des Lasersystems eine apparative Erleichterung durch die einfachere Erzeugung derartiger kurzer

Lichtimpulse mit sich bringen. Zusätzlich könnten Pulseshaping-Methoden dazu Verwendung finden, um obiger Frage nach dem Einfluß von transienten Brechzahländerungen auf Pump-Probe-Experimente nachzugehen. Insgesamt könnte so einerseits die Nachweisempfindlichkeit des Lasersystems für hochfrequente Wellenpaketbewegungen im Bereich über $1000 \frac{1}{\text{cm}}$ noch weiter verbessert werden und andererseits die Handhabung des Lasersystems vereinfacht werden.

A Einsteinkoeffizienten, Energieeinheiten, Oxazin1, DMAO und DMA

Stimulierte Emission \leftrightarrow spontane Emission

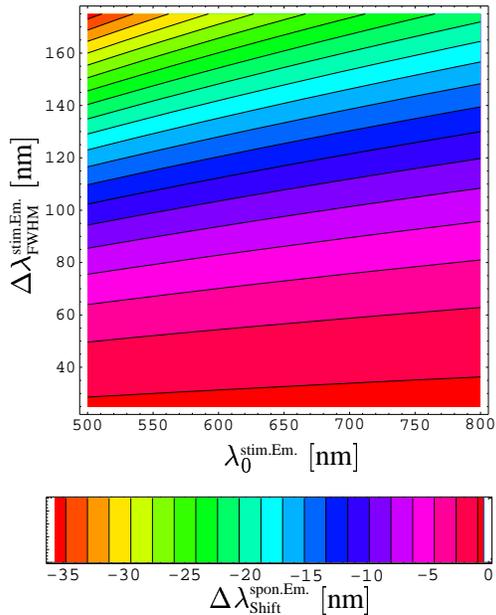
Betrachtet man die Einsteinkoeffizienten²⁴⁸ für die spontane Emission $A_{o \rightarrow u}$ von einem Zustand o in einen Zustand u , sowie für die Absorption oder stimulierte Emission $B_{u \rightarrow o} = B_{o \rightarrow u}$ so lassen sich die Ratengleichungen für die Absorption oder Emission eines Photons aufstellen.

Durch Annahme eines thermischen Gleichgewichtes (d.h. Boltzmannverteilung für N_o und N_u , Plancksche Strahlungsdichte $\rho(\nu)$) lassen sich die Wahrscheinlichkeiten für die Prozesse ausrechnen und durch Vergleich erhält man:

$$A_{o \rightarrow u} = \frac{8\pi h n^3 \nu^3}{c^3} B_{o \rightarrow u} \quad (25)$$

Durch den ν^3 -Term ist die Fluoreszenz bei kurzen Wellenlängen wahrscheinlicher und mithin das Maximum der Fluoreszenz blauverschoben [126, 107, 110].

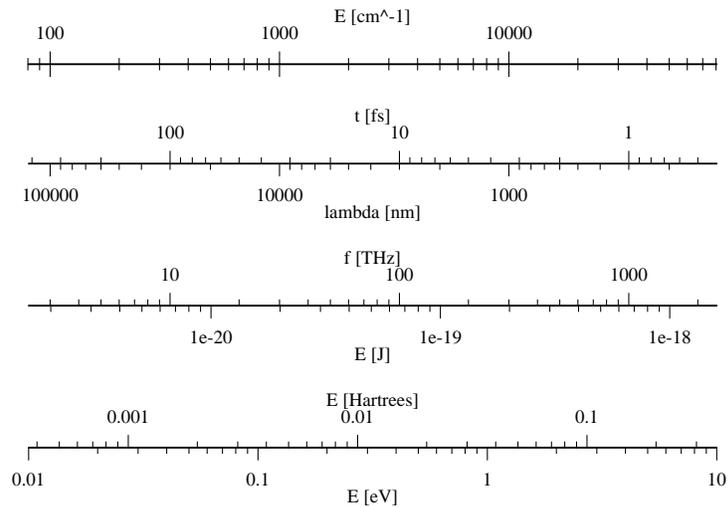
Abbildung 88: Verschiebung des Fluoreszenzmaximums einer gaußförmigen Emission (unten) bei gegebenen Parametern der stimulierten Emission (Farbe, oben).



Nebenstehendes **Nomogramm** soll zur leichten und schnellen Umrechnung der verschiedenen **Energie- und Wellenlängeneinheiten** dienen:

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= \\ &= 1.60210^{-19} \text{ J} = \\ &= 0.3676 \text{ Hartree} \end{aligned}$$

Abbildung 89: Nomogramm zur Einheitenumrechnung



²⁴⁸ Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist für spontane Emission durch $A_{o \rightarrow u}$, gegeben, während bei der stimulierten Emission noch die eingestrahlte Strahlungsleistung zu berücksichtigen ist $B_{o \rightarrow u} \rho(\nu)$.

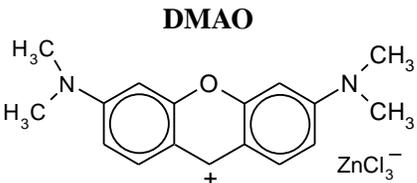
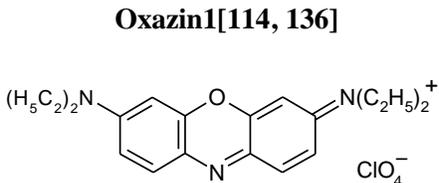
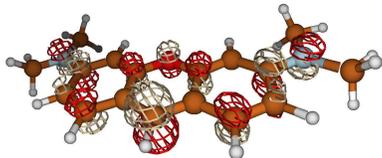
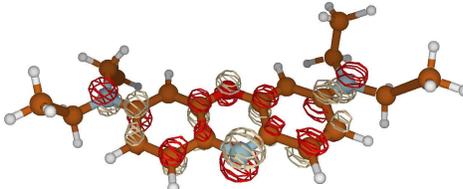
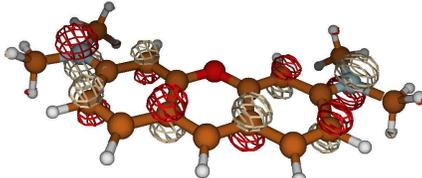
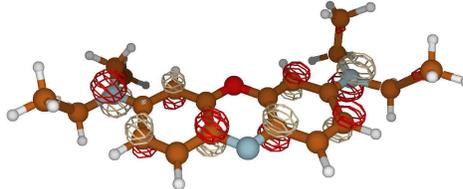
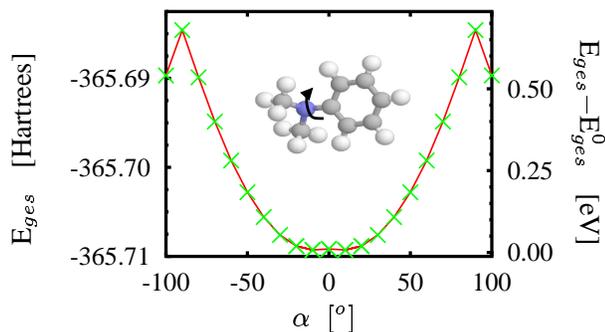
	DMAO	Oxazin1
		
Formel:	$C_{17}N_2O_1H_{19} ZnCl_3$	$C_{20}N_3O_1H_{26} ClO_4$
Molekulargewicht:	$(267.35+171.88) \frac{g}{mol}$	$(324.44+99.5) \frac{g}{mol}$
$\lambda_{Max.Abs.}^{EtOH}$:	550 nm	642 nm
$\lambda_{Max.Fluo.}^{EtOH}$:	575 nm	685 nm
	DMAO	Oxazin1
L U M O	 <p>-0.21884Hartrees</p>	 <p>-0.22960Hartrees</p>
H O M O	 <p>-0.28091Hartrees</p>	 <p>-0.28171Hartrees</p>
	142 Elektronen, $\Delta E_{HOMO}^{LUMO} = 0.0621$ Hartrees = 1.69 eV (694 nm) $D_{berechnet}^{DFT} = 0.63$ Debye $\lambda_{max.Abs.}^{ZINDO} = 465$ nm	174 Elektronen, $\Delta E_{HOMO}^{LUMO} = 0.0521$ Hartrees = 1.41 eV (826 nm) $D_{berechnet}^{DFT} = 2.22$ Debye $\lambda_{max.Abs.}^{ZINDO} = 546$ nm

Tabelle 9: Gegenüberstellung des DMAO (links) und des Oxazin1 (rechts) sowie Geometrie und Ergebnisse aus DFT-Rechnungen. Das Oxazin ist in einer der sechs möglichen Geometrien für die Seitengruppen gezeigt. Wegen ihres schon in den Rechnungen im Vakuum kleinen Energieunterschiedes sollten in Lösungen alle Formen vorkommen: Die Gesamtenergie der verschiedenen Geometrien variiert um 0.0026 Hartrees [114] oder 61 meV. Es ist jedoch zu erwarten, daß es zwischen den Geometrien – zumindest im Vakuum – eine thermisch nicht zu überwindende Barriere gibt.

DMA - Rotation der Dimethylgruppe um die $C=N$ -Bindung

Um eine grobe Vorstellung von der „Beweglichkeit“ der funktionellen $N(CH_3)_2$ -Gruppen zu bekommen, wurde exemplarisch in eigenen DFT-Rechnungen am DMA-Molekül (vgl. Kapitel 3.2, Seite 58) die Energie ermittelt, die beim Lösungsmittelmolekül DMA notwendig ist, um die Dimethylgruppe, wie in untenstehender Abbildung gezeigt, durch Rotation um die $C=N$ -Bindung aus der Gleichgewichtslage auszulenken:

Dabei wurde der Dihedralwinkel in der $C=N$ -Bindung vorgegeben und sodann die restliche Struktur wie in Kapitel 3.2 beschrieben unter Gaussian98 mit dem BLYP-Funktional in einer 6-31G-Basis optimiert, um die jeweilige Gesamtenergie zu erhalten. Nebenstehender Graph zeigt diese winkelabhängige Gesamtenergie.



Auffallend ist das flache Minimum, das genau genommen aus zwei Minima bei $\approx \pm 10^\circ$ besteht (Siehe auch [153]). Die Spitze bei 90° Auslenkung wird durch ein Umschlagen der CH_3 -Gruppen verursacht, wenn die Barriere überschritten wird. Da diese Rechnung nur die Größenordnung der notwendigen Energie liefern soll, kann dieser Effekt getrost vernachlässigt werden. Es ergab sich ein Wert von 0.5 eV für eine 90° -Auslenkung. Dieser Wert deckt sich angesichts der verschiedenen Moleküle gut mit dem in [130] für ähnliche Rechnungen am DMABN-Molekül erhaltenen Wert von 0.3 eV²⁴⁹. In jedem Fall ist die nötige Energie deutlich größer als $k_B T$, so daß die Moleküle im Grundzustand auch in Lösung in der Vakuumgeometrie vorliegen, also ohne Torsion in der $C=N$ -Bindung. Vorausgesetzt, die energetischen Verhältnisse in einem größeren Farbstoff mit Methylgruppen sind nicht zu verschieden, so reicht die beim Anregen des Farbstoffes absorbierte Photonenenergie von über einem Elektronvolt hingegen aus, um die notwendige Energie für eine Rotation zu liefern, vor allem wenn diese durch Solvatationseffekte in einem polaren Lösungsmittel unterstützt werden.

²⁴⁹ Die für eine Auslenkung von Dimethylgruppen um 90° notwendige Energie bewegt sich immer in dieser Größenordnung [153, 154].

Impressionen: Optik früher und heute, Umzug eines fs-Labors:

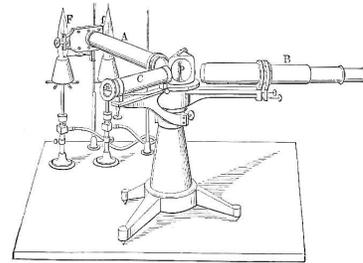
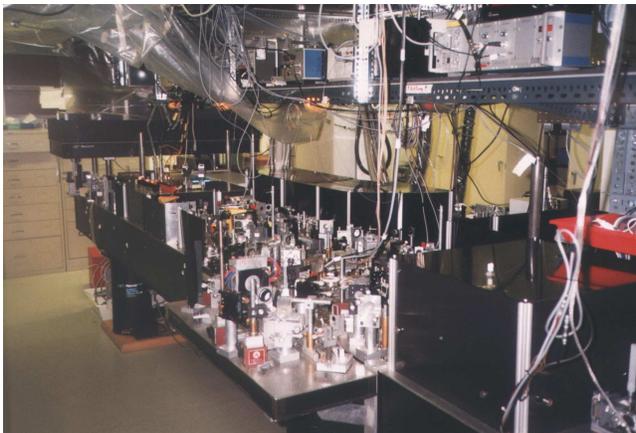
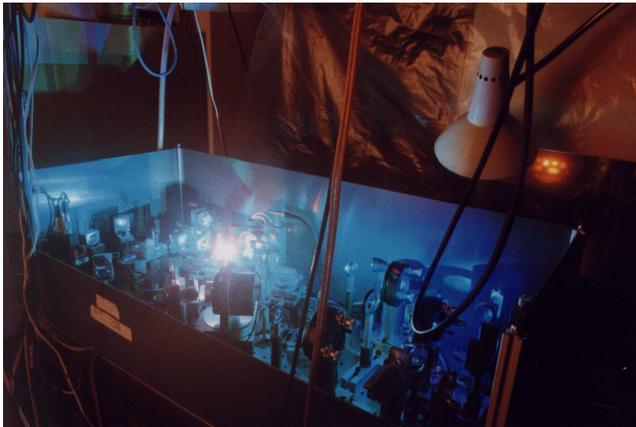


Abbildung 90: Bilder aus dem Labor Z18 (links: oben Ti:Sa-Laser, unten Blick auf den Labortisch), Auszug des Labortisches aus der Barbarastraße im Frühjahr 1999 (rechts oben) und Spektrometer zu Zeiten Bunsens (rechts unten).

B Meßplatz, Statistik und spektrale Interferenz

B.1 Statistische Methoden zur Diagnose und als Justierhilfe

Bei vielen Problemen mit der Impulserzeugung oder dem Detektionssystem erwiesen sich Korrelationsanalysen²⁵⁰ als leistungsfähiges Hilfsmittel. Abbildung 91²⁵¹ zeigt beispielhaft die Korrelationsplots zur Kurzzeitmessung am reaktiven System aus Kapitel 6.1, Seite 109. Aufgetragen ist in (a) der lineare Korrelationskoeffizient jedes Kanals des Lecroy Wandlers (beginnend links oben mit 0, steigend nach rechts und unten bis 96) gegen jeden anderen in einer Falschfarbendarstellung. Auf der Diagonalen ergibt sich natürlich vollständige Korrelation (rot).

Betrachtet man den Ausdruck (7) für das Meßsignal $M(\Delta t, \lambda)$ auf Seite 48 für konstantes Δt und λ , so ergibt sich für die nullpunktkorrigierten Diodensignale $Q^{Pr}(\lambda) - Q_0^{Pr}(\lambda)$ und $Q^{Ref}(\lambda) - Q_0^{Ref}(\lambda)$ ein linearer Zusammenhang, da $M(\Delta t, \lambda)$ für gegebene Δt und λ eine Konstante ist. Daher haben sich entsprechende Abtast- und Referenzkanäle ebenfalls eine hohe Korrelation (Diode n zu Diode $n + 46$ mit $n = 2, \dots, 43$: Nebendiagonalen (rot) in Abbildung 91(a))²⁵².

Daneben gibt es Bereiche geringer (grün) oder sogar negativer Korrelation (blau). Treten solche in stärkerem Maße auf, so deutet das auf eine ungeschickte Wahl des Chirps vor den Fasern und damit auf ein stark strukturiertes (z.B. das in Abbildung 33, Seite 40 Türkis eingezeichnete Spektrum) und fluktuierendes Kontinuum hin [96]. In diesen Bereichen spielen kleinste Differenzen in den Zentralwellenlängen der Detektordioden (Fehler ≈ 0.1 nm) eine große Rolle (siehe Kapitel 2.7.2 über spektrale Interferenz, insbesondere Abb. 42 auf Seite 52) und erzeugen ein erhöhtes Rauschen im Meßsignal²⁵³.

Wegen des linearen Zusammenhangs der nullpunktkorrigierten Meßsignale $Q^i - Q_0^i$ und $Q^{(i+46)} - Q_0^{(i+46)}$ ist die Berechnung einer Ausgleichsgeraden sinnvoll und als Steigung ergibt sich nach Gl. (7) von Seite 48 im wesentlichen das Meßsignal $M(\Delta t, \lambda) + 1$. Abbildung 91(b) zeigt die der Abbildung (a) entsprechende Steigung der Regressionsgeraden, wiederum in Falschfarbendarstellung. Im Grunde genommen stellt die Δt - und λ -Abhängigkeit der Steigung der Ausgleichsgeraden zwischen entsprechender Abtast- und Referenzdiode also das

²⁵⁰ Die Berechnung des linearen Korrelationskoeffizienten [139] zwischen einer zu optimierenden Größe und anderer Parameter, die u.U. einen Einfluß haben könnten.

²⁵¹ Die Graphiken zeigen das über die ganze Messung gemittelte Ergebnis, aber auch schon Korrelationsmatrizen über wenige Schüsse zeigen die charakteristischen Strukturen, welche sich dann im Verlaufe von Stunden allenfalls leicht verändern. Diese Matrizen können jeweils direkt nach einer Messung in Form einer Animation visualisiert werden.

²⁵² Beim Justieren der Spektrometer ist genau diese Korrelation zu optimieren, um optimale Übereinstimmung zwischen A- und R-Spektrometer zu erreichen.

²⁵³ Führt man einen linearen Projektor $P : R^{96} \rightarrow R^{96}$ ein, der auf den nullpunktkorrigierten Daten operiert $((Q^i - Q_0^i) \mapsto \sum_{j=0}^{95} P_{ij}(Q^j - Q_0^j))$ und der nur im Bereich der Referenzkanäle ($i = 2, \dots, 43$) nicht die Identität ist, so kann das Rauschen bei geeigneter Wahl der Koeffizienten P_{ij} deutlich reduziert werden. Es zeigte sich, daß eine strikt diagonaldominante, tridiagonale Abbildung bereits das beste Ergebnis erzielt (D.h. für $i=2, \dots, 43$ gilt: Die Diagonalelemente P_{ii} sind nahe aber kleiner Eins, die Koeffizienten $P_{i(i\pm 1)}$ sind klein und alle weiteren Koeffizienten sind Null.). Dies ist verständlich, da es durch geringfügige Unterschiede in den Zentralwellenlängen der Dioden nur zu einem übersprechen benachbarter Dioden kommt. Eine allgemein gültige Vorschrift, wie der Projektor P zu berechnen ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden.

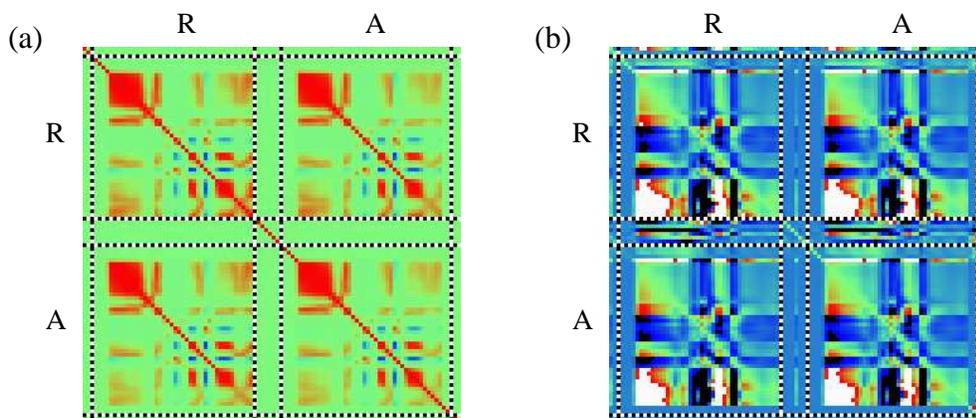


Abbildung 91: (a) Korrelationsmatrix aller Lecroy-Kanäle bei einer typischen spektral aufgelösten Messung (FeNb, Kapitel 6) sowie die Steigung einer Ausgleichsgeraden (b) in Falsch-

farbendarstellung. Beschreibung siehe Text, Farbskala:

$I(i, j)$	(a)	(b)
blau	-1	zunehmend < 1
grün	0	1
rot	1	zunehmend > 1

Meßsignal dar und diese Art der Auswertung wäre eigentlich einer einfachen Mittelung vorzuziehen, da so Fehler in der Messung leicht an einer schlechteren Korrelation erkannt werden können.

Abschließend soll festgehalten werden, daß ein gezielter Einsatz statistischer Methoden²⁵⁴ die Qualität der Messungen in vielerlei Hinsicht steigern könnte und daß hier noch viel Raum für Verbesserungen ist.

²⁵⁴

Das durch die negativen Korrelationen in 91(a) verursachte Rauschen stellt oft den größten Teil des Rauschens dar und konnte in einigen Fällen durch statistische Methoden um einen Faktor größer zwei reduziert werden. Da wie schon erwähnt (siehe Fußnote 253) aber kein allgemeiner Ansatz gefunden werden konnte, **wurde in der gesamten Arbeit kein Gebrauch von diesem Verfahren gemacht.**

B.2 Datenaufnahme zur spektralen Interferenz

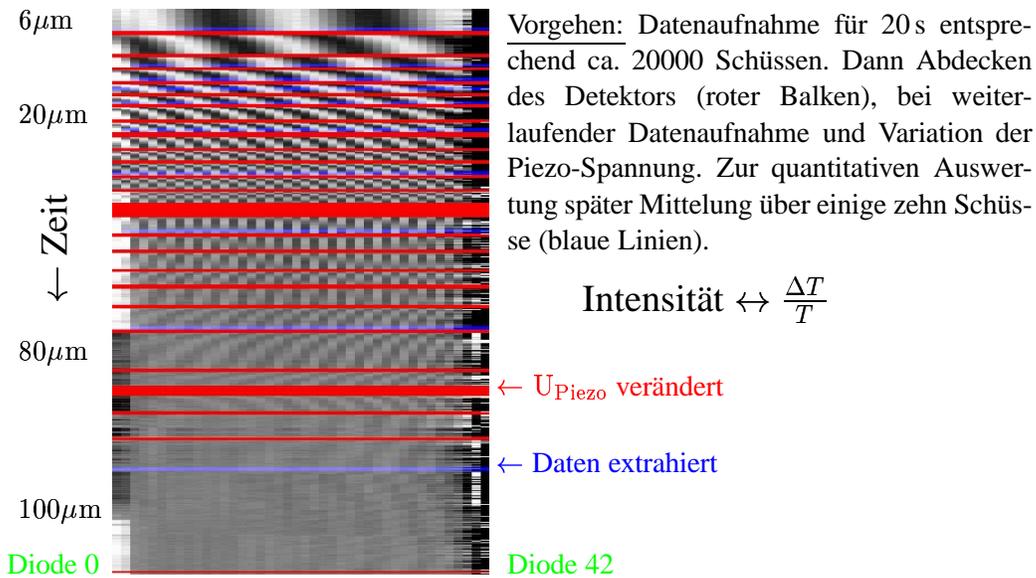


Abbildung 92: Gewinnung der Rohdaten bei der Messung zur spektralen Interferenz in Probenküvetten. Aufgetragen ist das Signal $\frac{\Delta T}{T}$ (Grauwerte) für die einzelnen Detektordioden (horizontal) gegen die Meßzeit (vertikal, von oben nach unten zunehmend). Die Dicke der Testküvette wurde schrittweise erhöht (von oben nach unten), während die Datenerfassung bei abgedecktem Detektor weiterläuft (ausgeblendet: rote Balken). Die spektrale Interferenz manifestiert sich als ein Streifenmuster. Bei $d \approx 20 \mu\text{m}$ ist das zeitliche Driften des Piezoelementes an den mehr oder weniger schrägen Strukturen erkennbar. Der Ausgangspunkt für diese Untersuchung lag im mittleren Bereich bei etwa $50 \mu\text{m}$, wo die Kanäle abwechselnd mehr oder weniger Signal zeigen, was zunächst für ein elektronisches Problem gehalten wurde. Auffallend auch im Moiré-Bereich bei $d \approx 80 \mu\text{m}$: Der Piezoaktuator **scheint** in die andere Richtung zu driften.

C Materialeigenschaften: Kristalle, Lösungsmittel

Hier sollen für einige der im Aufbau und bei den Messungen verwendeten Materialien und Lösungsmittel die relevanten Eigenschaften aufgelistet werden: Für alle Femtosekundenanwendungen ist z.B. die Dispersion, gegeben durch die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex in Form der Sellmeier-Formel [204], einer der bedeutendsten Parameter. Aber auch die nichtlinearen Eigenschaften der zur Frequenzverdopplung oder für parametrische Prozesse benutzten Kristalle sind von Interesse. Mittlerweile wird z.B. versucht, Werkstoffe mit besonders großen Nichtlinearitäten aufgrund theoretischer Vorhersagen herzustellen (Kristalldesign, [205]).

KH_2PO_4 , KDP, Kaliumdihydrogenphosphat

KDP ist der nichtlineare Kristall vergangener Jahre, aber z.B. bei der Frequenzverdopplung von YAG-Lasern und teilweise bei Auto- und Kreuzkorrelationen gelegentlich noch im Einsatz [206]:

$n_o(\lambda)$	$\sqrt{2.2592769 + 0.01008956 \frac{1}{\frac{\lambda^2}{\mu\text{m}^2} - 77.26408} + 0.03251305 \frac{1}{0.0025 - \frac{\mu\text{m}^2}{\lambda^2}}}$
$n_e(\lambda)$	$\sqrt{2.132668 + 0.008637494 \frac{1}{\frac{\lambda^2}{\mu\text{m}^2} - 81.42631} - 0.008069981 \frac{1}{0.0025 - \frac{\mu\text{m}^2}{\lambda^2}}}$
Transparent	200 nm - 1500 nm
Kristallstruktur	42m

$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BBO, Beta Barium Borat

Dabei handelt es sich um ein relativ neues [207] nichtlineares Material mit einem relevanten nichtlinearen Koeffizienten d_{11} , der etwa fünf mal größer ist als der d_{36} von KDP. Auch in anderen Eigenschaften ist der BBO überlegen²⁵⁵ und somit *das* nichtlineare Medium der Gegenwart:

$n_o(\lambda)$	$\sqrt{2.7359 + 0.01878 / (\frac{\lambda^2}{\mu\text{m}^2} - 0.01822) - 0.01354 \frac{\lambda^2}{\mu\text{m}^2}}$
$n_e(\lambda)$	$\sqrt{2.3753 + 0.01224 / (\frac{\lambda^2}{\mu\text{m}^2} - 0.01667) - 0.01516 \frac{\lambda^2}{\mu\text{m}^2}}$
$\frac{dn_o}{dT}$	$-9.3E^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$
$\frac{dn_e}{dT}$	$-16.6E^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$
Transparent	189 nm - 3500 nm
Kristallstruktur	trigonal, R3c
Schmelzpunkt	$1095^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
Dichte	$\rho = 3.85 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient	$\epsilon_A < 0.001 \frac{1}{\text{cm}}$

²⁵⁵

Er kann z.B. im Gegensatz zu KDP leicht beschichtet werden (p-coating), um das Eindringen von Wasser zu verhindern [208]. Dadurch entfallen Glasfenster (Dispersion!) oder ein umständliches Heizen.

SiO₂, Quarz, QS, Suprasil

Für alle Femtosekundenanwendungen (Linsen, Fenster, u.s.w.) vom UV bis ins nahe Infrarot eignet sich Quarzglas wegen seiner geringen Dispersion besonders [209]:

$n(\lambda)$	$\sqrt{1 + \frac{0.6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1162414^2} + \frac{0.897479\lambda^2}{\lambda^2 - 9.896161^2}}$
$\frac{dn}{dT}$	$15 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ C} \dots 10 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ C}$
Transparent	160 nm - 3500 nm
OH-Bande	2700 nm
Obertöne der OH-Bande	2200 nm, 1400 nm

Tb₃Ga₅O₁₂, TGG, Terbium Gallium Granat

In nahezu allen Faradayisolatoren kommt TGG wegen seiner hohen Zerstörschwelle von über 500 $\frac{MW}{cm^2}$ und seiner außergewöhnlich großen Verdet-Konstante zum Einsatz²⁵⁶.

λ	[nm]	1064	750	532
n_0	$[\frac{rad}{mT}]$	-40	-80	-90

KD₂PO₄, KD*P, Kaliumdideuteriumphosphat

Zur Modulation von Licht mittels einer elektrischen Spannung wird gerne der lineare elektrooptische Effekt benutzt, d.h. im Gegensatz zum Kerr-Effekt (oder quadratischen elektrooptischen Effekt in Flüssigkeiten wie z.B. Nitrobenzol) hängt die $\lambda/2$ -Spannung $U_{\lambda/2} = (El)_{\lambda/2}$ linear vom angelegten elektrischen Feld ab. Ein sehr geeignetes Material sowohl für longitudinale (meist verwendet) als auch transversale Geometrien ist der optisch negativ einachsige KD*P [211]:

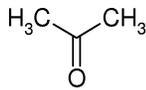
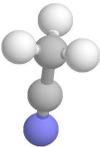
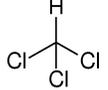
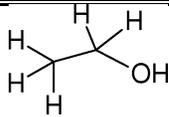
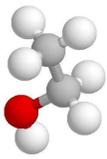
$n_o(546 \text{ nm})$	1.508
$n_e(546 \text{ nm})$	1.468
$U_{\lambda/2}^{\text{longitudinal}}(546 \text{ nm})$	2.98 kV
$U_{\lambda/2}^{\text{transversal}}(546 \text{ nm})$	8.00 kV
Transparenzbereich	190 nm - 2150 nm
ϵ	50
$\tan(\delta)$ gemessen bei 9.2 GHz	0.11

Es lassen sich sehr schnelle und verlustarme Modulatoren realisieren (Einfügeverluste <20 %), und unter Verwendung einer Kompensationsplatte aus MgF₂ kann sogar das Gesichtsfeld derartiger Modulatoren beliebig vergrößert werden, was eine Justierung wesentlich unkritischer macht [212]. Die im hier beschriebenen Lasersystem verwendete Pockelszelle benutzt KD*P in longitudinaler Geometrie und besitzt keine MgF₂-Kompensationsplatte, sondern eine justierbare Quarzplatte, um eine höhere spektrale Bandbreite zu erreichen [66].

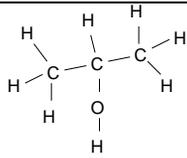
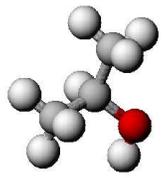
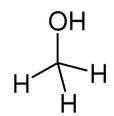
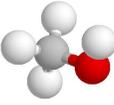
²⁵⁶ Die Messung der Verdet-Konstante geschieht z.B. auf elegante Weise mittels des inversen Faraday-Effektes [210]: Durch einen Lichtimpuls wird in der zu untersuchenden Substanz ein \vec{B} -Feld erzeugt, welches in einer den Kristall umgebenden Spule einen Spannungsstoß induziert, der dann das Meßsignal darstellt.

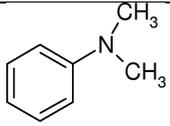
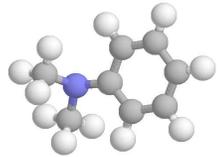
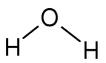
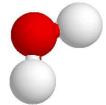
Lösungsmittel

Die relevanten chemischen und physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die aus verschiedensten Quellen [213, 134, 107, 101] zusammengetragenen Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 25 °C (in Ausnahmefällen auch 20 °C) oder wurden mit dem Programm Gaussian98 (Dichtefunktionaltheorie, 6-31G-Basis, BLYP-Funktional) berechnet [5].

Name	Aceton	Acetonitril	Chloroform	Ethanol
m [$\frac{g}{mol}$]	58.08	41.05	119.38	46.07
Struktur	C_3H_6O	C_2H_3N	$CHCl_3$	C_2H_6O
DFT, Gaussian98, BLYP, 6-31G	 	 	 	 
ϵ	20.7	37.5	4.8	24.3
$\lambda_{\text{cutoff}}^{\text{UV}}$ [nm]	330	189	245	210
Viskosität η [mPa s]	0.30	0.36	0.58	1.07
n (Na _D)	1.35	1.344	1.44	1.361
Siedepunkt [°C]	56.1	81.6	61.2	78.2
Schmelzpunkt [°C]	-94.3	-46	-63.5	-114.4
LD50 [$\frac{g}{kg}$ (Ratte)]	9.8	3.8	1.2	7.1
Dichte [$\frac{g}{cm^3}$]	0.786	0.786	1.498	0.789
Oberflächenspannung [$\frac{mN}{m}$]	23.4	28.66	26.67	21.97
Ionisationspotential [eV]	9.70	12.19	11.37	10.47
Dipolmoment [D]	2.69	3.44	1.15	1.69
Dipolmoment [D] Gaussian98, DFT	2.42	3.74	1.25	1.46
Relaxationszeiten [ps] [213]				
Polarität rel. zu Wasser	0.355	0.460	0.259	0.654
Dipol-Polarisierbarkeit [10 ⁻²⁴ cm ³] (statisch, gemittelt)	6.35	4.4	9	5.3
V _s [(10 ⁻¹⁰ m) ³] aus [134]	65	47	71	53
$\tau_o^r / \langle \tau^r \rangle$ [ps]/[ps]	19/19	22/22	42/42	25/63
$\gamma_o^s / \langle \gamma^s \rangle$ [ps]/[ps] ([107])	0.29/0.58	0.12/0.26	0.71/2.8	0.29/16

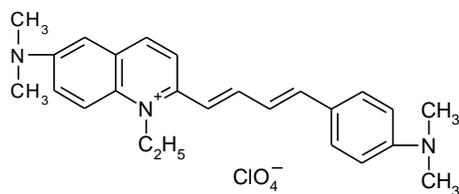
V_s bezeichnet eine Näherung für das Volumen eines Moleküles, während τ^r die Rotationszeitkonstante angibt. In der Regel handelt es sich dabei um einen nichtexponentiellen Prozeß, so daß es mehrere Zeitkonstanten gibt. τ_o^r bezeichnet dann die Anfangskomponente und $\langle \tau^r \rangle$ die mittlere Zeitkonstante [134]. Ebenso geben γ_o^s und $\langle \gamma^s \rangle$ die Zeiten für die Solvationsdynamik von Coumarin 153 im entsprechenden Lösungsmittel an. Diese wurden aus Messungen des dynamischen Stokes-Shifts gewonnen [107].

Name	Dichlormethan	2-Propanol	Methanol
m [$\frac{g}{mol}$] Struktur	84.93 CH_2Cl_2	60.1 C_3H_8O	32.04 CH_4O
DFT, Gaussian98, BLYP, 6-31G	 	 	 
ϵ	9.08	18.3	32.6
$\lambda_{\text{cutoff}}^{\text{UV}}$ [nm]	233	210	210
Viskosität η [mPa s]	0.45	2.68	0.55
n (N_{aD})	1.424	1.377	1.328
Siedepunkt [$^{\circ}C$]	39.8	82.2	64.6
Schmelzpunkt [$^{\circ}C$]	-96.7	-88.5	-97.7
LD50 [$\frac{g}{kg}$] (Ratte)	1.6	5.0	5.6
Dichte [$\frac{g}{cm^3}$]	1.326	1.326	0.7913
Oberflächenspannung [$\frac{mN}{m}$]	27.2	20.93	22.7
Ionisationspotential [eV]	11.32	10.12	10.85
Dipolmoment [D]	1.14	1.66	2.87
Literatur Dipolmoment [D] Gaussian98, DFT	1.82	1.47	1.88
Relaxationszeiten [ps] [213]			
Polarität rel. zu Wasser	0.309	0.546	0.75
Dipol-Polarisierbarkeit [10^{-24}cm^3] (statisch, gemittelt)	7.3	7.3	3.3
V_s [($10^{-10} m$) ³] aus [134]	57		36
$\tau_o^r / \langle \tau^r \rangle$ [ps]/[ps]	28/28		17/35
$\gamma_o^s / \langle \gamma^s \rangle$ [ps]/[ps] ([107])	0.25/0.56		0.21/5.0

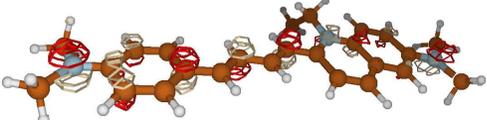
Name	DMA	Wasser
m [$\frac{g}{mol}$] Struktur	121.18 $C_8H_{11}N$	18.02 H_2O
DFT, Gaussian98, BLYP, 6-31G	 	 
ϵ	5.01	78.5
$\lambda_{\text{cutoff}}^{\text{UV}}$ [nm]	370	180
Viskosität η [mPa s]	1.29	0.99
n (NaD)	1.558	1.33
Siedepunkt [$^{\circ}C$]	193	100
Schmelzpunkt [$^{\circ}C$]	2.5	0
LD50 [$\frac{g}{kg}$] (Ratte)	! sehr klein !	-
Dichte [$\frac{g}{cm^3}$]	0.96	0.998
Oberflächenspannung [$\frac{mN}{m}$]	35.52	18.3
Ionisationspotential [eV]	7.12	12.61
Dipolmoment [D]	1.61	1.854
Literatur Dipolmoment [D] Gaussian98, DFT	2.17	1.95
Relaxationszeiten [ps] [213]	2.7/33	
Polarität rel. zu Wasser	≈ 0.25	1.000
Dipol-Polarisierbarkeit [10^{-24}cm^3] (statisch, gemittelt)	16.2	1.45
V_s [(10^{-10}m) ³] aus [134]		
$\tau_o^r / \langle \tau^r \rangle$ [ps]/[ps]		
$\gamma_o^s / \langle \gamma^s \rangle$ [ps]/[ps] ([107])		

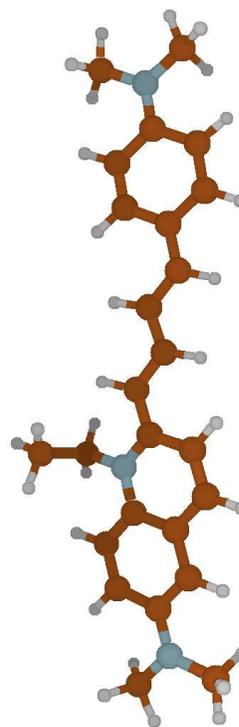
Styryl7, Variante von Radiant-Dyes

Styryl7/Radiant-Dyes



Neben dem normalerweise unter dem Namen Styryl7 verstandenen Farbstoff vertreibt Radiant-Dyes unter dem selben Namen einen Laserfarbstoff, der aber anders aufgebaut ist: $C_{25}H_{30}N_3ClO_4$, Molekulargewicht $471.5 \frac{g}{mol}$, berechnetes Dipolmoment 0.8505 Debye (Gaussian98, DFT).

Styryl7/Radiant	
L U M O	 <p>-0.19335Hartrees</p>
H O M O	 <p>-0.23802Hartrees</p>
	<p>200 Elektronen, $\Delta E_{HOMO}^{LUMO} = 0.04467$ Hartrees $= 1.22$ eV (960 nm) $D_{berechnet}^{DFT} = 0.8505$ Debye $\lambda_{max.Abs.}^{ZINDO} = 560$ nm</p>



D Weitere Ergebnisse von FROG-Messungen

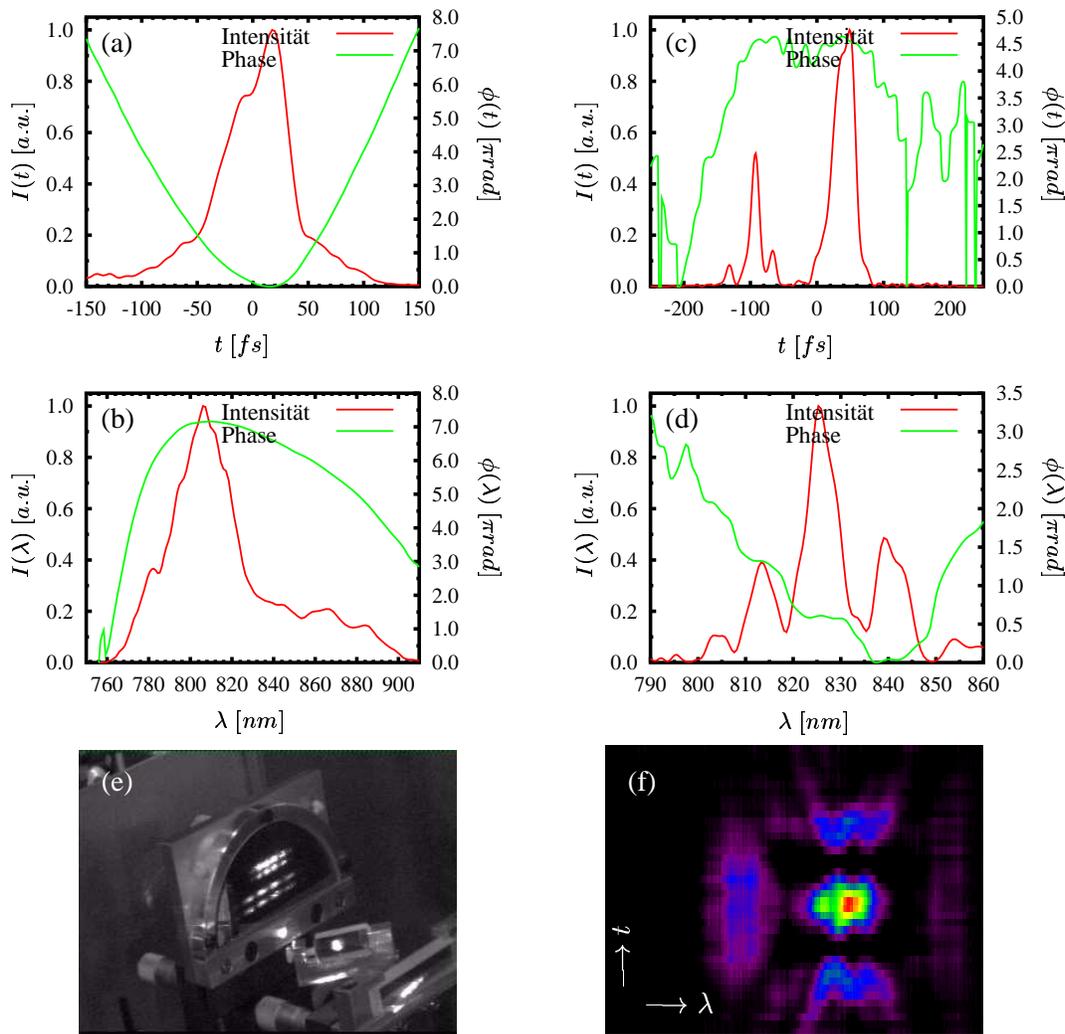
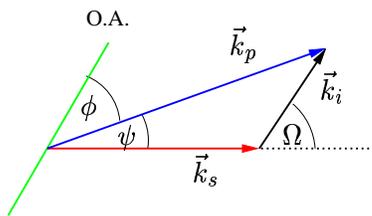
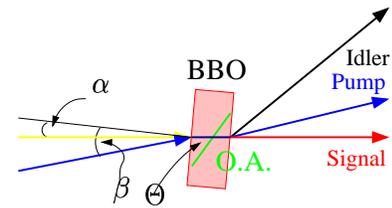


Abbildung 93: Zwei weitere FROG-Messungen: (a) und (b) zeigen die verstärkten Impulse bei falscher Stellung der $\lambda/4$ -Platte LV im regenerativen Verstärker (siehe Abbildung 19, Seite 26): Das Spektrum ist rotverschoben, hat einen langen Ausläufer (\rightarrow Deutliche „Füße“ bei den Impulsen) und die Pulsdauer ist ≈ 100 fs. (f) zeigt eine FROG-Trace in Falschfarbendarstellung, die bei einem zerstörtem Spiegel ($M5$ in Abb. 21, S. 27) entstanden ist: Der Verstärker liefert Doppelpulse (c) und das Spektrum ist stark strukturiert – auffallend ist hier z.B. der Phasensprung von jeweils etwa $\frac{\pi}{2}$ von einem Maximum des Spektrums (d) zum nächsten. Ein derartiger Betriebsmodus ist aber schnell im Kompressor zu erkennen: (e) zeigt einen Blick auf den Fokussierspiegel (\rightarrow Abb. 17, Seite 24), wo das strukturierte Spektrum mit dem Nachtsichtgerät sofort erkennbar ist.

E NOPA: Zahlenwerte für verschiedene Wellenlängen



Zur Hilfe bei der Justierung der NOPAs sei hier eine Zusammenfassung aller relevanten Winkel für ausgewählte Wellenlängen gegeben.



λ_s [nm]	n_o (λ_s)	n_e (λ_s)	$\frac{v_{g_o}}{c}$ (λ_s)	$\frac{v_{g_e}}{c}$ (λ_s)	Ω (λ_s) [°]	λ_i (λ_s) [nm]	ψ (λ_s) [°]	Φ (λ_s) [°]	β (λ_s) [°]	α (λ_s) [°]	$\alpha - \beta$ (λ_s) [°]
460	1.6823	1.5604	0.5724	0.6226	14.5	2899	2.03	25.79	-0.30	-3.69	-3.38
470	1.6809	1.5594	0.5738	0.6238	14.9	2556	2.38	26.95	2.24	-1.74	-3.98
480	1.6797	1.5585	0.5751	0.6248	15.0	2296	2.68	27.92	4.36	-0.14	-4.50
490	1.6785	1.5577	0.5764	0.6258	15.0	2092	2.93	28.72	6.13	1.19	-4.94
500	1.6774	1.5569	0.5775	0.6268	14.8	1927	3.15	29.38	7.62	2.29	-5.33
510	1.6763	1.5562	0.5786	0.6277	14.6	1792	3.34	29.93	8.86	3.20	-5.66
520	1.6753	1.5555	0.5797	0.6285	14.3	1678	3.51	30.38	9.89	3.94	-5.95
530	1.6744	1.5548	0.5806	0.6292	14.0	1582	3.65	30.74	10.74	4.55	-6.19
540	1.6735	1.5542	0.5815	0.6300	13.7	1499	3.77	31.03	11.43	5.03	-6.40
550	1.6727	1.5536	0.5824	0.6306	13.3	1427	3.86	31.26	11.97	5.41	-6.56
560	1.6719	1.5530	0.5832	0.6313	13.0	1364	3.94	31.44	12.40	5.70	-6.70
570	1.6711	1.5524	0.5839	0.6319	12.6	1308	4.00	31.57	12.71	5.91	-6.80
580	1.6704	1.5519	0.5846	0.6324	12.3	1258	4.04	31.65	12.93	6.06	-6.87
590	1.6698	1.5514	0.5853	0.6330	11.9	1214	4.07	31.71	13.06	6.14	-6.91
600	1.6691	1.5510	0.5859	0.6335	11.5	1173	4.08	31.73	13.11	6.18	-6.93
610	1.6685	1.5505	0.5865	0.6340	11.1	1137	4.08	31.72	13.09	6.17	-6.92
620	1.6679	1.5501	0.5871	0.6344	10.8	1104	4.06	31.69	13.00	6.12	-6.88
630	1.6674	1.5497	0.5876	0.6348	10.4	1073	4.03	31.64	12.86	6.04	-6.82
640	1.6668	1.5493	0.5881	0.6352	10.0	1046	3.98	31.57	12.66	5.92	-6.74
650	1.6663	1.5489	0.5886	0.6356	9.6	1020	3.92	31.49	12.41	5.78	-6.63
660	1.6658	1.5485	0.5891	0.6360	9.2	996	3.85	31.39	12.12	5.62	-6.50
670	1.6654	1.5482	0.5895	0.6363	8.8	974	3.76	31.28	11.78	5.44	-6.34
680	1.6649	1.5478	0.5899	0.6366	8.4	954	3.66	31.16	11.41	5.24	-6.17
690	1.6645	1.5475	0.5903	0.6369	7.9	935	3.55	31.03	11.00	5.03	-5.97
700	1.6641	1.5472	0.5907	0.6372	7.5	917	3.42	30.89	10.54	4.80	-5.74
710	1.6636	1.5469	0.5911	0.6375	7.0	901	3.27	30.75	10.05	4.57	-5.49
720	1.6633	1.5466	0.5914	0.6378	6.6	885	3.10	30.60	9.52	4.32	-5.20
730	1.6629	1.5463	0.5917	0.6380	6.1	870	2.92	30.45	8.95	4.07	-4.88
740	1.6625	1.5460	0.5920	0.6383	5.5	857	2.71	30.29	8.33	3.81	-4.53
750	1.6622	1.5457	0.5923	0.6385	5.0	843	2.47	30.13	7.66	3.54	-4.12

Die Berechnung obiger Tabelle erfolgte mit Mathematica unter Verwendung der in Kapitel 2.5 angegebenen Formeln. Die angegebenen Winkel α und β können als Startwerte bei der Optimierung der NOPAs verwendet werden.

γ [°]	$n(794 \text{ nm}, \gamma)$
0	1.694
2	1.693
4	1.693
6	1.692
8	1.691
10	1.689
12	1.688
14	1.685
16	1.683
18	1.680
20	1.677
22	1.674
24	1.671
26	1.667
28	1.663
30	1.660
32	1.655
34	1.651
36	1.647
38	1.643
40	1.638
42	1.634
44	1.630
46	1.625

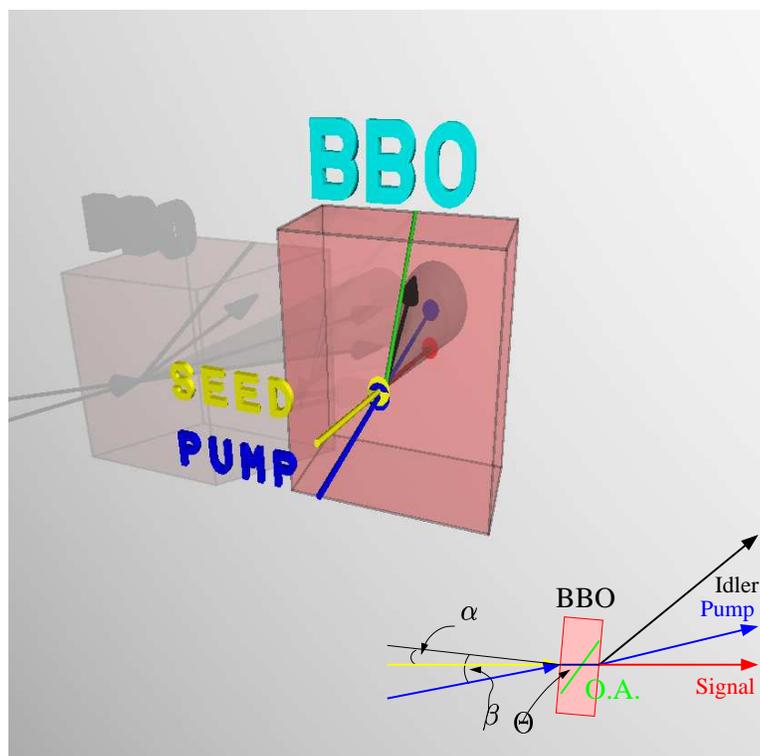


Abbildung 94: 3D-Darstellung des Kristalls bei der nichtkollinearen parametrischen Verstärkung: Das 397 nm-Licht (blau) pumpt den BBO-Kristall (rot, optische Achse grün). Dabei zerfallen die blauen Photonen spontan und isotrop (Impulserhaltung, Phasematching) → Kegel der Superfluoreszenz (grau). Ein spektraler Teil des Seedlichtes (gelb) wird unter Erzeugung des Idlers (schwarz) parametrisch verstärkt (rot). Externe Winkel siehe Grafik rechts unten.

F Resonanzramanlinien relevanter Moleküle

Nilblau in DMA

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
359.1	0.022
464.2	0.028
483.9	0.054
499.5	0.184
550.3	0.066
594.9	1.000
666.0	0.138
711.8	0.055
742.1	0.023
753.5	0.044
791.2	0.015
808.1	0.044
860.3	0.015
886.3	0.084
949.1	0.052
993.0	0.029
1036.7	0.017
1049.4	0.025
1076.5	0.053
1090.9	0.035
1148.2	0.071
1185.6	0.122
1198.0	0.100
1257.9	0.061
1292.9	0.016
1312.1	0.020
1350.3	0.146
1371.0	0.056
1432.8	0.132
1494.1	0.079
1546.4	0.070
1643.1	0.170

Spektrum siehe Abbildung 73, Seite 113, Ex632.8.

Ferrocene-Nilblau in EtOH

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
479.8	0.059
515.0	0.063
534.6	0.062
556.0	0.167
598.6	1.000
619.9	0.186
675.5	0.170
713.6	0.209
745.9	0.061
817.4	0.055
895.7	0.085
952.8	0.070
996.8	0.125
1040.5	0.080
1080.2	0.039
1153.7	0.069
1173.3	0.069
1189.3	0.170
1201.7	0.142
1266.9	0.070
1310.6	0.047
1354.0	0.238
1388.6	0.042
1426.3	0.236
1445.1	0.127
1474.1	0.038
1494.5	0.127
1550.1	0.134
1603.7	0.046
1643.5	0.384

Spektrum siehe Abbildung 73, Seite 113, Ex632.8.

DMA

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
413.3	0.065
480.8	0.066
638.0	0.070
764.4	0.582
836.6	0.033
978.6	0.248
1026.0	1.000
1069.2	0.533
1171.6	0.025
1199.3	0.162
1232.4	0.103
1391.7	0.107
1462.9	0.037
1496.5	0.109
1529.9	0.028
1656.6	0.480

Spektrum siehe Abbildung 73, Seite 113, Ex632.8.

Styryl8 in DMA

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
507	0.1
860	0.2
1120	0.6
1150	0.6
1275	0.7
1425	0.8
1480	1.0
1555	0.8

Spektrum siehe Abbildung 49, Seite 72, Ex585.

Styryl7 in DMA

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
553	0.2
730	0.1
858	0.1
890	0.2
1035	0.6
1140	0.6
1155	0.4
1215	0.1
1275	0.8
1360	0.2
1390	0.1
1420	0.3
1440	0.4
1455	0.3
1505	0.1
1550	1.0

Literatur-Spektrum siehe Abbildung 96, Seite 164 [138], Eigenes Spektrum siehe Abbildung 49, Seite 72, Ex514.5.

DMAO in DMA

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
1645	1.0

Spektrum siehe Abbildung 63, Seite 97, Ex514.5.

JULO in DMA

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
218	0.1
562.9	0.05
623.1	0.5
755.7	0.1
850	0.03

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
1090	0.05
1224	0.05
1255	0.03
1376	0.05
1485.2	0.4

$f [\frac{1}{cm}]$	I [a.u.]
1533	0.07
1568	0.05
1655.8	1.0

Spektrum siehe Abbildung 63, Seite 97, Ex514.5.

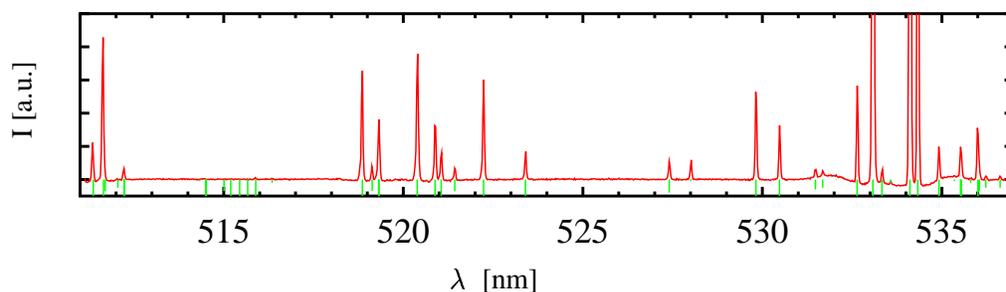


Abbildung 95: Exemplarische Messung des Spektrums einer Ne-Spektrallampe (rot, Osram Ne/I) und im Vergleich dazu das Spektrum von Ne aus der Literatur (grün, [214]) → exakte Eichung für λ : Fehler in der Gitterkonstante betrug etwa 0.5 %.

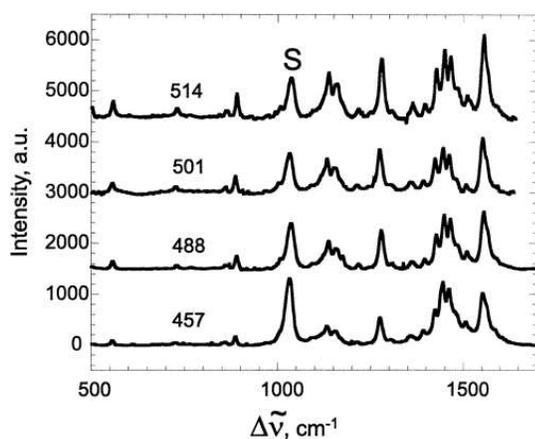


Abbildung 96: Resonanzramanspektrum von Styryl7, gemessen von Knorr, Wall und McHale an der Universität von Idaho [138].

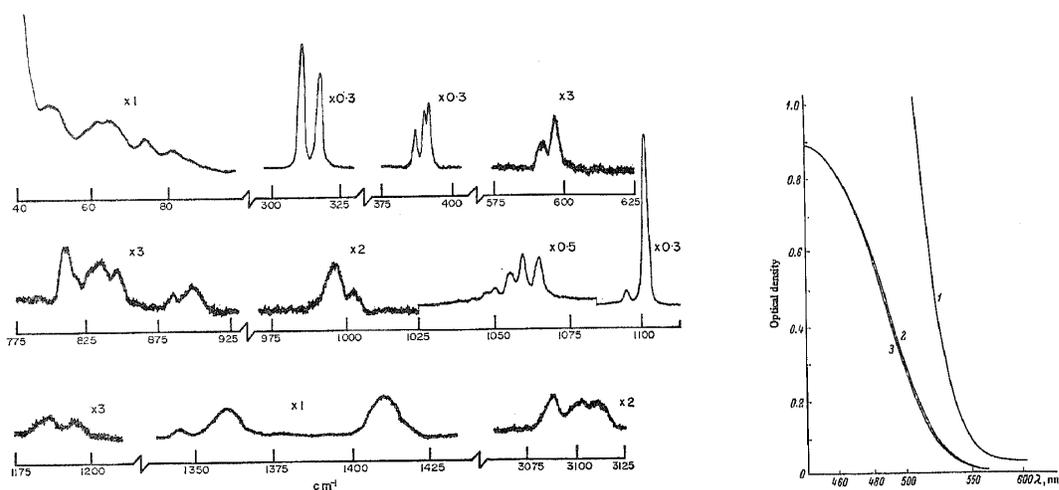
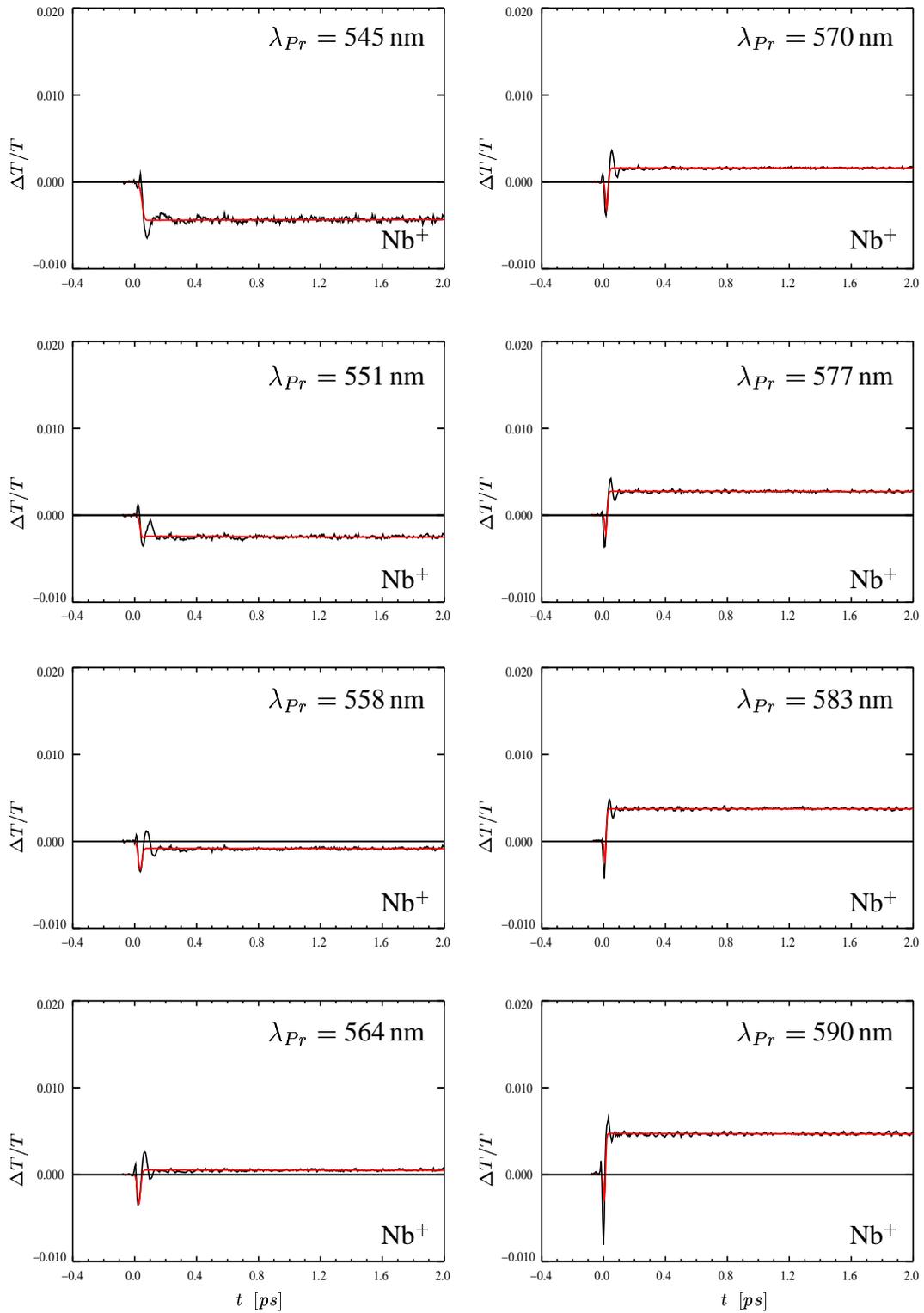
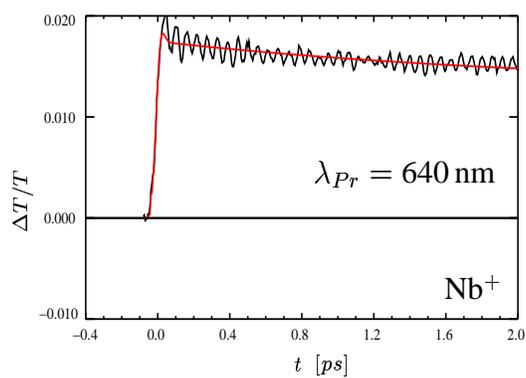
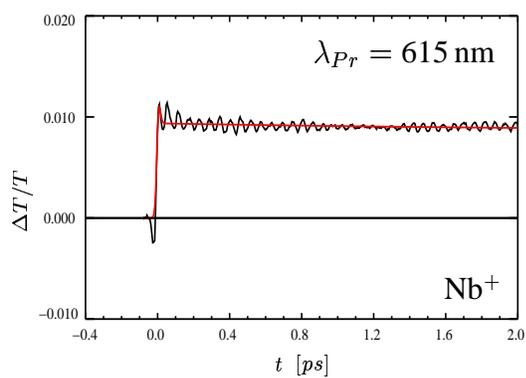
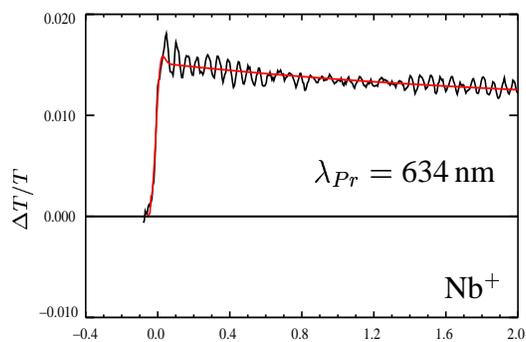
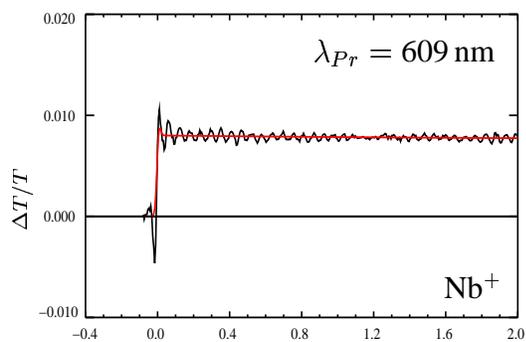
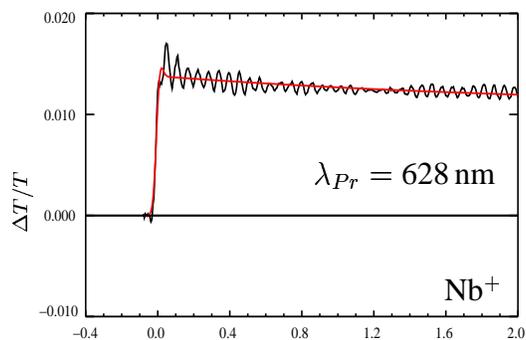
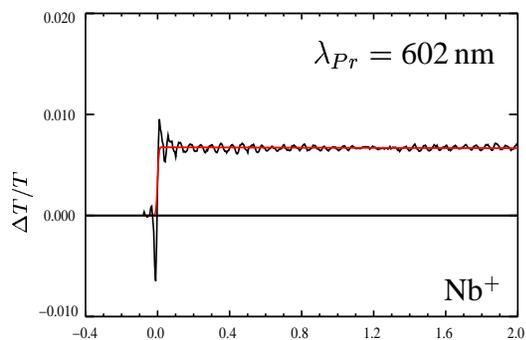
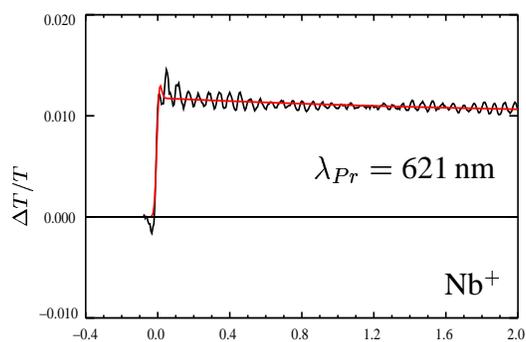
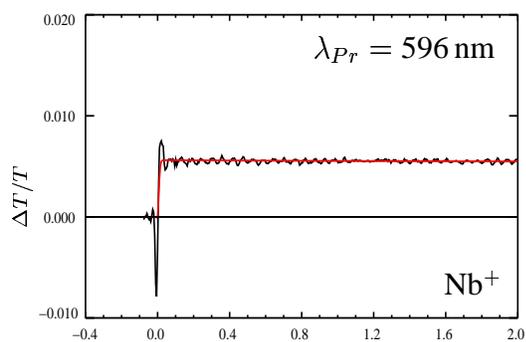
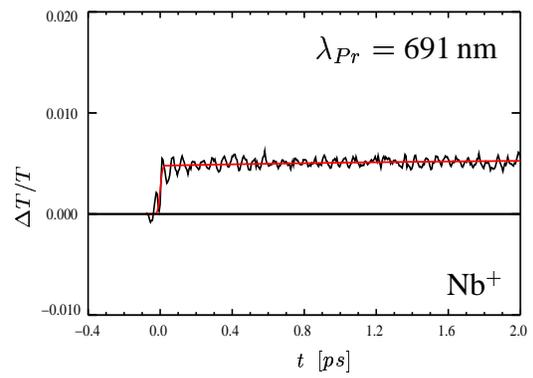
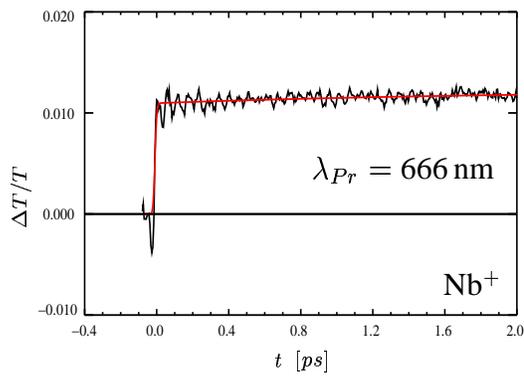
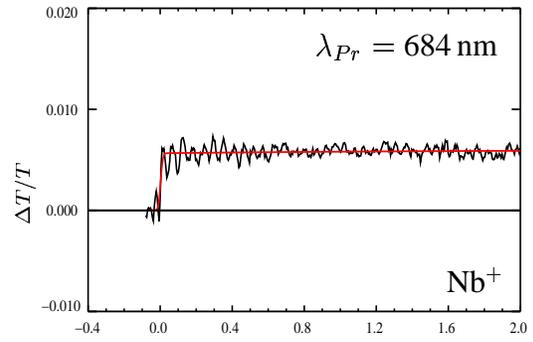
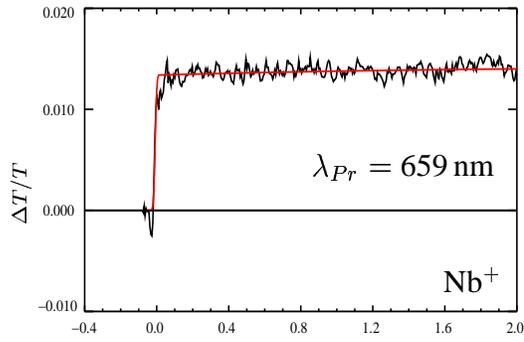
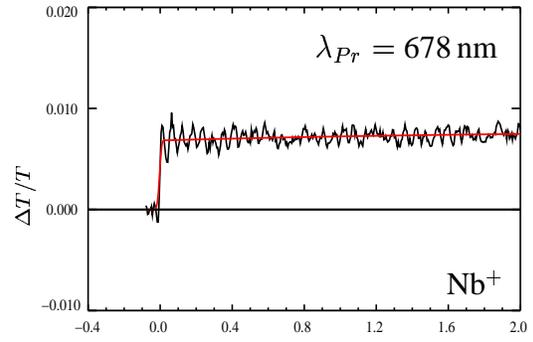
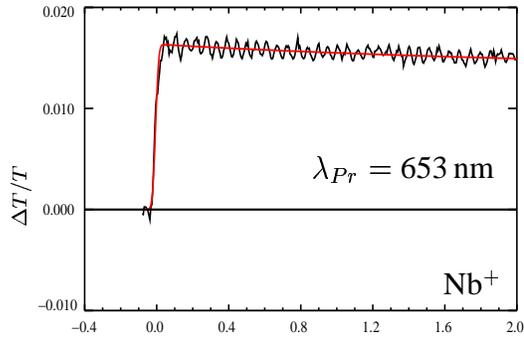
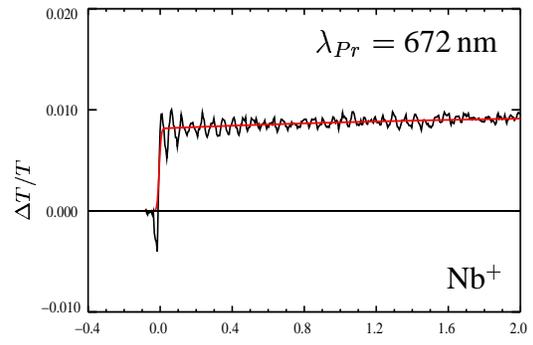
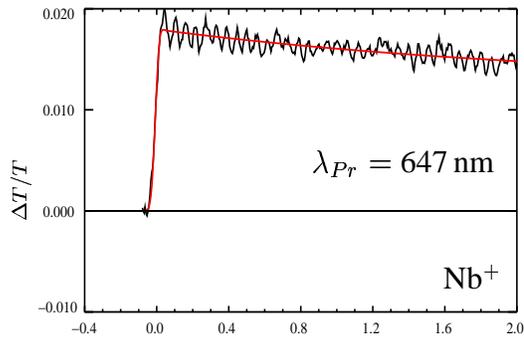


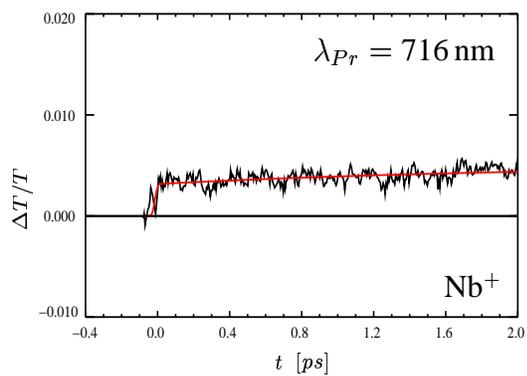
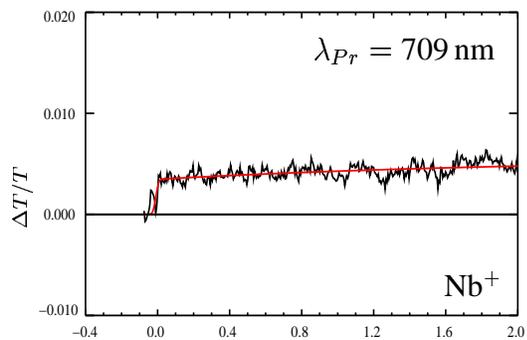
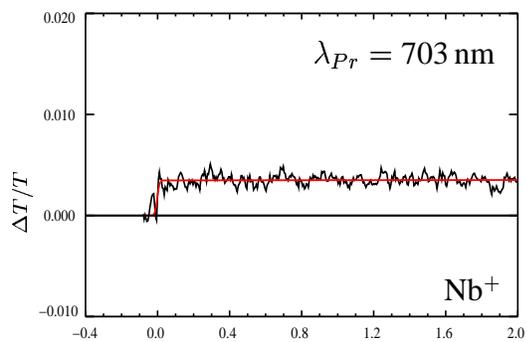
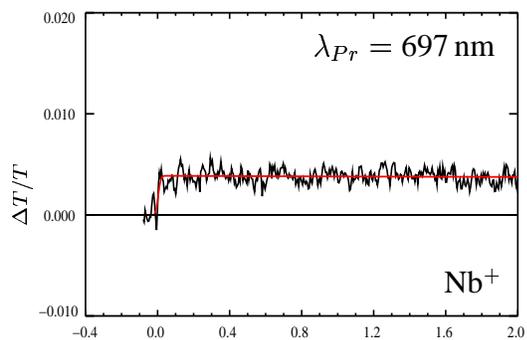
Abbildung 97: Schwingungsspektrum von Ferrocene, wie es in [198] publiziert wurde (links) und das Absorptionsspektrum ([187], rechts) in verschiedenen Konzentrationen.

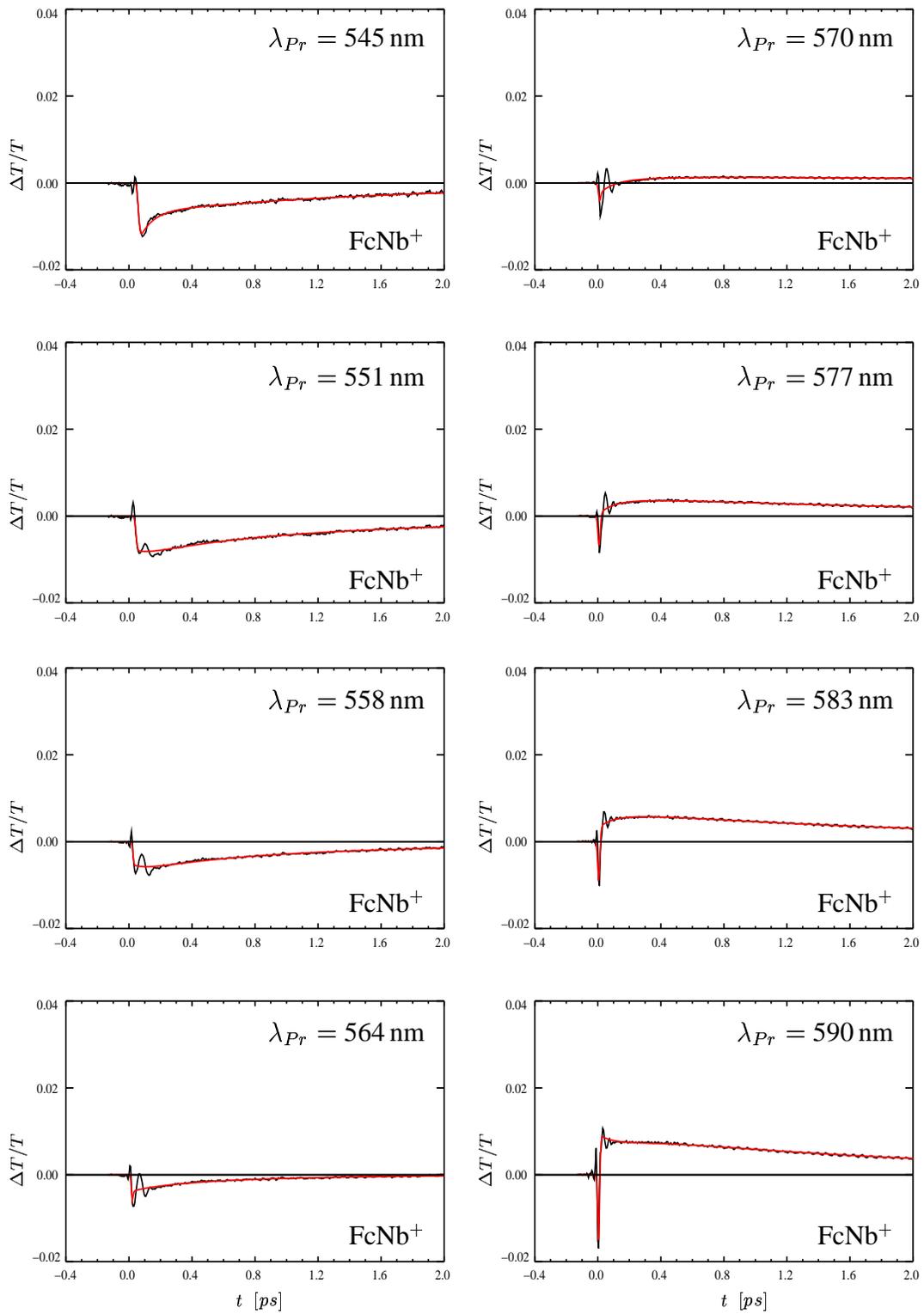
G Zeitkurven zu den Messungen am Nb^+ und FcNb^+

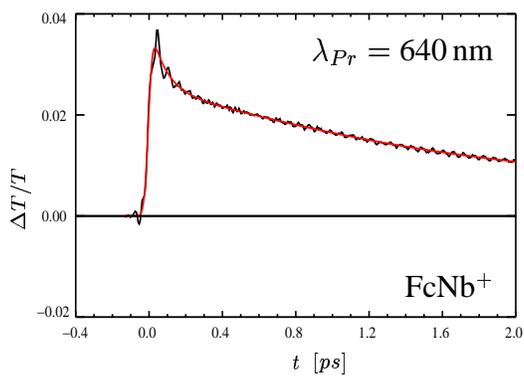
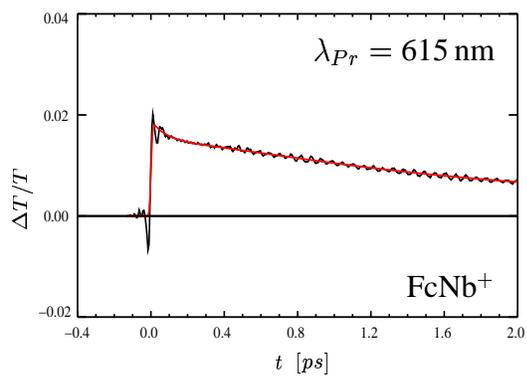
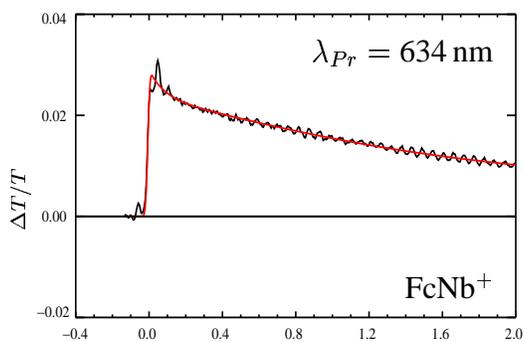
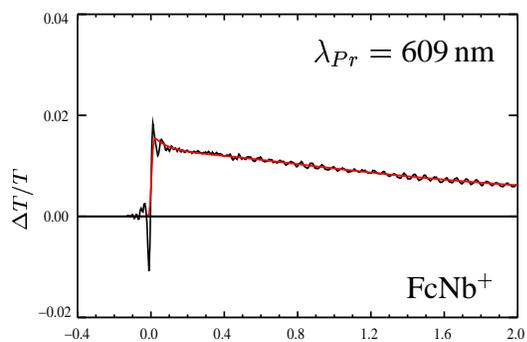
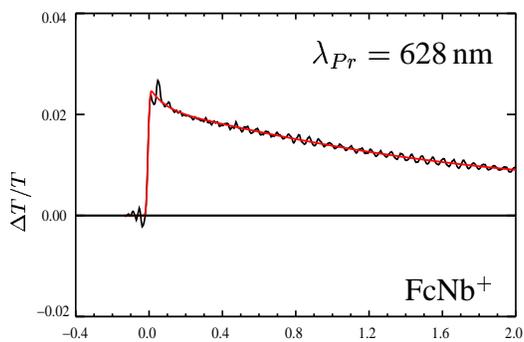
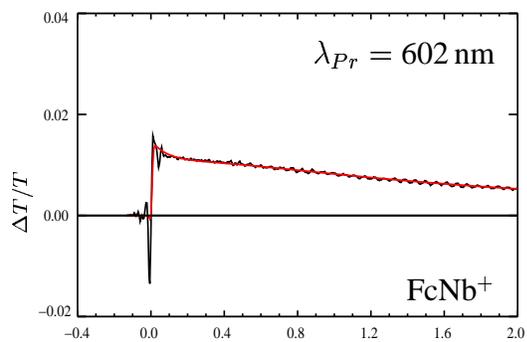
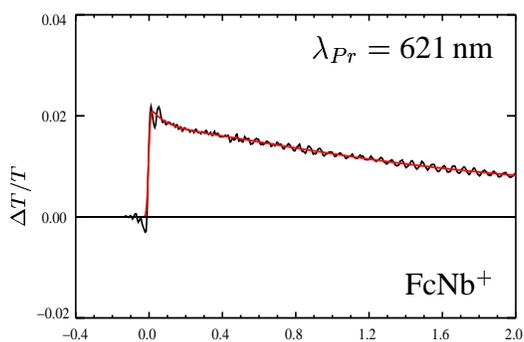
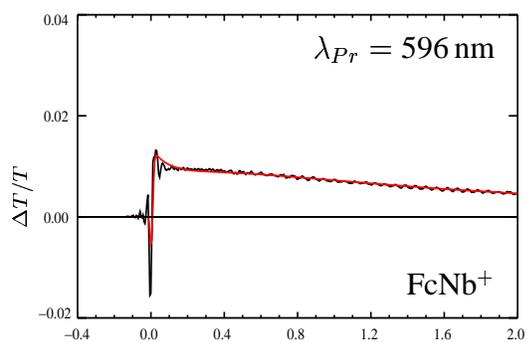


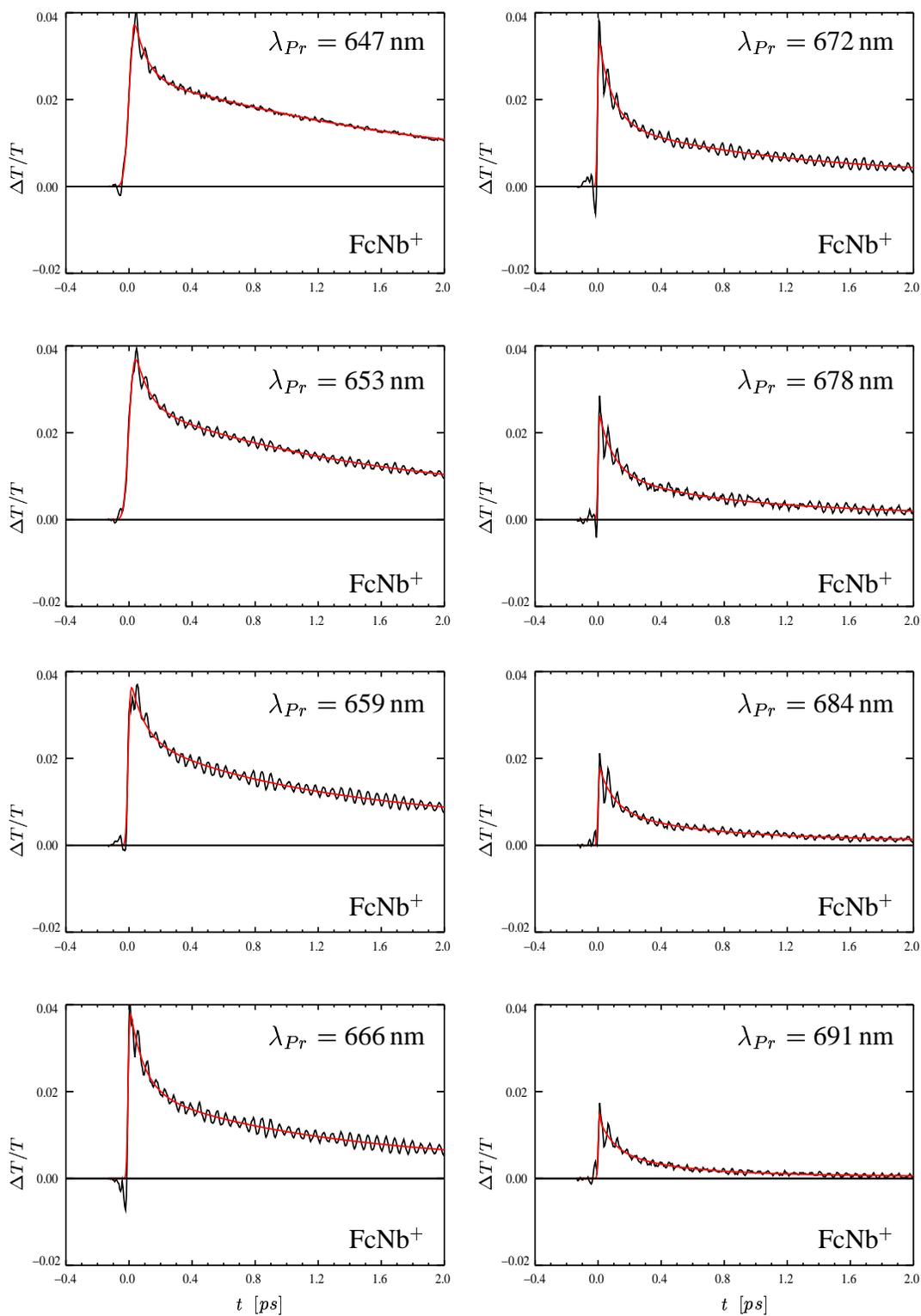


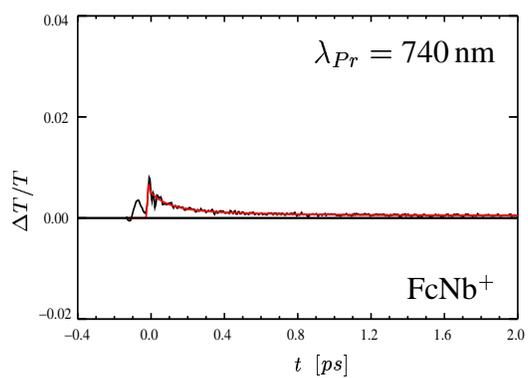
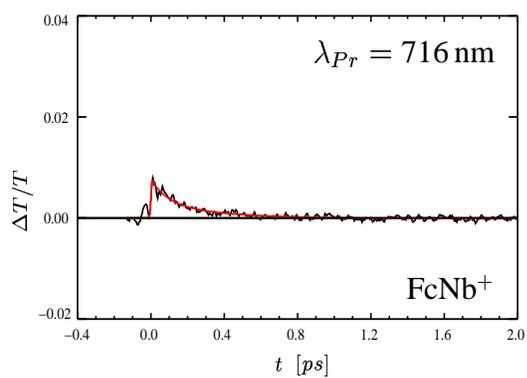
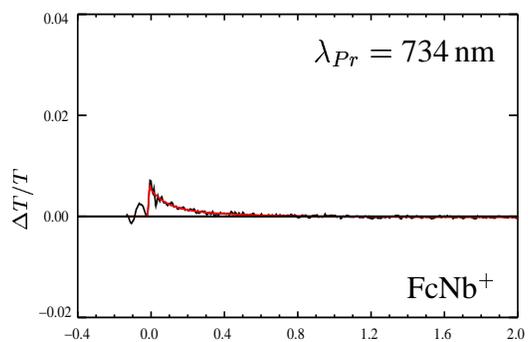
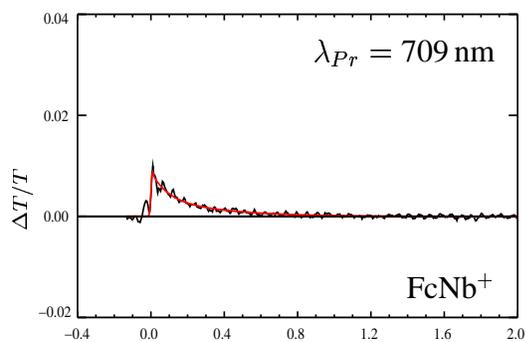
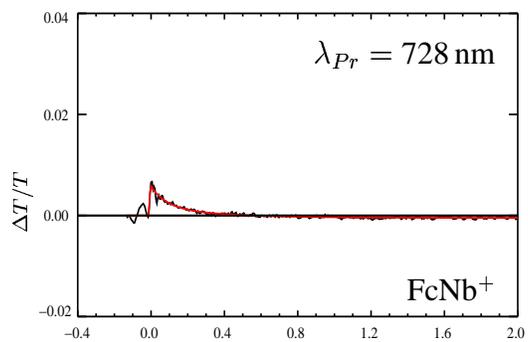
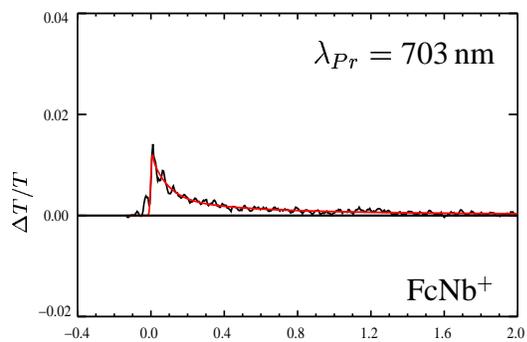
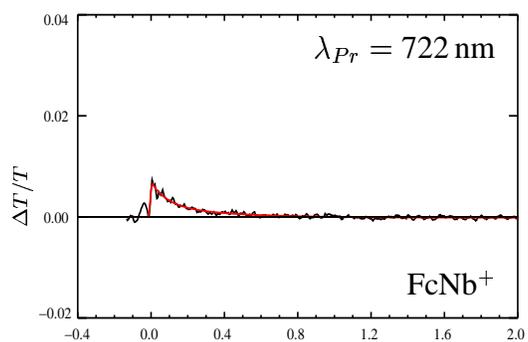
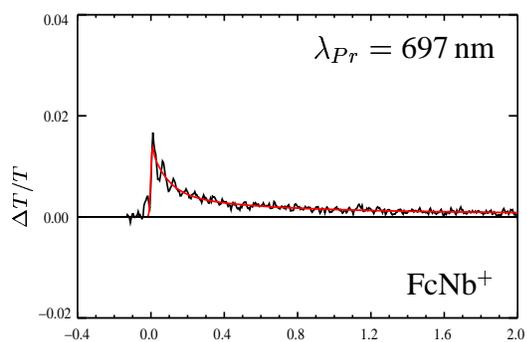












H FFT-Plots: Gesamtansichten

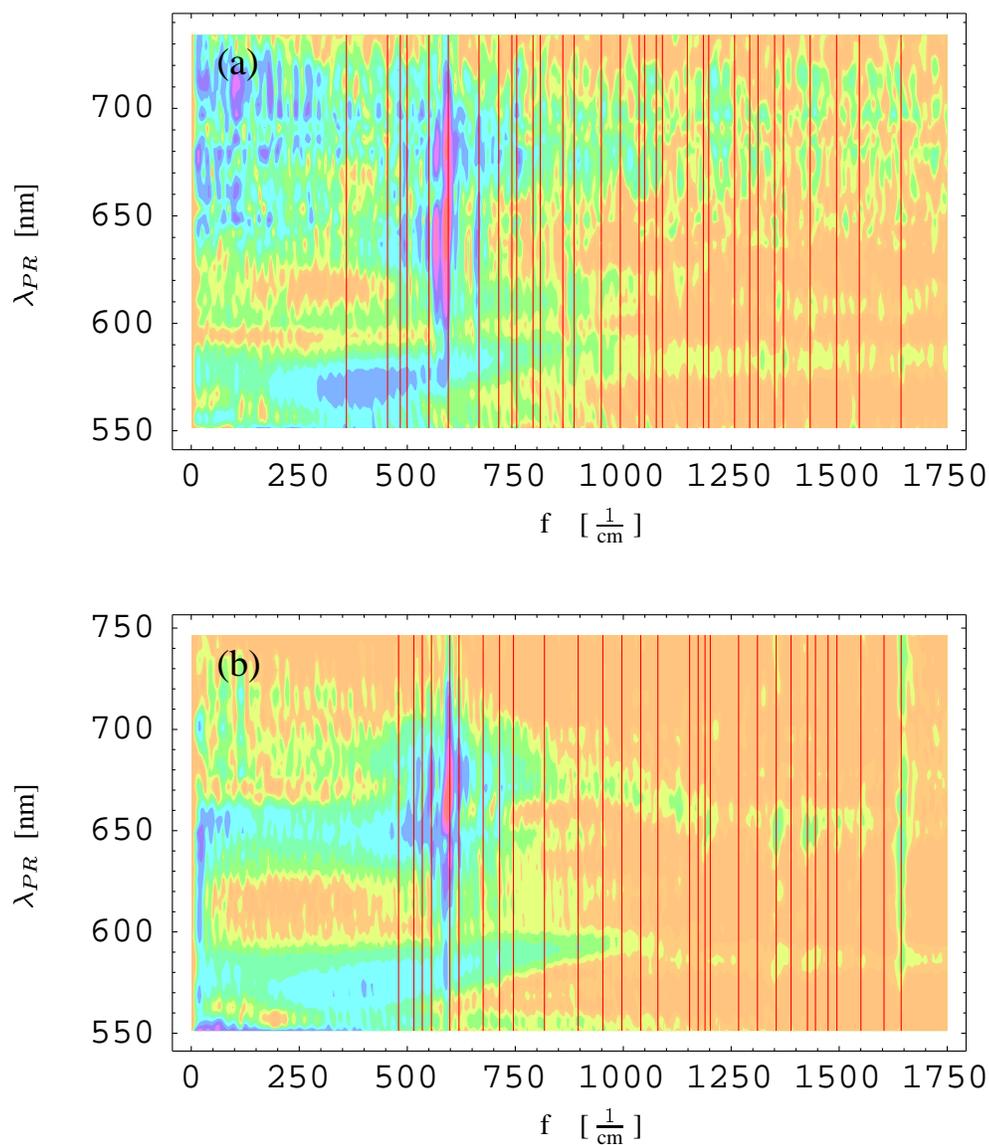


Abbildung 98: FFT-Plots des nichtreaktiven Systems Nb/EtOH (a) sowie des reaktiven Systems FeNb/EtOH (b) jeweils mit den experimentell bestimmten Resonanzramanlinien (rot). Für Details siehe Kapitel 6.3, Abbildungen 80 und 81 auf den Seiten 125 bzw. 126 nebst dem zugehörigen Text auf den Seiten 114 ff.

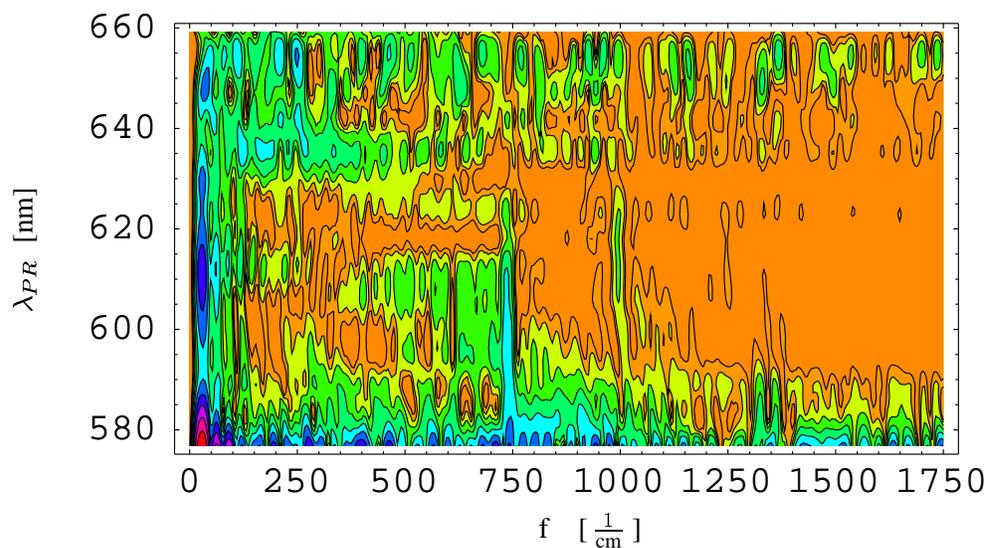


Abbildung 99: FFT-Plot des reaktiven ET-Systems DMAO/DMA im Bereich von 0-1750 $\frac{1}{\text{cm}}$. Details finden sich am Ende von Kapitel 5.3.

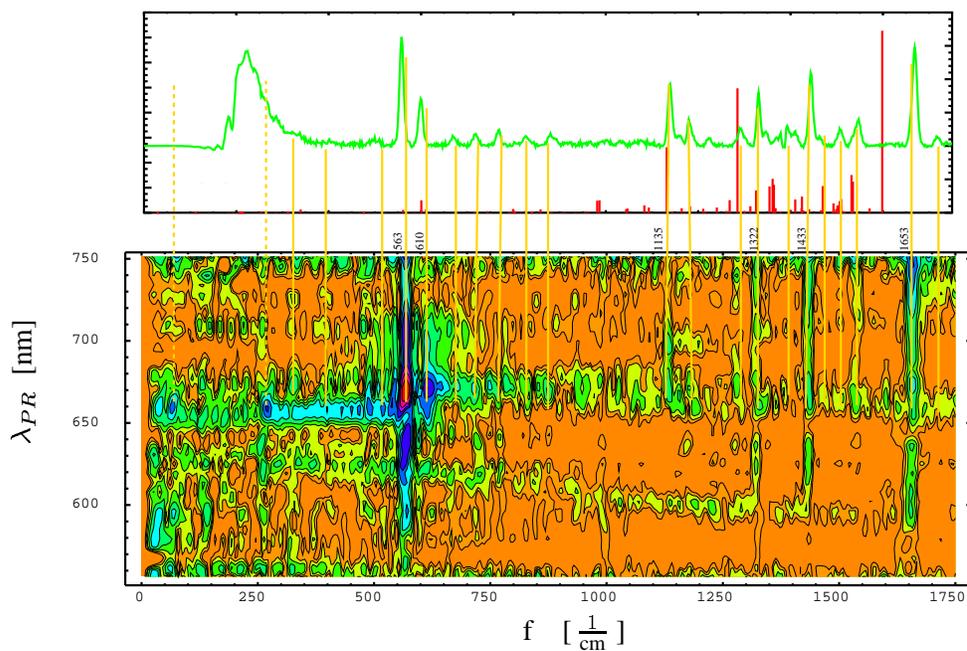


Abbildung 100: Reaktives ET-System Ox1/DMA im Bereich von 0-1750 $\frac{1}{\text{cm}}$; Daten aus [101, 196]. Auffällig hier: hochfrequente Linien $>1250 \frac{1}{\text{cm}}$ scheinen durch Brechzahländerungen detektiert zu werden (\rightarrow Kap. 6.3.5). Oben: zugehöriges Resonanzramanspektrum [114].

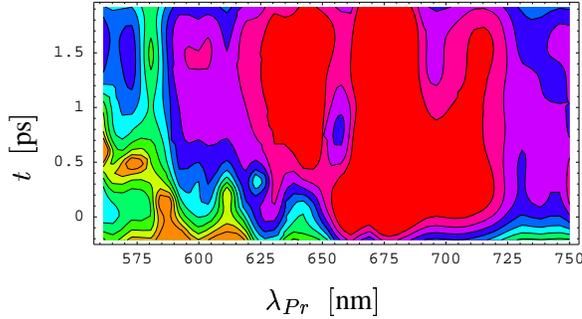


Abbildung 101: Sliding-Window-Transformation für die $567 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode im reaktiven System Oxazin1/DMA. Wie im Falle des FcNb und der $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Mode (s. Abb. 84, Seite 131) setzen die Oszillationen im kurzwelligen Spektralbereich (625 nm-650 nm) verspätet ein.

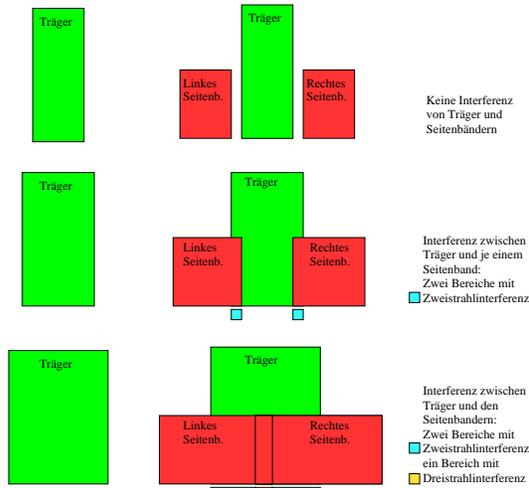


Abbildung 102: Entstehung der Mehrstrahlinterferenz: **(oben)** Spektral schmale Anregung, hohe Modulationsfrequenz: Hier sind Träger und Seitenbänder wohlgetrennt, keine Interferenz. Bei spektral breiterem Träger **(mitte)**: Überlapp von Träger und Seitenbändern, Zweistrahlinterferenz. Spektral sehr breiter Träger, niedrige Modulationsfrequenz **(unten)**, in den Femtosekundenmessungen ist der Träger noch breiter als gezeichnet, s. Abb. 85): Im zentralen Bereich Interferenz beider Seitenbänder mit dem Träger, hier liegt Dreistrahlinterferenz vor.

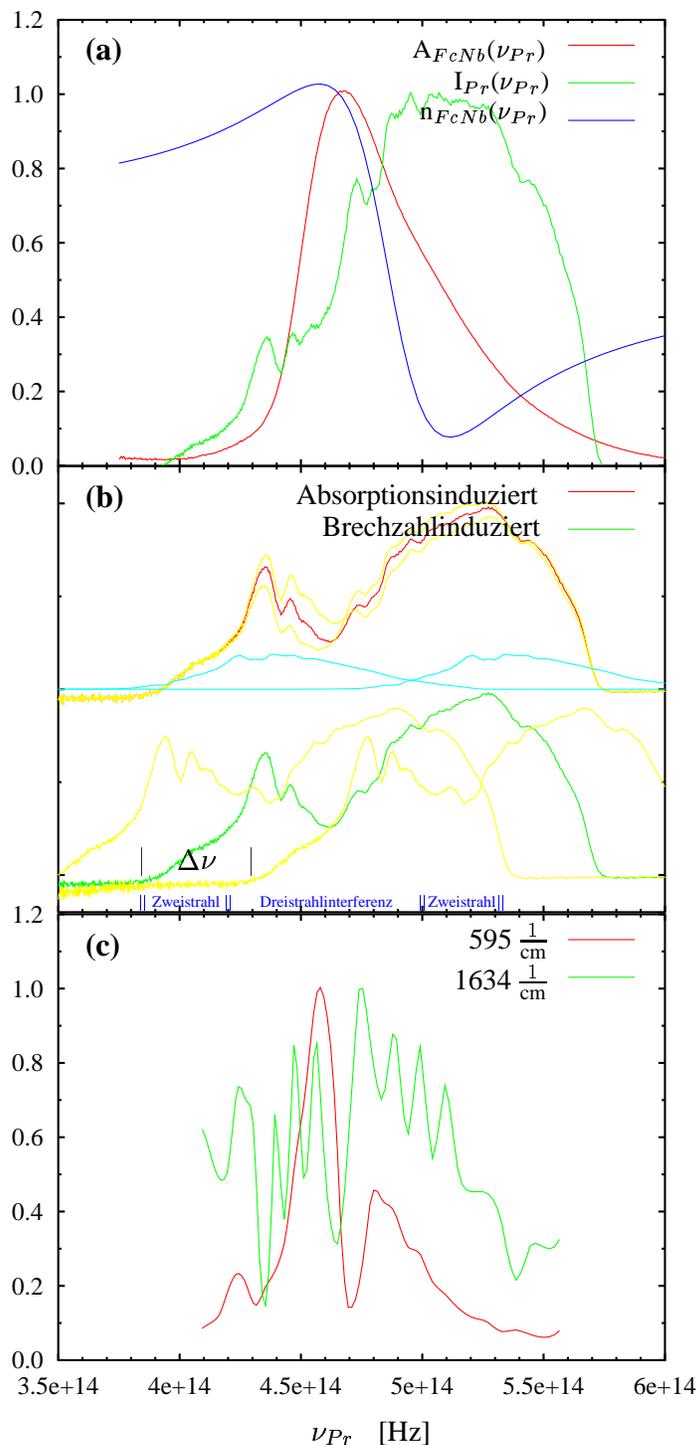


Abbildung 103: Signalbeiträge durch transiente Brechzahländerungen

gegen die Frequenz:

(a) Absorptionsspektrum von FcNb (rot), Spektrum des Abfragelichtes (grün), Brechzahl (blau).

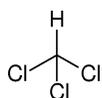
(b) Spektrum nach der Probe: Einfluß durch das spektral („realistische“ Amplitude: 10 nm) oszillierende Absorptionsspektrum (oben, gelb) mit induzierten Seitenbändern (oben, cyan), sowie frequenzmoduliert durch Brechzahländerung (unten, Seitenbänder gelb) entsprechend einer $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Modulation.

(c) Spektrale Signaturen: $595 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie (rot) und $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie (grün) aus den Sliding-Window-FFT-Daten.

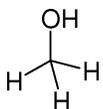
Frequenzmodulation im Falle der $1634 \frac{1}{\text{cm}}$ -Linie $0.48 \cdot 10^{14}$ Hz: Modulationen in (c, grün) entstehen durch Dreistrahlinterferenz und Chirp [202]. Erklärung siehe Text, Seite 139 sowie Fußnote 247.

I Vorschrift zum Anionenaustausch an den Farbstoffen

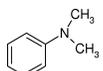
Laserfarbstoffe werden häufig als Perchlorate (ClO_4^-) geliefert, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Ethanol sehr gut lösen, aber in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. in DMA) eine für Kurzzeitmessungen unzureichende Löslichkeit besitzen. Abhilfe schafft hier der Austausch des Perchlorat-Anions durch den Rest der Perfluorbuttersäure nach folgendem Rezept:



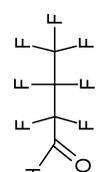
Chloroform



Methanol



N,N-DMA



Perfluorbuttersäure

- Lösen von 1mg Farbstoff (erprobt mit Oxazin1 und Styryl8) in 5 ml Chloroform ($CHCl_3$, $T_{Sied} = 61.3^\circ C$, $T_{Schmelz} = -63.5^\circ C$, $\rho = 1.489 \frac{g}{cm^3}$, **Abzug!**).
- 2 mg (etwa $5 \mu l$) Perfluorbuttersäure ($C_4F_7O_2H$, $M_W = 214 \frac{g}{mol}$) in 5 ml Wasser geben (stark geruchsbelästigend → **Abzug!**).
- Beide Fraktionen²⁵⁷ in einem Scheidetrichter zusammengeben, schütteln und dann absetzen lassen (Chloroform-Fraktion mit dem Farbstoff sammelt sich unten). Dabei findet gemäß der Säurestärken der Austausch des Perchlorates gegen den Rest der Perfluorbuttersäure statt; im Wasser verbleibt die Perchlorsäure.
- Die Chloroform-Fraktion ablassen (Scheidetrichter reinigen, trocknen) und den Vorgang mit neuer Perfluorbuttersäure/Wasser-Mischung (wieder 5 ml) wiederholen. Jetzt wird die wässrige Fraktion auch leicht farbig, da der pH-Wert der wässrigen Fraktion nicht zu negativ wird, was ein Lösen des Farbstoffes in Wasser begünstigt.
- Die Farbstofflösung wieder ablassen und in ein Reagenzglas geben (es darf vom wässrigen Teil nichts mitkommen).
- Mit der Wasserstrahlpumpe die Lösung direkt im Reagenzglas eindampfen (**Achtung:** Es wird das Chloroform frei → Abzug, zwei Personen, Fenster auf). Dabei zweckmäßigerweise die Reagenzgläser in ein Gefäß mit warmem Wasser tauchen und schwenken (das Eindampfen geht schneller und ergibt eine größere mit Farbstoff belegte Oberfläche, was später das Auffösen erheblich vereinfacht).
- Die Reagenzgläser luftdicht (z.B. mit Parafilm) verschließen, beschriften und trocken lagern.

Die so erhaltenen Varianten von Styryl7, Styryl8 und Oxazin1 (Styryl7/HFB, Styryl8/HFB und Oxazin1/HFB) waren bezüglich ihrer Spektren nicht von den jeweiligen Ausgangsfarbstoffen unterscheidbar, und die in den Reagenzgläsern getrockneten Proben zeigten auch bei längerer Lagerung ($\gg 2$ Monate) keine merklichen Veränderungen. Die Löslichkeit in reinem DMA (d.h. ohne Zusatz von Methanol) ist durch den Austausch um mindestens einen Faktor 3 höher als die der Ausgangsfarbstoffe.

Es erwies sich jedoch als vorteilhaft, die aus den Adsorbaten hergestellten Proben direkt vor der Verwendung 10 Minuten bei etwa 1500 g zu zentrifugieren, um unlösliche, durch ihre lichtstreuende Wirkung störende Bestandteile zu eliminieren.

Die HFB-Varianten der Farbstoffe DMAO und JULO (Kapitel 5.1, Seite 92) wurden wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen nicht selbst hergestellt, sondern direkt von Prof. Drexhage bezogen²⁵⁸.

²⁵⁷ Dabei kommen auf ein Perchlorat-Anion ca. vier Perfluorbuttersäuremoleküle, was zu einem vollständigen Austausch führen sollte.

²⁵⁸ Dieser betreibt eine kleine Firma: ATTO-TEC GmbH, Schanzenweg 50, 57076 Siegen.

J Poster: Ultraschneller Elektrontransfer



Ludwig-Maximilians-Universität München

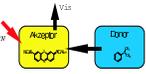
Femtosekunden-Untersuchungen des photoinduzierten Elektrontransfers: Oxazin 1

Erik Baigar und Wolfgang Zinth

BioMolekulare Optik
Oettingenstraße 67
80538 München (Germany)

Einführung

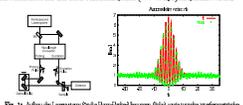
In der Regel fließt die Untersuchung photoinduzierter Reaktionen im Ultrarot-Bereich im Vordergrund



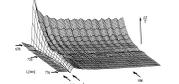
- Transfer eines Elektrons von Donor auf die Oxazine $D + A \rightarrow D^+ + A^-$
- Donor haben Fluoreszenz (Zerfallsweg: spontane/chemisch)
- Reaktion der Oxazine führt zur Bildung des Elektronenradikals (ET)
- Ablängigkeit des ET von der Umgebung (Lösungsmittel, Temperatur)
- Durch die meisten Parameter im Bereich der Oxazine lässt sich das Verhalten des Systems von der erdüblichen Situation im Abstand von $\sim 10^9$ abhängen

Technisches

Diei. Lösung des Problems wurde die Laserpulse auf den neuesten Stand gebracht: Eine abtastende Lösung liefert in einem 80-fachen Abstand 100-fache Leistung und eine 100-fache Pulsdauer. In zwei Wellenlängen (rot und blau) können die Pulse auf 100-fache Leistung und 100-fache Pulsdauer gebracht werden. Die Pulse sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Pulse sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.



Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

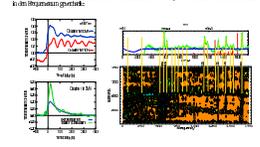


Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

Ergebnisse in Zeit- und Frequenzraum

Wellenpakete bis 100 fs

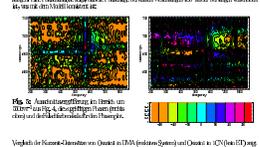
Während der letzten 10 Jahre hat die Untersuchung der Wellenpakete sich von reinen theoretischen Überlegungen zu einer experimentellen Untersuchung entwickelt. Die Wellenpakete sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.



Ergebnisse in Zeit- und Frequenzraum

Wellenpakete bis 100 fs

Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

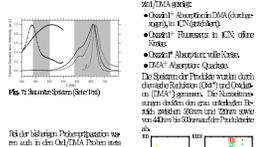


Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

SFB377 TP B4

Oxazin + Lösungsmittel

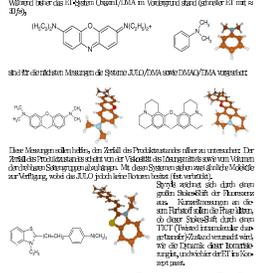
Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.



Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

Neue Systeme

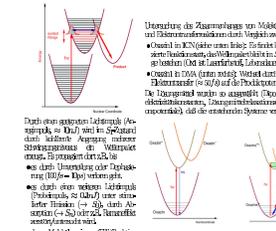
Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.



Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

Modell und Theorie

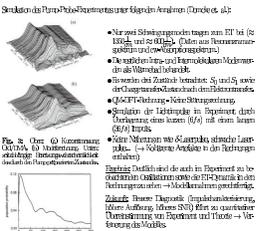
Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.



Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

Modell und Theorie

Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.



Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

Ziele und Projekte

Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

Literatur

Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt. Die Oxazine (Oxazine) sind durch die Oxazine (Oxazine) angeregt und durch die Oxazine (Oxazine) angeregt.

K Lebenslauf

Name	Erik Baigar
Geburtstag	21.7.1969
Geburtsort	Marktoberdorf im Allgäu
Staatsangehörigkeit	deutsch
9/1976 - 7/1980	Besuch der Grundschule St. Martin in Marktoberdorf.
9/1980 - 6/1989	Peter-Dörfner-Gymnasium in Marktoberdorf, Abschluß am 24. Juni 1989 mit der allgemeinen Hochschulreife.
11/1989 - 10/1995	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität in München, Diplomarbeit am Institut für medizinische Optik, Abschluß mit dem Diplom am 4. Oktober 1995 [215, 216, 217, 218, 219].
12/1995 - 4/1996	Angestellter am Institut für medizinische Optik der LMU-München: Mitarbeit am Aufbau eines regenerativen Verstärkersystems [44].
5/1996 - 5/1997	Zivildienst bei der Gesellschaft zur Forschung für Umwelt und Gesundheit mbH: Arbeit im Bereich Bodenökologie [220].
6/1997 - 7/2001	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für medizinische Optik der Ludwig-Maximilians-Universität zur Promotion bei Prof. Dr. W. Zinth [67, 29, 221, 114, 181, 222, 94].
10/2001 - Heute	Abteilungsleiter bei der Olympus BioSystems GmbH im Bereich der Entwicklung: Optik, Elektronik, Mechanik [223] und Firmware [224].

L Danke...

Mein **Dank** gilt folgenden Menschen, die auf die eine oder andere Weise an dieser Arbeit mitgewirkt haben und zwar z.B. durch ihren anleitenden Einfluß:

- **Prof. Dr. Wolfgang Zinth** danke ich für die Möglichkeit selbständig ein Laserlabor aufzubauen und betreiben zu können sowie für die Betreuung der Arbeit und für die großzügige finanzielle Förderung von Z18.
- **Dr. habil. Horst Pulvermacher** gilt mein Dank für die Zusammenarbeit in Sachen Fouriertransformation und Meßdatenauswertung [202, 196].
- **Prof. M. E. Michel-Beyerle** besten Dank für die bereitwillige Übernahme der Zweitkorrektur und für die großzügige Überlassung des wunderbaren verbrückten Elektrontransfersystems [181].
- Für die wissenschaftliche Diskussion vor allem gegen Ende der Arbeit in Zusammenhang mit Kapitel 6 sei **Dr. Peter Gilch** [185] herzlich gedankt - diese Zusammenarbeit am Ferrocene-Nilblau war sehr fruchtbar [181, 137, 222].
- **Dr. Matthias Seel** [97] und **Dr. Sven Engleitner** [101], meinen direkten Vorgängern und geistigen Vätern vieler Details im Labor, gilt mein Dank sowohl für die Einführung in die unvergleichlich bunte Farbstofffaserwelt mit ihren Geheimnissen als auch für die erfüllte, lehrreiche und dabei ebenso witzige Zeit in der Barbarastraße.

Folgenden Personen sei gedankt, daß ich die Möglichkeit hatte, ihnen etwas beizubringen (was meist sehr sehr viel Spaß gemacht hat), und die indirekt dafür gesorgt haben, daß das Labor Z18 bis auf die sub-10 fs-Zeitskala vorstoßen konnte (nicht zu vergessen natürlich die lustige Bürogemeinschaft, die wir in Z010 hatten):

- Meinen beiden Diplomanden **Klaus Metzger** [67] und **Raimund Gleixner** [29] danke ich für das große Interesse und die einzigartige Zusammenarbeit gerade in der Aufbauphase, als das neue Labor nicht mehr war als ein leerer Raum mit 150 Umzugskisten. Danke auch für Euer Interesse an Z18 nach Abschluß Eurer Arbeiten und für die vielen schönen Stunden auf diversen Berg-Treffen.
- **Maximilian Schultz**, der als studentische Hilfskraft maßgeblich an der Piezosteuerung (Kap. 2.4, Seite 32) mitgewirkt hat, sei für sein Engagement und den besonderen körperlichen Einsatz (++++) bei der Konstruktion dieses treu im Hintergrund arbeitenden Helferchens gedankt (uptime > 200d).
- Besten Dank an **Lorenz Hartmann** [114], der als F2-Praktikant durch seine große Auffassungsgabe und Einsatzbereitschaft bei den Ramanmessungen sowie den Rechnungen viel erreichte [114] und der auch menschlich eine willkommene Bereicherung im Arbeitsalltag war.
- Danke an **Bernhard Schmidt** für seinen Einsatz als studentische Hilfskraft beim Projekt „Biegespiegel“ - Knacks und so sieht er von innen aus.

Die Zusammenarbeit am BiMO war in der Regel eine Freude und machte vieles erst möglich, deshalb:

- **Martin Kluger** gilt mein Dank dafür, daß aus meiner riesigen Sammlung loser und mit Leuchtstift bemalter Paper eine ausgezeichnete Literaturdatenbank wurde, dafür daß sich interessante Paper wie von selbst materialisierten, sowie für die erbauliche Zusammenarbeit im täglichen Bürobetrieb (bei ca. 10^5 Tafeln Schokolade ;-)).
- In der Umzugszeit halfen **Alexander Schmidt** und **Stefan Hallermann** mit, die vielen Kubikmeter Material von Labor und Elektronikwerkstatt heil an den englischen Garten zu über-

siedeln und die neue E-Werkstatt aufzubauen - danke hierfür.

- **Andre Peine** gilt mein Dank für die Zusammenarbeit in Lab und Büro, und ich wünsche ihm und **Dr. Markus Braun** viel Erfolg sowie schöne Meßkurven bei der Arbeit in Z18 [94].
- Der **Werkstatt-Besatzung** des BiMO, als da wären **Helmut Ulrich, Manfred Kolmsee, Rudi Schwarz, Alfons Stork, Harald Hoppe** und **Jörg Krebs** danke ich besonders, zum einen für die unendliche Menge an Super-Spezialteilen, die stets in kürzester Zeit produziert wurden (Spiegel mit aberwitzigen Löchern, unmögliche Drehteile, Kühlplatten, ...). Zum Anderen danke ich für den menschlichen Umgang, die vielen kleinen und großen Diskussionen und Wetten sowie für die Tonnen von Leberkäse und Weißwürsten, die dabei gegessen wurden. *So eine Werkstatt gibt es nicht nocheinmal* (zumindest nicht in dieser Galaxie)!
- Den Rechner-Administratoren **Paul Strodel, Arne Sieg** und **Robert Huber** sowie dem Sekretariat **Barbara Podolski, Nicole Klemradt** und **Petra Jansen** vielen Dank für den Erhalt des Rechnernetzes bzw. für die exzellente Erledigung von allerlei Schriftkram und die Super-Atmosphäre im Sekretariat.
- Danke an die **Theoretiker**, insbesondere **Prof. Dr. Paul Tavan, Paul Strodel, Michael Schindler** und **Andi Weiss** für die Möglichkeit, die doch aufwendigen Rechnungen auf den „Alphas“ durchführen zu können sowie für die freundliche Aufnahme am Ende meiner Arbeit.
- Den weitem **Mitarbeitern des BiMO** und hier besonders **Prof. Dr. Josef Wachtveitl, Dr. Sebastian Spörlein** und **Selma Schenkl** sowie der Untergruppe der **BiMO-Schwimmer** danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit in den Jahren am IMO sowie die vielen spritzig-lustigen Stunden im Cosimabad.

Aber auch das „weitere“ Umfeld muß stimmen, damit eine Arbeit wie diese zustandekommen kann. Deshalb noch Dank an Personen außerhalb des Institutes:

- **Till v. Feilitzsch** für Diskussionen rund ums FcNb sowie die unbürokratische interuniversitäre Zusammenarbeit [181]. Ein Danke auch an **Prof. Dr. Wolfgang Domcke** für die wertvollen Tips zu den Wellenpaketbewegungen [193].
- Oddograffi (oder so ähnlich) wurde dieser Arbeit nicht unwesentlich durch die Korrekturleser **Selma Schenkl, Lorenz Hartmann, Andre Peine, Dr. Markus Braun** sowie **Sonja Kaesen** und **Dr. Florian Kaesen** eingehaucht - vielen Dank für die hilfreichen und teils sehr konstruktiven Kommentare und Diskussionen!
- Als einem meiner Hochschul-Lehrer danke ich **Dr. Günter Fischer**, der im Rahmen seiner Proseminare in vielen Punkten meine „physikalischen Sinne“ schärfte; vielleicht konnte ich durch die Bastelseminare etwas davon an ein paar Studenten weitergeben.

Meinen besten Freunden **Sonja und Flori Kaesen, Sandra, Thomas und Nathalie Böck, Sepp Rogg, Brigitte und Volker Groll, Nadja, Sven und Felix Engleitner** gilt auf ewig mein Dank für die Freundschaft sowie die gemeinsamen Stunden, vorallem in schweren „Bergwerks“- und Zusammenschreibenszeiten.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch ganz besonders meinen **Eltern** für die finanzielle und moralische Unterstützung sowie dafür, daß ich überhaupt so weit kommen konnte.

Literatur

- [1] MEYER: *Meyers Konversations-Lexikon*. Verlag des Bibliographischen Instituts, Leipzig, 1889. B24. 1
- [2] EIGEN, MANFRED: *Die unmessbar schnellen Reaktionen*. Nobel Lectures, 4:151–180, 1968. M397. 2
- [3] BASKIN, J. SPENCER und AHMED H. ZEWAJL: *Freezing Time - in a Femtosecond*. Science Spectra, 14:62–71, 1998. M321. 2
- [4] KOHN, W.: *Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*. Review of Modern Physics, 71(5):1253–1266, 1999. M392. 3
- [5] FRISCH, AELEEN und MICHAEL J. FRISCH: *Gaussian 98 User's Reference*. Gaussian Inc., Pittsburgh, 1999. M384. 3, 58, 60, 110, 156
- [6] SALA, KENNETH L., GERALDINE A. KENNEY-WALLACE und GREGORY E. HALL: *CW Autocorrelation Measurements of Picosecond Laser Pulses*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 16(9):990–996, 1980. T46. 8, 13
- [7] HECHT, EUGENE: *Optik*. Addison-Wesley, Bonn München Reading, Massachusetts Menlo Park, California New York Don Mills, Ontario Wokingham, England Amsterdam Sydney Singapore Tokyo Madrid San Juan, 1989. B7. 8, 45, 50
- [8] CHRISTOV, IVAN P.: *Propagation of Short Optical Pulses in Dispersive Medium*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 24(8):1548–1553, 1988. T177. 8, 35
- [9] DIELS, JEAN-CLAUDE und WOLFGANG RUDOLPH: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, 1996. B21. 9, 10, 11, 13, 40, 41, 122, 137
- [10] FORK, R.L., O.E. MARTINEZ und J.P. GORDON: *Negative dispersion using pairs of prisms*. Optics Letters, 9(5):150–152, 1984. T277. 9
- [11] TREACY, EDMOND B.: *Optical Pulse Compression With Diffraction Gratings*. IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-5(9):454–458, 1969. T306. 9
- [12] MARTINEZ, O.E.: *Grating and prism compressors in the case of finite beam size*. Journal of the Optical Society of America B, 3(7):929–934, 1986. T234. 10
- [13] MARTINEZ, OSCAR EDUARDO: *3000 Times Grating Compressor with Positive Group Velocity Dispersion: Application to Fiber Compensation in 1.3-1.6 μm Region*. IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-23(1):59–64, 1987. T226. 10
- [14] KUHL, JÜRGEN und JOACHIM HEPPNER: *Compression of Femtosecond Optical Pulses with Dielectric Multilayer Interferometers*. IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-22(1):182–185, 1986. M241. 10, 53
- [15] WEINER, ANDREW M., DANIEL E. LEAIRD, J.S. PATEL und JOHN R. II. WULLERT: *Programmable Shaping of Femtosecond Optical Pulses by Use of 128-Element Liquid Crystal Phase Modulator*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 28(4):908–920, 1992. T17. 10
- [16] DUGAN, M.A., J.X. TULL und W.S. WARREN: *High-resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified femtosecond laser pulses*. Journal of the Optical Society of America B, 14(9):2348–2356, 1997. T22. 10
- [17] HILLEGAS, C.W., J.X. TULL, D. GOSWAMI, D. STRICKLAND und W.S. WARREN: *Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses*. Optics Letters, 19(10):737–739, 1994. T6. 10
- [18] STINGL, ANDREAS, CHRISTIAN SPIELMANN, FERENC KRAUSZ und ROBERT SZIPÖCS: *Generation of 11-fs pulses from a Ti:sapphire laser without the use of prisms*. Optics Letters, 19(3):204–206, 1994. T299. 10, 18
- [19] GOODBERLET, J. und P.L. HAGELSTEIN: *Chirp-compensated autocorrelation of optical pulses*. Optics Letters, 18(19):1648–1650, 1993. T42. 10
- [20] GOODBERLET, J. und P.L. HAGELSTEIN: *Chirp-compensated autocorrelation of optical pulses: erratum*. Optics Letters, 19(8):596, 1994. T110. 10
- [21] KLEIN, MILES V. und THOMAS E. FURTAK: *Optik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1988. B8. 11, 38
- [22] DIELS, JEAN-CLAUDE M., JOEL J. FONTAINE, IAN C. MCMICHAEL und FRANCESCO SIMONI: *Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy*. Applied Optics, 24(9):1270–1282, 1985. T278. 12, 19
- [23] NAGANUMA, KAZUNORI, KAZUO MOGI und HAJIME YAMADA: *General Method for Ultrashort Light Pulse Chirp Measurement*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 25(6):1225–1233, 1989. T43. 12
- [24] KABELKA, V. und A.V. MASALOV: *Determination of spectral width and chirp of ultrashort light pulses by analysis of second harmonic beam divergence*. Optics Communications, 100(5-6):482–486, 1993. T264. 13

- [25] FEURER, T., A. GLASS und R. SAUERBREY: *Two-photon photoconductivity in SiC photodiodes and its application to autocorrelation measurements of femtosecond optical pulses*. Applied Physics B, 65(2):295–297, 1997. T147. 14
- [26] TAKAGI, YOSHIHIRO, TOHRU KOBAYASHI und KEITARO YOSHIHARA: *Multiple- and single-shot autocorrelator based on two-photon conductivity in semiconductors*. Optics Letters, 17(9):658–660, 1992. T41. 14
- [27] LOCHBRUNNER, S., P. HUPPMANN und E. RIEDLE: *Crosscorrelation measurements of ultrashort visible pulses: comparison between nonlinear crystals and SiC photodiodes*. Optics Communications, 184(1-4):321–328, 2000. T330. 14
- [28] REID, D.T., M. PADGETT, C. MCGOWAN, W.E. SLEAT und W. SIBBETT: *Light-emitting diodes as measurement devices for femtosecond laser pulses*. Optics Letters, 22(4):233–235, 1997. T335. 14
- [29] GLEIXNER, RAIMUND: *Erzeugung abstimmbarer fs-Lichtimpulse, deren Charakterisierung und Anwendung bei der Untersuchung von Oxazine I*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1999. 12. 14, 179, 180
- [30] DELONG, W.W., RICK TREBINO und DANIEL J. KANE: *Comparison of ultrashort-pulse frequency-resolved-optical-gating traces for three common beam geometries*. Optic Letters, 11(9):1595–1608, 1994. T89. 14
- [31] DELONG, KENNETH W., DAVID N. FITTINGHOFF, RICK TREBINO, BERN KOHLER und KENT WILSON: *Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections*. Optics Letters, 19(24):2152–2154, 1994. T88. 14
- [32] NICHOLSON, J.W., F.G. OMENETTO, D.J. FUNK und A.J. TAYLOR: *Evolving FROGS: phase retrieval from frequency-resolved optical gating measurements by use of genetic algorithms*. Optics Letters, 24(7):490–492, 1999. T84. 14
- [33] DELONG, K.W., RICK TREBINO, J. HUNTER und W.E. WHITE: *Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation*. Journal of the Optical Society of America B, 11(11):2206–2215, 1994. T98. 14
- [34] KANE, DANIEL J. und RICK TREBINO: *Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating*. Optics Letters, 18(10):823–825, 1993. T287. 14
- [35] TREBINO, RICK und DANIEL J. KANE: *Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating*. Journal of the Optical Society of America A, 10(5):1101–1111, 1993. T96. 14
- [36] DELONG, KENNETH W., DAVID N. FITTINGHOFF und RICK TREBINO: *Practical Issues in Ultrashort-Laser-Pulse Measurement Using Frequency-Resolved Optical Gating*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 32(7):1253–1264, 1996. T87. 15
- [37] DELONG, KENNETH W., CELSO L. LADERA, RICK TREBINO, BERN KOHLER und KENT R. WILSON: *Ultrashort-pulse measurement using noninstantaneous nonlinearities: Raman effects in frequency-resolved optical gating*. Optics Letters, 20(5):486–488, 1995. T83. 15
- [38] XU, L., MARK W. KIMMEL, PATRICK O'SHEA, RICK TREBINO, JINENDRA K. RANKA, ROBERT S. WINDELER und ANDREW J. STENTZ: *Measuring the intensity and phase of ultrabroadband continuum*. The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest, 12:304–306, 2000. T34. 15
- [39] GALLMANN, L., D.H. SUTTER, N. MATUSCHEK, G. STEINMEYER, U. KELLER, C. IACONIS und I.A. WALMSLEY: *Characterization of sub-6-fs optical pulses with spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction*. Optics Letters, 24(18):1314–1316, 1999. T128. 15
- [40] FORK, R.L., B.I. GREENE und C.V. SHANK: *Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking*. Applied Physics Letters, 38(9):671–672, 1981. T62. 16
- [41] FORK, R.L., CHARLES V. SHANK, R. YEN und C.A. HIRLMANN: *Femtosecond Optical Pulses*. IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-19(4):500–505, 1983. T235. 16
- [42] LAERMER, F., J. DOBLER und T. ELSAESSER: *Generation of femtosecond UV pulses by intracavity frequency doubling in a modelocked dye laser*. Optics Communications, 67(1):58–62, 1988. T285. 16
- [43] MOUROU, G.A. und T. SIZER II: *Generation of pulses shorter than 70 fs with a synchronously-pumped CW dye laser*. Optics Communications, 41(1):47–48, 1982. T238. 16
- [44] ILLICH, WOLFGANG: *Erzeugung von Lichtimpulsen im 50 fs-Bereich mit einem regenerativen Titan:Saphir-Verstärker*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1996. 112. 16, 179
- [45] KOGELNIK, HERWIG W., ERICH P. IPPEN, ANDREW DIENES und CHARLES V. SHANK: *Astigmatically Compensated Cavities for CW Dye Lasers*. IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-8(3):373–379, 1972. T266. 17

- [46] GEORGIEV, D., J. HERRMANN und U. STAMM: *Cavity design for optimum nonlinear absorption in Kerr-lens mode-locked solid-state lasers*. Optics Communications, 92(4-6):368–375, 1992. T250. 17
- [47] CHOU, YUH-FWU, JYHPYNG WANG, HSIAO-HUA LIU und NAI-PING KUO: *Measurements of the self-starting threshold of Kerr-lens mode-locking lasers*. Optics Letters, 19(8):566–568, 1994. T236. 17
- [48] PETROV, V., D. GEORGIEV, J. HERRMANN und U. STAMM: *Theory of cw passive mode-locking of solid state lasers with addition of nonlinear index and group velocity dispersion*. Optics Communications, 91(1-2):123–130, 1992. T214. 17
- [49] BRABEC, T., P.F. CURLEY, CH. SPIELMANN, E. WINTNER und A.J. SCHMIDT: *Hard-aperture Kerr-lens mode locking*. Journal of the Optical Society of America B, 10(6):1029–1034, 1993. T123. 17
- [50] XU, L., G. TEMPEA, A. POPPE, M. LENZNER, CH. SPIELMANN, F. KRAUSZ, A. STINGL und K. FERENCZ: *High-power sub-10-fs Ti:sapphire oscillators*. Applied Physics B, 65(2):151–159, 1997. T153. 18
- [51] SUTTER, D.H., G. STEINMEYER, L. GALLMANN, N. MATUSCHEK, F. MORIER-GENOUD, U. KELLER, V. SCHEUER, G. ANGELOW und T. TSCHUDI: *Semiconductor saturable-absorber mirror-assisted Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser producing pulses in the two-cycle regime*. Optics Letters, 24(9):631–633, 1999. T125. 18
- [52] SPIELMANN, CHRISTIAN, PETER F. CURLEY, THOMAS BRABEC und FERENC KRAUSZ: *Ultrabroadband Femtosecond Lasers*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 30(4):1100–1114, 1994. T151. 18
- [53] BACKUS, S., M.T. ASAKI, C. SHI, H.C. KAPTEYN und M.M. MURNANE: *Intracavity frequency doubling in a Ti:sapphire laser: generation of 14-fs pulses at 416 nm*. Optics Letters, 19(6):399–401, 1994. T240. 18
- [54] BALTUSKA, A., Z. WEI, M.S. PSHENICHNIKOV, D.A. WIERSMA und ROBERT SZIPOCS: *All-solid-state cavity-dumped sub-5-fs laser*. Applied Physics B, 62(2):175–188, 1997. T144. 18, 40
- [55] HAUS, H.A. und ANTONIO MECOZZI: *Noise of Mode-Locked Lasers*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 29(3):983–996, 1993. T331. 19
- [56] BAUMERT, T., J. HELBING und G. GERBER: *Coherent control with femtosecond laser pulses*. Advances in Chemical Physics, 101:47–77, 1997. T23. 19
- [57] XU, L., CH. SPIELMANN, A. POPPE, T. BRABEC, F. KRAUSZ und T.W. HÄNSCH: *Route to phase control of ultrashort light pulses*. Optics Letters, 21(24):2008–2010, 1996. T325. 20, 21
- [58] PEUSE, BRUCE: *Active Stabilization Of Ion Laser Resonators*. Lasers and Optronics, 1988. T180. 21
- [59] PSHENICHNIKOV, MAXIM S., WIM P. DE BOEIJ und DOUWE A. WIERSMA: *Generation of 13-fs, 5-MW pulses from a cavity-dumped Ti:sapphire laser*. Optics Letters, 19(8):572–574, 1994. T276. 21
- [60] CHO, S.H., B.E. BOUMA, E.P. IPPEN und J.G. FUJIMOTO: *Low-repetition-rate high-peak-power Kerr-lens mode-locked Ti:Al₂O₃ laser with a multiple-pass cavity*. Optics Letters, 24(6):417–419, 1999. T334. 21
- [61] KNOX, W.H., M.C. DOWNER, R.L. FORK und C.V. SHANK: *Amplified femtosecond optical pulses and continuum generation at 5-kHz repetition rate*. Optics Letters, 9(12):552–554, 1984. T181. 21
- [62] ANTONETTI, A., F. BLASCO, J.P. CHAMBARET, G. CHERIAUX, G. DARPENTIGNY, C. LE BLANC, P. ROUSSEAU, S. RANC, G. REY und F. SALIN: *A laser system producing $5 \cdot 10^{19}$ W/cm² at 10 Hz*. Applied Physics B, 65(2):197–204, 1997. T150. 23, 31
- [63] GSÄNGER: *Faraday-Isolatoren*. Firmenschrift, 1997. T328. 27
- [64] BACKUS, STERLING, CHARLES G. III. DURFEE, GERARD MOUROU, HENRY C. KAPTEYN und MARGARET M. MURNANE: *0.2-TW laser system at 1 kHz*. Optics Letters, 22(16):1256–1258, 1997. T154. 28
- [65] COMPONENTS, LASER: *Broadband Low Dispersion Polarizer*. Firmenschrift, 1998. T327. 28
- [66] GSÄNGER: *Pockelszellen*. Firmenschrift, 1997. T329. 29, 155
- [67] METZGER, NIKOLAUS: *Regenerative Verstärkung von ultrakurzen Lichtimpulsen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998. I23. 29, 179, 180
- [68] SARTANIA, S., Z. CHENG, M. LENZNER, G. TEMPEA, CH. SPIELMANN, F. KRAUSZ und K. FERENCZ: *Generation of 0.1-TW 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate*. Optics Letters, 22(20):1562–1564, 1997. T152. 31
- [69] CURLEY, P.F., C. LE BLANC, G. CHERIAUX, G. DARPENTIGNY, P. ROUSSEAU, F. SALIN, J.P. CHAMBARET und A. ANTONETTI: *Multi-pass amplification of sub-50 fs pulses up to the 4 TW level*. Optics Communications, 131(1-3):72–76, 1996. T155. 31

- [70] BAUMERT, T., T. BRIXNER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER: *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*. Applied Physics B, 65(6):779–782, 1997. T204. 32
- [71] BRIXNER, T., M. STREHLE und G. GERBER: *Feedback-controlled optimization of amplified femtosecond laser pulses*. Applied Physics B, 68(2):281–284, 1999. T205. 32
- [72] ZEEK, E., R. BARTELS, M.M. MURNANE, H.C. KAPTEYN und S. BACKUS: *Adaptive pulse compression for transform-limited 15-fs high-energy pulse generation*. Optics Letters, 25(8):587–589, 2000. T93. 32
- [73] VERLUISE, F., V. LAUDE, Z. CHENG, CH. SPIELMANN und P. TOURNOIS: *Amplitude and phase control of ultrafast pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping*. Optics Letters, 25(8):575–577, 2000. T5. 32
- [74] SCHOENLEIN, R.W., J.-Y. BIGOT, M.T. PORTELLA und C.V. SHANK: *Generation of Blue-Green 10 fs Pulses using an Excimer-Pumped Dye Amplifier*. Applied Physics Letters, 58(8):801–803, 1991. T283. 33
- [75] GEORGES, P., F. SALIN, G. LE SAUX, G. ROGER und A. BRUN: *20 fs amplified pulses*. Optics Communications, 6,7(4):297–300, 1988. T295. 33
- [76] WILHELM, T., J. PIEL und E. RIEDLE: *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Optics Letters, 22(19):1494–1496, 1997. T261. 36
- [77] FORK, R.L., C.V. SHANK, C. HIRLIMANN, R. YEN und W.J. TOMLINSON: *Femtosecond white-light continuum pulses*. Optics Letters, 8(1):1–3, 1983. T300. 37, 40
- [78] ZHANG, S.K., M. FUJITA, M. YAMANAKA, M. NAKATSUKA, Y. IZAWA und C. YAMANAKA: *Study of the stability of optical parametric amplification*. Optics Communications, 184(5-6):451–455, 2000. T318. 38, 39
- [79] KIMURA, Y., JOSEPH C. ALFANO, P.K. WALHOUT und PAUL F. BARBARA: *Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy of the Solvated Electron in Water*. Journal of Physical Chemistry, 98(13):3450–3458, 1994. S24. 38
- [80] PIEL, JOHANNES: *Erzeugung und Charakterisierung abstimmbarer ultravioletter 30-fs-Lichtimpulse*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998. I18. 38
- [81] CERULLO, G., M. NISOLI, S. STAGIRA und S. DE SILVESTRI: *Sub-8-fs pulses from an ultrabroadband optical parametric amplifier in the visible*. Optics Letters, 23(16):1283–1285, 1998. T126. 39
- [82] CHOU, YUH-FWU, KUNG-LI DENG und JYHPYNG WANG: *Wavelength-tunable passive mode locking of dye lasers by use of the intracavity optical Kerr effect*. Optics Letters, 18(15):1247–1249, 1993. T245. 39
- [83] SHIRAKAWA, A., I. SAKANE, M. TAKASAKA und T. KOBAYASHI: *Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification*. Applied Physics Letters, 74:2268–2270, 1999. T337. 39
- [84] PIEL, J., M. BEUTTER und E. RIEDLE: *Beating the phase matching limit in the generation of ultrashort UV pulses*. DPG Tagung, Generation of Short Pulses I, Q5:H2013, 2001. T336. 39
- [85] RIEDLE, E., M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN und W. ZINTH: *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*. Applied Physics B, 71(3):457–465, 2000. T322. 39
- [86] PIEL, J., M. BEUTTER und E. RIEDLE: *20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*. Optics Letters, 25(3):180–182, 2000. T260. 39
- [87] GALE, G.M., G. GALLOT, F. HACHE und R. SANDER: *Generation of intense highly coherent femtosecond pulses in the mid infrared*. Optics Letters, 22(16):1253–1255, 1997. T197. 39
- [88] LAUBEREAU, A. und D. VON DER LINDE: *Frequenzmodulation und Kompression ultrakurzer Lichtimpulse*. Zeitschrift für Naturforschung, 25(11):1626–1642, 1970. T193. 39
- [89] KNOX, W.H., R.L. FORK, M.C. DOWNER, R.H. STOLEN, C.V. SHANK und J.A. VALDMANIS: *Optical pulse compression to 8 fs at a 5-kHz repetition rate*. Applied Physics Letters, 46(12):1120–1121, 1985. T309. 40, 41
- [90] XU, L., N. NAKAGAWA, R. MORITA und M. YAMASHITA: *A prism-pair-formed pulse shaper compresses optical pulses to the 6-fs regime*. The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest, 12:129–131, 2000. T31. 40, 44
- [91] FORK, R.L., C.H. BRITO CRUZ, P.C. BECKER und C.V. SHANK: *Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation*. Optics Letters, 12(7):483–485, 1987. T219. 40, 41, 43
- [92] MARTINEZ, OSCAR EDUARDO: *Hybrid prism-grating ultrashort pulse compressors*. Optics Communications, 83(1,2):117–122, 1991. T259. 40, 41

- [93] HERITAGE, J.P., A.M. WEINER und R.N. THURSTON: *Picosecond pulse shaping by spectral phase and amplitude manipulation*. Optics Letters, 10(12):609–611, 1985. T165. 40
- [94] BAIGAR, E., M. BRAUN, A. PEINE, V. KONAJEV und W. ZINTH: *Convenient tunability of sub-10 fs-pulses in the visible range*. 13th Conference on Ultrafast Phenomena, Vancouver: TuE4, 2002. 40, 179, 181
- [95] TOMLINSON, W.J., R.H. STOLEN und C.V. SHANK: *Compression of optical pulses chirped by self-phase modulation in fibers*. Journal of the Optical Society of America B, 1(2):139–149, 1984. T265. 41
- [96] AGRAWAL, GOVIND P.: *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, Boston, 1989. B26. 41, 50, 57, 151
- [97] SEEL, MATTHIAS: *Femtosekundenspektroskopie an Oxazin 1, Wellenpaketbewegungen und ultraschneller Elektronentransfer*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1997. I31. 41, 46, 92, 123, 139, 180
- [98] ZHAO, WEIMIN und ETAN BOURKOFF: *Femtosecond Pulse Propagation in Optical Fibers: Higher Order Effects*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 24(2):365–372, 1988. T134. 41
- [99] RANKA, J. K., R. S. WINDELER und A. J. STENTZ: *Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800nm*. Optics Letters, 25:25–27, 2000. T339. 44
- [100] HERRIOTT, DONALD R. und HARRY J. SCHULTE: *Folded Optical Delay Lines*. Applied Optics, 4(8):883–889, 1965. M293. 45
- [101] ENGLEITNER, SVEN: *Schwingungskohärenzen beim ultraschnellen Elektronentransfer von N,N-Dimethylanilin zu Oxazin 1*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998. I14. 46, 49, 60, 92, 94, 106, 119, 121, 122, 123, 127, 138, 139, 156, 174, 180
- [102] SEEL, MATTHIAS, EBERHARD WILDERMUTH und WOLFGANG ZINTH: *A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy*. Measurement Science and Technology, 8:449–452, 1997. T40. 47
- [103] WILDERMUTH, EBERHARD: *Messungen an Farbstoffmolekülen. Entwicklung, Aufbau und Erprobung eines Vielkanaldetektionssystems zur spektral aufgelösten Messung ultraschneller Vorgänge in Farbstoffmolekülen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1995. I13. 47
- [104] DANTUS, M., M.H.M. JANSSEN und A.H. ZEWAIL: *Femtosecond probing of molecular dynamics by mass-spectrometry in a molecular beam*. Chemical Physics Letters, 181(4):281–287, 1991. M122. 53
- [105] TOKUNAGA, E., A. TERASAKI und T. KOBAYASHI: *Frequency-domain interferometer for femtosecond time-resolved phase spectroscopy*. Optics Letters, 17(16):1131–1133, 1992. M95. 53
- [106] TOKUNAGA, E., A. TERASAKI und T. KOBAYASHI: *Femtosecond time-resolved dispersion relations studied with a frequency-domain interferometer*. Physical Review A, 47(6):4581–4584, 1993. M90. 53, 137
- [107] HORNG, M.L., J.A. GARDECKI, A. PAPAZYAN und M. MARONCELLI: *Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited*. Journal of Physical Chemistry, 99(48):17311–17337, 1995. M400. 55, 63, 64, 65, 71, 86, 99, 147, 156, 157, 158
- [108] GROOT, MARIE-LOUISE, MARTEN H. VOS, ILME SCHLICHTING und JEAN-LOUIS MARTIN: *Coherent infrared emission from Myoglobin crystals*. 686–688. M426. 55
- [109] BONVALET, A., J. NAGLE, V. BERGER, A. MIGUS, J.-L. MARTIN und M. JOFFRE: *Femtosecond Infrared Emission Resulting from Coherent Charge Oscillations in Quantum Wells*. Physical Review Letters, 76(23):4392–4395, 1996. M427. 55
- [110] DEMTRÖDER, WOLFGANG: *Laser Spectroscopy*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1996. B31. 55, 119, 137, 147
- [111] HAKEN, HERMANN und HANS CHRISTOPH WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest, 1992. B23. 55, 60, 63, 64
- [112] SEDLAR, TOMISLAV: *Resonanz-Raman-Spektroskopie an Azobenzolen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1999. I32. 55, 57
- [113] HARTL, INGMAR: *Sub-Pikosekunden-Spektroskopie der Schwingungsrelaxation von C-H-Streckschwingungen in polyatomaren Molekülen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1999. I10. 57, 93
- [114] HARTMANN, LORENZ: *Resonanzraman- und Fluoreszenzuntersuchungen an Laserfarbstoffen und verwandten Molekülen*. F2-Praktikumsbericht, Ludwig-Maximilians-Universität, 2001. IF2. 57, 64, 69, 71, 93, 94, 95, 148, 174, 179, 180
- [115] PRESS, WILLIAM H., BRIAN P. FLANNERY, SAUL A. TEUKOLSKY und WILLIAM T. VETTERLING: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988. B5. 58, 75, 114, 116, 124, 131

- [116] ATKINS, P.W. und R.S. FRIEDMAN: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford New York, 1997. B27. 58, 59, 60, 110
- [117] ANDERSON, WAYNE P., W. DANIEL EDWARDS und MICHAEL C. ZERNER: *Calculated Spectra of Hydrated Ions of the First Transition-Metal Series*. *Inorganic Chemistry*, 25(16):2728–2732, 1986. M423. 60
- [118] BERLMAN, ISADORE B.: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. Academic Press, New York London, 1971. B29. 63, 94
- [119] SMITH, NEIL A., STEPHEN R. MEECH, IGOR V. RUBTSOV und KEITARO YOSHIHARA: *LDS-750 as a probe of solvation dynamics: a femtosecond time-resolved fluorescence study in liquid aniline*. *Chemical Physics Letters*, 303:209–217, 1999. M68. 63, 66, 73, 85
- [120] CASTNER JR., EDWARD W., MARK MARONCELLI und GRAHAM R. FLEMING: *Subpicosecond resolution studies of solvation dynamics in polar aprotic and alcohol solvents*. *Journal of Chemical Physics*, 86(3):1090–1097, 1987. M396. 63, 64, 65, 79
- [121] BLANCHARD, G.J.: *Time-resolved measurement of the stimulated emission Stokes shift in LDS750: Evidence for inhomogeneous relaxation kinetics*. *Journal of Chemical Physics*, 95(9):6317–6325, 1991. M365. 63, 65, 66, 73, 75, 85, 86
- [122] KOVALENKO, S.A., N.P. ERNSTING und J. RUTHMANN: *Femtosecond Stokes shift in styryl dyes: Solvation or intramolecular relaxation?* *Journal of Chemical Physics*, 106(9):3504–3511, 1997. M97. 63, 66, 73, 74, 75, 79, 85
- [123] BARDEEN, C.J. und C.V. SHANK: *Femtosecond electronic dephasing in large molecules in solution using mode suppression*. *Chemical Physics Letters*, 203(5,6):535–539, 1993. M242. 63, 120
- [124] BECKER, P.C., H.L. FRAGNITO, J.Y. BIGOT, C.H. BRITO CRUZ, R.L. FORK und C.V. SHANK: *Femtosecond Photon Echoes from Molecules in Solution*. *Physical Review Letters*, 63(5):505–507, 1989. M102. 63, 120
- [125] SEIDNER, LUIS und WOLFGANG DOMCKE: *Microsscopic modelling of photoisomerization and internal-conversion dynamics*. *Chemical Physics*, 186:27–40, 1994. M11. 64, 65, 66
- [126] STRICKLER, S.J. und ROBERT A. BERG: *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. *Journal of Chemical Physics*, 37(4):814–822, 1962. M26. 64, 65, 79, 147
- [127] ALTMANN, ALOIS: *Beobachtung von Elektronentransferreaktionen in organischen Molekülen auf der Zeitskala von 10 fs*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1997. I16. 64, 69, 94, 106
- [128] WILHELM, THOMAS: *Spektroskopie auf der 10 fs-Zeitskala: Abstimmbare, sichtbare Lichtimpulse durch nichtkollineare parametrische Verstärkung und Untersuchung der SI-Dynamik von Azulen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998. I9. 64
- [129] KOVALENKO, S.A., R. SCHANZ, V.M. FARZTDINOV, H. HENNIG und N.P. ERNSTING: *Femtosecond relaxation of photoexcited parnitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling*. *Chemical Physics Letters*, 323(3-4):312–322, 2000. M419. 64, 79, 99, 104, 119, 121, 122
- [130] FONSECA, TERESA, HYUNG J. KIM und JAMES T. HYNES: *Dynamics of Twisted Intramolecular Charge Transfer Complexes in Polar Solvents*. *Journal of Molecular Liquids*, 60:161–200, 1994. M342. 64, 70, 71, 86, 91, 149
- [131] SUMI, H. und R.A. MARCUS: *Dynamical effects in electron transfer reactions*. *Journal of Chemical Physics*, 84(9):4894–4914, 1986. E134. 65, 89, 105, 106
- [132] GILCH, P.: *Persönliche Mitteilung*. München, 6. Februar, 2002. 65, 71
- [133] D. V. MATYUSHOV, M. D. NEWTON: *Understanding the Optical Band Shape: Coumarin-153 Steady-State Spectroscopy*. *Journal of Chemical Physics*, 105(37):8516–8532, 2001. 65, 71
- [134] HORNG, M.-L., J.A. GARDECKI und M. MARONCELLI: *Rotational Dynamics of Coumarin 153: Time-Dependent Friction, Dielectric Friction, and Other Nonhydrodynamic Effects*. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(6):1030–1047, 1997. M405. 66, 73, 78, 87, 99, 105, 116, 117, 156, 157, 158
- [135] SIMON, JOHN D. und PEGGY A. THOMPSON: *Spectroscopy and rotational dynamics of oxazine 725 in alcohols: A test of dielectric friction theories*. *Journal of Chemical Physics*, 92(5):2891–2896, 1990. M402. 66
- [136] BRACKMANN, ULRICH: *Lambdachrome Laser Dyes*. Lambda Physik GmbH, Göttingen, 1997. B22. 66, 67, 69, 106, 109, 113, 148
- [137] GILCH, P.: *Persönliche Mitteilung*. München, 7. August, 2001. 71, 86, 87, 180
- [138] KNORR, FRITZ J., MARK H. WALL und JEANNE L. MCHALE: *Investigation of Solvent Isotope Effects on Raman and Fluorescence Intensity of LDS750 in CH₃OH and CD₃OD*. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(42):9494–9499, 2000. M364. 72, 85, 86, 163, 164

- [139] SACHS, LOTHAR: *Statistische Methoden: Planung und Auswertung*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo Paris, 6. Auflage, 1988. B19. 73, 151
- [140] DOMCKE, WOLFGANG und GERHARD STOCK: *Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time*. Journal of Chemical Physics, 1995. M31. 74, 122
- [141] GAIZAUSKAS, E. und L. VALKUNAS: *Coherent transients of pump-probe spectroscopy in two-level approximation*. Optics Communications, 1994. M93. 75, 102, 117
- [142] KOVALENKO, S.A., A.L. DOBRYAKOV, J. RUTHMANN und N.P. ERNSTING: *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*. Physical Review A, 59(3):2369–2384, 1999. M420. 75, 102, 117, 122, 141
- [143] BINGEMANN, DIETER und NIKOLAUS P. ERNSTING: *Femtosecond solvation dynamics determining the band shape of stimulated emission from a polar styryl dye*. Journal of Chemical Physics, 102(7):2691–2700, 1994. M162. 78
- [144] VOGEL, MARTIN, WOLFGANG RETTIG, U. FIEDELDEI und H. BAUMGÄRTEL: *Non-radiative deactivation via biradicaloid charge-transfer states in oxazine and thiazine dyes*. Chemical Physics Letters, 148(4):347–352, 1988. E11. 86, 105
- [145] PLAZA, P., N.D. HUNG, M.M. MARTIN, Y.H. MEYER und W. RETTIG: *Investigation of Fast Relaxation Processes in Non-Flourescent Rhodamine Dyes*. Springer Series in Chemical Physics, 55:636–637, 1993. E2. 86, 91
- [146] POMMERET, STANISLAS, THOMAS GUSTAVSSON, RYSZARD NASKRECKI, GERARD BALDACCHINO und JEAN-CLAUDE MIALOCQ: *Femtosecond absorption and emission spectroscopy of the DCM laser dye*. Journal of Molecular Liquids, 64(1-2):101–112, 1995. M341. 86
- [147] THOMSEN, C.L., J. THOGERSEN und S.R. KEIDING: *Ultrafast Charge-Transfer Dynamics: Studies of p-Nitroaniline in Water and Dioxane*. Journal of Physical Chemistry A, 102(7):1062–1067, 1998. M424. 87
- [148] GILCH, P., M. LINSENMANN, W. HAAS und U.E. STEINER: *Magnetic field effect on the photooxidation efficiency of ferrocene*. Chemical Physics Letters, 254(5-6):384–390, 1996. M382. 87, 118
- [149] VOGEL, MARTIN, WOLFGANG RETTIG, RÜDIGER SENS und KARL H. DREXHAGE: *Evidence for the formation of biradicaloid charge-transfer (BCT) states in xanthene and related dyes*. Chemical Physics Letters, 147(5):461–465, 1988. E13. 87, 91, 92, 93, 99, 105
- [150] SENS, RÜDIGER und KARL H. DREXHAGE: *Fluorescence quantum yield of oxazine and carbazine laser dyes*. Journal of Luminescence, 24/25:709–712, 1981. E41. 91
- [151] VOGEL, MARTIN, WOLFGANG RETTIG, RÜDIGER SENS und KARL H. DREXHAGE: *Structural relaxation of rhodamine dyes with different N-substitution patterns: A study of fluorescence decay times and quantum yields*. Chemical Physics Letters, 147(5):452–460, 1988. E6. 91
- [152] BROCKHAUS: *Naturwissenschaften und Technik*. Brockhaus, Wiesbaden, 1983. B34. 91
- [153] VERDONK, M.L., R.W. TIERKSTRA, I.S. RIDDER, J.A. KANTERS, J. KROON und W.J.M. VAN DER KEMP: *ToBaD: A Method for the Estimation of Torsion Barriers from Crystal Structure Data; Conformational Analysis of N,N-Dimethylaniline and Derivatives*. Journal of Computational Chemistry, 15(12):1429–1436, 1994. M51. 91, 149
- [154] HERBICH, JERZY und JACEK WALUK: *Excited charge transfer states in 4-aminopyrimidines, 4-(dimethylanilino) pyrimidine and 4-(dimethylamino) pyridine*. Chemical Physics, 188(2-3):247–265, 1994. E160. 91, 149
- [155] GRABOWSKI, ZBIGNIEW R., KRZYSTYNA ROTKIEWICZ, ALEKSANDER SIEMIARCZUK, DAVID J. COWLEY und WOLFRAM BAUMANN: *Twisted intramolecular charge transfer states (TICT). A new class of excited states with a full charge separation*. Nouveau Journal de Chimie, 3(7):443–454, 1979. E163. 91
- [156] SEEL, M., S. ENGLEITNER und W. ZINTH: *Wavepacket motion and ultrafast electron transfer in the system oxazine 1 in N,N-dimethylaniline*. Chemical Physics Letters, 275:363–369, 1997. E22. 92, 107, 118
- [157] SEEL, MATTHIAS, SVEN ENGLEITNER und WOLFGANG ZINTH: *Wavepacket motion observed in an ultrafast electron transfer system*. Technical Digest Series, 8:100–101, 1996. E23. 92, 118
- [158] WOLFSEDER, B., L. SEIDNER, W. DOMCKE, G. STOCK, M. SEEL, S. ENGLEITNER und W. ZINTH: *Vibrational coherence in ultrafast electron-transfer dynamics of oxazine 1 in N,N-dimethylaniline: simulation of a femtosecond pump-probe experiment*. Chemical Physics, 233:323–334, 1998. E21. 92, 118, 138
- [159] RUBTSOV, IGOR V., HIDEAKI SHIROTA und KEITARO YOSHIHARA: *Ultrafast Photoinduced Solute - Solvent Electron Transfer: Configuration Dependence*. Journal of Physical Chemistry A, 103(12):1801–1808, 1999. E61. 92, 107

- [160] NAGASAWA, YUTAKA, ARKADIY P. YARTSEV, KEISUKE TOMINAGA, ALAN E. JOHNSON und KEITARO YOSHIHARA: *Temperature dependence of ultrafast intermolecular electron transfer faster than solvation process*. Journal of Chemical Physics, 101(7):5717–5726, 1994. E33. 92
- [161] PAL, SAMIR KUMAR, DEBABRATA MANDAL, DIPANKAR SUKUL und KANKAN BHATTACHARYYA: *Photoinduced electron transfer between dimethylaniline and oxazine 1 in micelles*. Chemical Physics, 249:63–71, 1999. E85. 92, 118
- [162] SCHERER, P.O.J.: *Microscopic Models for Ultrafast Photoinduced Solvent to Dye Electron Transfer in DMA/Oxazine solution*. Journal of Physical Chemistry A, 104(26):6301–6307, 2000. M332. 92, 104, 107, 118
- [163] MADGE, DOUGLAS, JAMES H. BRANNON, TERESA L. CREMERS und JOHN OLMSTED III.: *Absolute Luminescence Yield of Cresyl Violet. A Standard for the Red*. Journal of Physical Chemistry, 83(6):696–699, 1979. M425. 94
- [164] LI, ZHENGFA, HONG ZHOU und GUANGYIN ZHANG: *Measurement of absolute fluorescence quantum yield of oxazine 1 perchlorate with photoacoustic spectroscopy*. Chinese Physics-Lasers, 13(12):859–863, 1986. M349. 94, 108
- [165] LIDE, DAVID R.: *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 1997. B30. 105
- [166] RETTIG, WOLFGANG: *Pers. Brief von Prof. Rettig an Prof. Zinth*, 06.07.1999 1999. 105
- [167] PAL, HARIDAS, HIDEAKI SHIROTA, KEISUKE TOMINAGA und KEITARO YOSHIHARA: *Ultrafast intermolecular electron transfer from orthomethoxyaniline to excited coumarin dyes*. Journal of Chemical Physics, 110(23):11454–11465, 1999. E88. 106
- [168] SHIROTA, HIDEAKI, HARIDAS PAL, KEISUKE TOMINAGA und KEITARO YOSHIHARA: *Substituent Effect and Deuterium Isotope Effect of Ultrafast Intermolecular Electron Transfer: Coumarin in Electron-Donating Solvent*. Journal of Physical Chemistry, 102(18):3089–3102, 1998. E84. 106
- [169] NAGASAWA, YUTAKA, ARKADIY P. YARTSEV, KEISUKE TOMINAGA, ALAN E. JOHNSON und KEITARO YOSHIHARA: *Substituent Effects on Intermolecular Electron Transfer: Coumarins in Electron-Donating Solvents*. Journal of the American Chemical Society, 115(17):7922–7923, 1993. E75. 106, 113
- [170] NAGASAWA, YUTAKA, ARKADIY P. YARTSEV, KEISUKE TOMINAGA, PREM B. BISHT, ALAN E. JOHNSON und KEITARO YOSHIHARA: *Dynamical Aspects of Ultrafast Intermolecular Electron Transfer Faster Than Solvation Process: Substituent Effects and Energy Gap Dependence*. Journal of Physical Chemistry, 99(2):653–662, 1995. E27. 106
- [171] PAL, HARIDAS, YUTAKA NAGASAWA, KEISUKE TOMINAGA und KEITARO YOSHIHARA: *Deuterium Isotope Effect on Ultrafast Intermolecular Electron Transfer*. Journal of Physical Chemistry, 100:11964–11974, 1996. E1. 106
- [172] RETTIG, WOLFGANG: *Pers. Brief von Prof. Rettig an Prof. Zinth*, 13.8.2001 2001. 106
- [173] KANDORI, HIDEKI, KLAUS KEMNITZ und KEITARO YOSHIHARA: *Subpicosecond Transient Absorption Study of Intermolecular Electron Transfer between Solute and Electron-Donating Solvents*. Journal of Physical Chemistry, 96(20):8042–8048, 1992. E32. 107, 113, 114, 118, 119, 134
- [174] KOBAYASHI, TOHRU, YOSHIHIRO TAKAGI, HIDEKI KANDORI, KLAUS KEMNITZ und KEITARO YOSHIHARA: *Femtosecond intermolecular electron transfer in diffusionless, weakly polar systems: Nile blue in aniline and N,N-dimethylaniline*. Chemical Physics Letters, 180(5):416–422, 1991. E35. 107, 113
- [175] HANNAPPEL, THOMAS, BERND BURFEINDT, WINFRIED STORCK und FRANK WILLIG: *Measurement of Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Chemically Anchored Ru-Dye Molecules into Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO₂ Film*. Journal of Physical Chemistry B, 101(35):6799–6802, 1997. M415. 107
- [176] GHOSH, HIRENDRA N., JOHN B. ASBURY, YUXIANG WENG und TIANQUAN LIAN: *Interfacial Electron Transfer between Fe(II)(CN)₆- and TiO₂ Nanoparticles: Direct Electron Injection and Nonexponential Recombination*. Journal of Physical Chemistry B, 102(50):10208–10215, 1998. M416. 107
- [177] SCHNEIDER, SIEGFRIED, WOLFGANG STAMMLER, RUDOLF BIERL und WIGHARD JÄGER: *Ultrafast photoinduced charge separation and recombination in weakly bound complexes between oxazine dyes and N,N-dimethylaniline*. Chemical Physics Letters, 219:433–439, 1994. E59. 108
- [178] HÄRTER: *Massenspektrogramm Ferrocene-Nilblau*, 2001. M409. 109, 110
- [179] SLOVITER, HENRY A.: *Halogenated Benzophenoxazine Dyes*. Journal of the American Chemical Society, 71:3360–3362, 1949. M404. 109
- [180] STÖCKL, MARCO: *Synthese von 2-akzeptorsubstituierten [3]-Ferrocenophanen*. Dissertation, Technische Universität, 1999. 133. 109

- [181] BAIGAR, E., P. GILCH, W. ZINTH, M. STÖCKL, P. HÄRTER, T. v. FEILITZSCH und M. E. MICHEL-BEYERLE: *Ultrafast Intramolecular Electron Transfer from a Ferrocene Donor Moiety to a Nile Blue Acceptor*. *Chemical Physics Letters*, 352:176–184, 2002. 109, 110, 113, 179, 180, 181
- [182] LAWLESS, MARY K. und RICHARD A. MATHIES: *Excited-state structure and electronic dephasing time of Nile blue from absolute resonance Raman intensities*. *Journal of Chemical Physics*, 96(11):8037–8045, 1992. M330. 114, 120
- [183] GILCH, P., F. PÖLLINGER-DAMMER, C. MUSEWALD, M.E. MICHEL-BEYERLE und U.E. STEINER: *Magnetic Field Effect on Picosecond Electron Transfer*. *Science*, 281:982–984, 1988. M414. 118
- [184] GILCH, P., F. PÖLLINGER-DAMMER, U.E. STEINER und M.E. MICHEL-BEYERLE: *Ultrafast electron transfer, recombination and spin dynamics*. *Chemical Physics Letters*, 275(3-4):339–348, 1997. M418. 118
- [185] GILCH, PETER: *Pikosekunden Spinchemie. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Rekombinationskinetik Ferrocenium-haltiger Radikalpaare von starken Magnetfeldern*. Dissertation, Technische Universität, 1999. I30. 118, 180
- [186] SOHN, Y.S., DAVID N. HENDRICKSON und HARRY B. GRAY: *Electronic Structure of Metalloenes*. *Journal of the American Chemical Society*, 93(15):3603–3612, 1971. M421. 119
- [187] NESMEYANOV, A.N., G.B. ZASLAVSKAYA, B.M. YAVORSKII und N.S. KOCHETKOVA: *Electronic absorption spectra of ferrocene and its derivatives*. *Optics and Spectroscopy*, 26(6):512–515, 1969. M385. 119, 134, 164
- [188] MOSHARY, F., M. AREND, R. FRIEDBERG und S.R. HARTMANN: *Ultrafast relaxation and modulation in the oxazine dye nile blue*. *Physical Review A*, 46(1):R33–R36, 1992. E166. 120
- [189] SEIDNER, LUIS, GERHARD STOCK und WOLFGANG DOMCKE: *Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes*. *Journal of Chemical Physics*, 103(10):3998–4010, 1995. M10. 121, 122
- [190] SEEL, MATTHIAS und WOLFGANG DOMCKE: *Femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of ultrafast internal-conversion dynamics in polyatomic molecules: Theory and computational studies*. *Journal of Chemical Physics*, 95(11):7806–7822, 1991. M216. 121, 134
- [191] STOCK, G. und W. DOMCKE: *Theory of femtosecond pump-probe spectroscopy of ultrafast internal conversion processes in polyatomic molecules*. *Journal of the Optical Society of America B*, 7(9):1970–1980, 1990. M13. 121, 141
- [192] SMITH, T.J. und J.A. CINA: *Minimization of Wave-packet Spreading During Impulsive Raman Excitation*. *The Ninth International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest*, 1994. M173. 121
- [193] DOMCKE, W.: *Persönliches Treffen*. Garching, 11. Juli, 2001. 121, 122, 134, 135, 138, 141, 181
- [194] MOKHTARI, A. und J. CHESNOY: *Resonant Impulsive Stimulated Raman Scattering*. *Europhysics Letters*, 5(6):523–528, 1988. M226. 121, 137
- [195] CHESNOY, J. und A. MOKHTARI: *Resonant impulsive-stimulated Raman scattering on malachite green*. *Physical Review A*, 38(7):3566–3576, 1988. M128. 121, 137
- [196] PULVERMACHER, H.: *Mathematica Notebook zur Fouriertransformation spektral dispergierter Messungen*. yet unpublished, 2000-2001. 124, 125, 126, 131, 136, 174, 180
- [197] YANG, WEIGUO, DORINE KEUSTERS, DEBABRATA GOSWAMI und WARREN S. WARREN: *Rapid ultrafine-tunable optical delay line at the 1.55- μ m wavelength*. *Optics Letters*, 23(23):1843–1845, 1998. T8. 127
- [198] BODENHEIMER, J.S. und W. LOW: *A vibrational study of ferrocene and ruthenocene*. *Spectrochimica Acta*, 29A(9):1733–1743, 1973. M386. 134, 164
- [199] NAMASHIMA, SATORU, YUTAKA NAGASAWA, KAZUSHIGE SEIKE, TADASHI OKADA, MAKI SATO und TAKAMITSU KOHZUMA: *Coherent dynamics in ultrafast charge-transfer reaction of plastocyanin*. *Chemical Physics Letters*, 331(5-6):396–402, 2000. E173. 134, 135, 137
- [200] JEAN, JOHN M. und GRAHAM R. FLEMING: *Competition between energy and phase relaxation in electronic curve crossing processes*. *Journal of Chemical Physics*, 103(6):2092–2101, 1995. M413. 134
- [201] JACKSON, JOHN DAVID: *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, 1. Edition, 1975. B32. 137
- [202] PULVERMACHER, H.: *Übertragungstheoretische Analyse des Pump-Probe-Experiments*. Seminarvortrag, Institut für Biomolekulare Optik, 1999. M335. 139, 140, 141, 176, 180
- [203] SCHRADER, BERNHARD: *Raman, infrared atlas of organic compounds*. VCH, Weinheim, 1. Edition, 1974. B35. 140

- [204] HOFFMANN, HANS J.: *Optische Werkstoffe*. Technische Optik in der Praxis. Springer-Verlag, Berlin, 1997. B20. 154
- [205] WU, KECHEN und CHUANGTIAN CHEN: *Theoretical studies for novel non-linear optical crystals*. Journal of Crystal Growth, 166(1-4):533–536, 1996. M391. 154
- [206] NIKOGOSYAN, D.N.: *Nonlinear optics crystals (review and summary of data)*. Soviet Journal of Quantum Electronics, 7(1):1–13, 1977. T52. 154
- [207] CASTECH: *Beta Barium Borate Basic properties, advantages, and major applications*. Firmenschrift, 1996. M378. 154
- [208] MARSHALL, K.L., A.W. SCHMID, D.J. SMITH, A.A. BEVIN, M.J. GUARDALBEN und S.D. JACOBS: *Performance of protective polymeric coatings for nonlinear optical materials*. Journal of Applied Physics, 64(5):2279–2285, 1988. M394. 154
- [209] MALITSON, I.H.: *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*. Journal of the Optical Society of America, 55(10):1205–1209, 1965. M243. 155
- [210] RAJA, M. YASIN AKHTAR, DAVID ALLEN und WADE SISK: *Room-temperature inverse Faraday effect in terbium gallium garnet*. Applied Physics Letters, 67(15):2123–2125, 1995. M390. 155
- [211] DRISCOLL, WALTER G. und WILLIAM VAUGHAN: *Handbook of Optics*. McGraw-Hill, New York, 1978. B28. 155
- [212] WEST, EDWARD A.: *Extending the field of view of KD*P electrooptic modulators*. Applied Optics, 17(18):3010–3013, 1978. M393. 155
- [213] SMITH, NEIL A., SHUIE LIN, STEPHEN R. MEECH, HIDEAKI SHIROTA und KEITARO YOSHIHARA: *Ultrafast Dynamics of Liquid Anilines Studied by the Optical Kerr Effect*. Journal of Physical Chemistry A, 101(50):9578–9586, 1997. M53. 156, 157, 158
- [214] MARTIN, W. C., J. SUGAR, A. MUSGROVE, W. L. WIESE, J. R. FUHR, D. E. KELLEHER, K. OLSEN und P. J. MOHR: *Atomic Spectra Database*, 1999. W4. 164
- [215] BAIGAR, ERIK: *Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Rückstreuung von Modellsystemen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1995. II. 179
- [216] BAIGAR, E., C. HAUGER und W. ZINTH: *Imaging within highly scattering media using time-resolved backscattering of femtosecond pulses*. Applied Physics B, 67(2):257–261, 1998. EB4. 179
- [217] HAUGER, C., E. BAIGAR, T. WILHELM und W. ZINTH: *Time-resolved backscattering of femtosecond pulses from scattering media—an experimental and numerical investigation*. Optics Communication, 131(4-6):351–358, 1996. EB3. 179
- [218] HAUGER, C., E. BAIGAR und W. ZINTH: *Induced backscattering due to reflecting surfaces in highly scattering media*. Optics Communication, 133(1-6):72–76, 1997. EB2. 179
- [219] TUCHIN, VALERY V.: *Handbook of Optical Biomedical Diagnostics*. SPIE Press, Bellingham, Washington, 2002. ISBN0-8194-4238-0, Seiten 395-396. 179
- [220] ZSOLNAY, ADAM, ERIK BAIGAR, MIGUEL JIMENEZ, BERND STEINWEG und FLAVIA SACCOMANDI: *Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying*. Chemosphere, 38(1):45–50, 1999. EB1. 179
- [221] BAIGAR, E., A. PEINE und W. ZINTH: *Disturbing Interference in Spectrally Resolved Pump-Probe Experiments*. UEO Technical Digest, 111–113, 2001. EB6. 179
- [222] GILCH, P., E. BAIGAR, W. ZINTH, M. STÖCKL, P. HÄRTER, T. V. FEILITZSCH und M. E. MICHEL-BEYERLE: *How fast is the ultrafast electron transfer in solute-solvent systems?* 13th Conference on Ultrafast Phenomena, Vancouver:ME17, 2002. 179, 180
- [223] HENKEL, BAIGAR: *Filterhalter*. Dt. Patentanmeldung PCT/EP03/10676, Aktenzeichen 10244720.9, Olympus BioSystems GmbH, 2002. OBS1. 179
- [224] BAIGAR: *Verfahren und Vorrichtung zum Verstellen eines Elementes*. Dt. Patentanmeldung, Aktenzeichen 10312644.9, Olympus BioSystems GmbH, 2003. OBS1. 179

Index

- $CHCl_3$, 156, 177
 CH_2Cl_2 , 157
 CH_4O , 157
 C_2H_3N , 156
 C_2H_6O , 156
 C_3H_6O , 156
 C_3H_8O , 157
 $C_4F_7O_2H$, 177
 $C_8H_{11}N$, 158
 $C_{25}H_{30}N_3 ClO_4$, 159
 ClO_4^- , 177
 $HClO_4$, 177
 H_2O , 158
 KD_2PO_4 , 155
 KH_2PO_4 , 154
 S_1 -Wellenpaket, 121
 SiO_2 , 155
 T_2 -Zeit, 63, 120
 $Tb_3Ga_5O_{12}$, 155
 TiO_2 , 107
 $[(CH_3)_2CH]_2NC_2H_5$, 110
 [3]-Ferrocenophane, 109
 ΔOD , 46
 β -BaB₂O₄, 154
 $\lambda/4$ -Platte, 161
 \vec{B} -Feld, 118
 cm^{-1} , 147
 1-Napthylamin-Adukt, 109
 2-Propanol, 157
 4-f-Anordnung, 23
 5-Dimethylamino-2-nitrosophenol, 109
 7fs, 43

 Absorption, 63
 Absorptionsspektern, 69
 Abstract, 5
 Aceton, 156
 Acetonitril, 69, 156
 ACN, 69
 Adsorbate, 177
 AK, 10
 Aktive Pulskompression, 32
 Amplitudenspektrum
 FcNb, 117
 Nb, 117
 AN, 108
 Anhang, 147
 Anilin, 108
 Anion, 177
 Anionenaustausch, 67

 Anisotropie, 66, 73
 Beobachtungswellenlänge, 78
 Datenaufbereitung, 78
 Anregungsimpuls
 Spektrum, 112
 anti-Stokes-Raman, 55
 Arrhenius, 91
 Arrhenius-Plot, 91
 ASE, 21
 Astigmatismus, 17
 atomarer Übergang, 137
 Ausblick, 143
 Ausreißer, 73
 außerordentliche Polarisierung, 35
 Autokorrelation, 10
 7fs, 43
 Autokorrelator
 hintergrundfrei, 13
 interferometrisch, 11
 Azinfarbstoffe, 91

 Bandbreiteprodukt, 8, 18
 Basislinien, 58
 BBO, 11, 33, 35, 154
 Brechzahlen, 35
 Gruppengeschwindigkeit, 35
 BET, 92
 Beta Barium Borat, 154
 Bilder
 Labor, 150
 Z18, 150
 blaze-Winkel, 137
 Blitzlampe, 2
 Boltzmannverteilung, 147
 BPX65, 19
 Brechungsgesetz, 36
 Brechungsindex, 154
 Brechzahländerungen
 transiente, 137
 Bunsen, 1

 CAMAC, 32
 Cavity-Dumping, 16
 CCD-Array, 94
 Chirp, 9, 17, 39
 Bestimmung aus Strahldivergenz, 13
 Chirped-Pulse-Amplification, 22
 Chloroform, 156, 177
 CI, 58
 CPA, 22

- CT, 109
 Cyclohexan, 93

 Dämpfung, 140
 Danksagung, 180
 Daten
 Visualisierung, 49
 dbV, 20
 DCM, 69
 Delay
 rein optisches, 127
 Deprotonierung, 110, 134
 DFT, 58, 94
 FcNb, 110
 Konvergenz, 110
 Nilblau, 110
 Dichlormethan, 69, 157
 Dichtefunktionaltheorie, 156
 Dihedralwinkel, 149
 Dimethylaminobenzonitril, 91
 DIPEA, 110
 Dipolmoment, 55
 Dispersion, 8
 Gitterkompressor, 23
 negative, 9
 positive, 9
 verschiedene Anordnungen, 10
 Divergenz
 Summenfrequenzlicht, 13
 DMA, 3, 5, 69, 149, 158, 177
 DFT-Rechnung, 149
 DFT-Rechnungen, 59
 Rotation C_2H_6 , 149
 Spektrale Eigenschaften, 60
 DMABN, 91
 DMAO, 91, 92, 148
 Resonanzramanlinien, 163
 Resonanzramanspektrum, 95
 DMAON, 92
 DMASN, 92
 Donor-Akzeptor-Verhältnis, 107
 Doppelpulse
 FROG, 161
 Dreistrahlinterferenz, 139
 Drexhage, Prof. Dr., 177
 Dünnschichtpolarisator, 28

 Eigen, 2
 Eindampfen, 177
 Einleitung, 1
 Einsteinkoeffizient, 119
 Einsteinkoeffizienten, 147
 Elektronik
 CCD, 15
 DA-Wandler, 33
 Detektion, 29
 Peltierkühlung, 16, 28
 Piezotreiber, 33
 Pockelszelle, 29
 schnelle Diode, 19
 Signalprozessor, 15
 elektronisches Übergangsmoment, 56
 Elektrontransfer, 5, 91
 Elektrontransferrate, 107
 Elektronvolt, 147
 Emission
 stimulierte, 65
 Energieeinheiten, 147
 Energieerhaltung, 34
 ET, 92
 Ethanol, 156
 Ethylgruppe, 91
 eV, 147
 Expander, 22

 Fabry-Perot-Interferometer, 50
 Faltungsabstand, 17
 Faltungswinkel, 17
 Faradayeffekt
 inverser, 155
 Faradayisolator, 27
 Farbstofffaser, 4, 16, 66, 91
 Faser
 Microstruktur-, 44
 Faser-Gitter-Prismenkompressors
 Aufbau, 41
 Energie, 41
 Faserkontinuum, 40
 Chirp, 41
 FASTxx, 45, 47
 FcNb, 109
 Kinetik, 114
 Rechenzeit, 110
 Reinheit, 110, 113
 Strukturformel, 109
 Verunreinigungen, 114
 Feder, 55
 Fehlerschätzung, 75
 Fenster-Funktion, 131
 Ferrocene
 Absorption, 163
 Resonanzramanspektrum, 163
 Ferrocene-Nilblau, 109
 Resonanzramanlinien, 163
 Tabelle Ramanlinien, 163
 FFT, 124

- Filament, 40
- Fit
 - Fehlerschätzung, 75
 - globaler, 103, 117, 123
 - gnuplot, 75
 - von Oszillationen, 123
- Flüssigkeitsjets, 49
- Fluoreszenz, 63
- Fluoreszenzlebensdauer, 5, 64, 92
 - temperaturabhängig, 93
- Fluoreszenzuntergrund, 56, 94
 - verringern durch DMA, 113
- Fluorimeter, 69
- Fluorolog, 69
- Fokus, 48
- Fourier-Filter, 58
- FPI, 50
- Franck-Condon-Prozeß, 63
- Franck-Condon-Übergang, 121
- Fraunhofer, 1
- Frequenz, 147
- Frequenzverdopplung, 14, 33
- Frequenzzähler, 19
- FROG, 14
 - Aufbau, 14
 - Doppelpulse, 161
 - KK-, 15
 - Rekonstruktion, 14
- FROG-Traces, 160
- Füße, 12, 43
- funktionelle Gruppe, 149
- FWHM, 8

- Gain-Narrowing, 23
- gaußförmiger Impuls, 8
- Gaussian98, 149, 156
- generalisierte Projektionen, 14
- genetischer Algorithmus, 14
- Gesichtsfeld, 155
- Gires-Tournois-Interferometer, 53
- Gitter
 - Zeitachse, 73
- Gitter-Prismen-Kompressor
 - Spalt, 42
- Gitter-Prismenkompressor
 - Justierung, 43
- Gitterkompressor, 9
 - Dispersion, 23
- Glasfaser, 40
 - Coredurchmesser, 42
 - Länge, 41
 - Typen, 42
- globaler
 - Fit, 123
 - globaler Fit, 103, 117
 - gnuplot, 75
 - Grundzustandsramanlinien, 127
 - Grundzustandswellenpaket, 121
 - Gruppengeschwindigkeit, 8, 35
 - GTI, 10, 53

 - Hann-Fenster, 131
 - Hard-Aperture-Kerrlense-Modelocking, 18
 - Hartree, 59, 147
 - HF, 58
 - HFB, 177
 - HFB-Farbstoffe
 - Löslichkeit, 97
 - Hohlfaser, 40
 - HOMO, 59

 - Idler, 34
 - Impulserhaltung, 34
 - Impulskompression, 39
 - Impulslänge
 - hintergrundfreier AK, 13
 - interferom. AK. Autokorrelation, 12
 - Index, 192
 - Indikatorfarbstoff, 110
 - innere Konversion, 64
 - innere Umwandlung, 64
 - Interpolation, 73
 - Intra-Cavity-Frequenzverdopplung, 16
 - IR, 55
 - Isomerisierung, 65, 134
 - isosbestischer Punkt, 79
 - Isosbestischer Punkt
 - FcNb, 110

 - J, 147
 - Joule, 147
 - JULO, 92
 - Resonanzramanlinien, 163
 - Resonanzramanspektrum, 95

 - Kaliumdideuteriumphosphat, 155
 - Kaliumdihydrogenphosphat, 154
 - kalter elektronischer Zustand, 63
 - Kasha-Regel, 64
 - KD*P, 155
 - KDP, 154
 - Kerr-Effekt, 14, 17
 - Kerrlinse, 17
 - Kirchhoff, 1
 - KK, 15
 - KK-FROG, 15, 43
 - kohärente Artefakte, 75, 102, 117

- kohärente Überlagerung, 121
- Kohn-Sham-Orbitale, 60
- Kompensationsplatte, 155
- Kompression von Lichtimpulsen, 9
- Kompressor, 22
- Konformationsänderung, 134
- Kontinuum, 33
 - in Glasfasern, 40
- Konzentrationsreihe, 107, 108
- Korrelationsanalyse, 151
- Korrelationskoeffizient, 151
- Kramers-Kronig-Relation, 137
- Krebstherapie, 109
- Kreuzkorrelation, 73
- Kreuzkorrelations-FROG, 15
- Kreuzphasenmodulation, 137
- Kristall, 154
- Kristallstruktur, 154
- Kühlen, 64
 - im S_1 -Zustand, 64
 - im Grundzustand, 64
- Labor
 - Bilder, 150
- Ladungsverschiebung, 109
- Lambda19, 69
- LASER, 2
- Laserfarbstoff, 177
- Lasersystem, 7
- Lebenslauf, 179
- LED, 14
- Leitungsband, 107
- Levenberg-Marquardt, 75
- linearer Projektor, 151
- Literaturverzeichnis, 182
- Littrow-Winkel, 24
- Löslichkeit, 177
- Lösungsmittel
 - Eigenschaften, 156
- Lorentzprofil, 137
- LUMO, 59
- Mach-Zehnder-Interferometer, 10
- magischer Winkel, 66, 73
- Malachitgrün, 137
- Materialien
 - Eigenschaften, 154
- Median, 73
- Merlin, 28
- Meßplatz, 44
 - Aufbau, 45
 - Konfigurationen, 46
- Meßsignal, 48
- MET, 69
- Methanol, 69, 157, 177
- Methylgruppe, 91, 149
- MetOH, 69
- Mikroskopobjektiv, 56
- Modellfunktion, 76
 - multiexponentielle, 76
- Modellrechnungen, 58
- Modelocking, 17
- Modenblende, 38
- Modulator, 155
- Moiré-Bereich, 153
- Molekülschwingung, 178
- Molekulardynamiksimulation, 107
- Monomode-Faser, 32
 - multiexponentielle Modellfunktion, 76
- Myoglobin-Kristall, 55
- n, 154
- N,N-dimethylanilin, 3, 69
- Nb, 109
 - Kinetik, 114
 - Strukturformel, 109
- Nd:YAG-Laser, 66
- Neon
 - Spektrallinien, 163
- Nilblau, 91, 109
 - Deprotonierung, 110
 - in der Krebstherapie, 109
 - Resonanzramanlinien, 163
 - Tabelle Ramanlinien, 163
- Niveaus
 - virtuelles, 56
- nm, 147
- Nomogramm, 147
- NOPA, 33, 36, 161
- Normalmode
 - FcNb, 129
 - Nb, 129
 - Zuordnung, 60
- Norrish, 2
- Notchfilter, 57, 93
- Nullpunktpolynom, 73
- OD, 46
- OPA, 33
- optische Dichte, 46
- ordentliche Polarisation, 35
- Osram Ne/I, 163
- Oszillation, 102
 - spektrale Signatur, 132
 - verzögerter Einsatz, 129
- Oszillator, 16

- oszillatorische Signalbeiträge, 121
- Oxazin1, 92, 108, 148, 149, 177
 - DFT, 149
 - Geometrien, 149
- Oxazin1/DMA, 136
- Oxazin1/HFB, 177
- Oxazinfarbstoff, 91
- Oxidationspotentiale, 89
- padding, 124
- Parafilm, 177
- Parametrik, 33
 - exp. Aufbau, 37
 - Tabellen, 161
 - Winkel, 161
- Partialladung, 91
- Peltierelement, 16
- Perchlorat, 177
- Perchlorsäure, 177
- Perfluorbuttersäure, 177
- Perkin Elmer, 69
- Phasematching, 34, 35
- Phasenanpassung, 34
 - Typ I, 35
- Phasengeschwindigkeit, 8
- Phasenunterschied, 140
- photoakustisches Spektrometer, 108
- Photomultiplier, 11
- Photonecho, 120
- PI-Regler, 33
- Piezo, 10, 32
- Pockelszelle, 25, 155
- Polarisation
 - außerordentlich, 35
 - bei fs-Messungen, 66
 - drehen der-, 99
 - liegend, 25
 - ordentlich, 35
 - senkrecht, 25
 - stehend, 25
 - waagrecht, 25
- Polarisationsrelaxation, 120
- Polaritonen, 33
- Polynom
 - Zeitnullpunkte, 16
- Porter, 2
- Poster, 178
- Potentialfläche, 134
- Powertrack, 21
- Prismenkompressor, 9
- Probenreinheit, 113
- Probenstabilität
 - in DMA, 97
- Projektor
 - linearer, 151
- Protonierung, 110
- Pulsaufspaltung, 41
- Pulseshaper, 31
- Pulseshaping, 40
- Pump-Probe-Experiment, 2
 - Theorie, 141
 - Erweiterung, 141
- Pumplaser, 16
- QS, 155
- Quadrantendiode, 33
- Quantenausbeute, 69, 91
 - DMAO/DMA, 94
 - FcNb, 113
 - JULO/DMA, 94
 - kalorimetrische Bestimmung, 94
 - Nb, 113
 - photoakustische Bestimmung, 94
- Quantum-Well, 55
- Quarz, 155
- Quarzofen, 19
- Quenching, 56
- Ramaneffekt
 - stimulierter, 75, 121
- Ramanspektroskopie, 55
- Ratengleichungen, 147
- Ratenmodell, 76
- Rauschen
 - Argonionenlaser, 21
 - Oszillator, 19
 - Parametrik, 38
 - Verdi, 20
- Rayleighstreuung, 56
- Reabsorption, 69
- Rechenverfahren, 58
- Rechnung
 - DMA, 149
- Regler
 - PI, 33
- Relaxation, 64
- Residuum, 114
- Resonanzraman
 - Aufbau, 56
 - FcNb, 114
 - Nb, 114
 - Tabellen, 163
- Resonanzramanlinien
 - DMA, 163
 - DMAO, 163
 - FcNb, 163

- JULO, 163
- Nb, 163
- Styryl7, 163
- Styryl8, 163
- Resonanzramanmessung
 - Anregung, 57
 - Gitter, 57
- Resonanzramanmessungen, 56
- Resonanzramanspektroskopie, 56
- Resonanzramanspektrum
 - DMA, 114
 - FcNb, 114
 - Ferrocene, 163
 - Nb, 114
- Resonatorlänge, 19
- Restchirp, 139
- Rhodamin101, 69
- Rhodamin6G, 16, 66
- Rhodamin700, 16
- RhodaminB, 91
- Rohdaten, 73
 - Aufbereitung, 75
 - FcNb, 169
 - Nb, 165
 - spektrale Interferenz, 153
- Rotation, 66, 149
 - Methylgruppen, 91
- Rotationsniveaus, 63
- Rotationsrelaxation, 66
- Rotationsrelaxationszeit, 87
- Rotverschiebung, 69
- Scan, 73
 - random, 127
- Schaukel, 33
- Scheidetrichter, 177
- Schluß, 143
- Schwingungsgrundzustand, 63
- Schwingungsniveaus, 63
- Seed, 29, 33, 37
- Seitenbänder, 19
- Seitenband, 139
 - Intensität, 139
- Selbstaufsteilung, 41
- Selbstfokussierung, 40
- Selbstphasenmodulation, 40
 - Flächenleistungsdichte, 40
- Sellmeier-Formel, 154
- SF, 15
- SFB, 178
- SHG, 13, 14
- Shutter, 19
- SiC, 14
- Signal, 34
 - durch Absorptionsänderung, 137
 - durch Brechzahländerung, 137
- Sliding-Window-FFT, 131
- Snellius, 36
- Solvatation, 64, 65
- Solvathülle, 107
- Solvatochromie, 71
- Speicherzeit, 20
- spektrale Interferenz, 49
- spektrales Wackeln, 122
- Spektrallampe, 163
- Spektrometer, 14, 69
 - justieren, 151
 - photoakustisches, 108
- Spektrumanalysator, 19
- SPIDER, 15
- Spiegel
 - gechirpt, 53
 - gechirpter, 10
 - piezobestückt, 32
- Spindynamik, 118
- spontane Emission, 147
- Spotdurchmesser, 48
- Stickstoffspülung, 28
- stimulierte Emission, 65
- Stimulierte Emission, 147
- stimulierter Ramaneffekt, 121
- stimulierter Ramanprozeß, 135
- Störungen
 - durch Monitore, 20
 - durch Pockelszelle, 29
- Stokes-Einstein-Debye-Theorie, 66, 87, 99
- Stokes-Raman, 55
- Stokes-Shift, 4, 97, 132, 156
 - Datenaufbereitung, 75
 - dynamischer, 63
- Strahllagestabilisierung, 32
- Styryl
 - Stabilität in DMA, 67
- Styryl7, 67, 177
 - Bezugsquelle, 67
 - Radiant-Dyes, 159
 - Resonanzramanlinien, 163
 - Resonanzramanspektrum, 163
- Styryl7/ACN, 73
- Styryl7/HFB, 177
- Styryl8, 67, 177
 - Bezugsquelle, 67
 - Resonanzramanlinien, 163
- Styryl8/HFB, 177
- Styryle
 - DFT-Rechnungen, 68

- Summenfrequenz, 15
- Summenfrequenzerzeugung, 13
- Suprasil, 155
- Synchron-Pumpen, 16

- Talbot-Effekt, 141
- Teilprojekt B4, 178
- Teleskop, 38
- Terbium Gallium Granat, 155
- TGG, 155
- THz, 147
- Ti:Sa, 16
 - Speicherzeit, 20
- Ti:Sa-Laser, 16
- TICT-Zustand, 91
- Tischebene, 25
- Titan:Saphir, 16
- Träger, 139
- transiente Brechzahländerung, 135
- transiente Brechzahländerungen, 137
- Transientes Spektrum, 75
- Transmissionsänderung, 46
- Treacy-Term, 9

- Übergangsdipolmoment, 60
- Umzug, 150
- urmel, 103

- Vakuumphotodiode, 38
- verbrücktes System, 108
- Verdet-Konstante, 155
- VerdiTM, 16
- Vermischtes, 147
- Verstärker
 - $\lambda/4$ -Platte, 25
 - Ausblick, 31
 - Auskoppelspiegel, 28
 - Charakterisierung, 30
 - FROG, 30
 - FROG-Traces, 161
 - Konzepte, 21
 - Kühlung, 29
 - Modenprofil, 28
 - Multipass-, 21
 - regenerativer, 22
 - Sättigung, 24
 - Vakuum, 28
- Viskosität, 65
- Volumen
 - Lösungsmittelmolekül, 156
- Vorspannung, 19

- Wasser, 158
- Wasserstoffbrückenbindungen, 65
- Weiche, 25
- Welch-Fenster, 131
- Wellenfronten
 - Diagnose, 12
- Wellenlängeneinheiten, 147
- Wellenpaket
 - Erzeugung, 121
- Wellenpaketbewegung, 121
- Winkel
 - magischer, 66, 73
- Wollaston, 1

- Xanthen-Farbstoffe, 91
- Xanthenfarbstoff, 91

- Z18
 - Bilder, 150
- Zeitauföbung, 117
- Zeitkonstante
 - Lösungsmittelrelaxation, 156
- Zeitnullpunkt
 - absoluter, 73
- Zeitnullpunkte, 16
- Zeitschnitt, 75
- ZINDO, 60, 94, 149
- Zusammenfassung, 143
- Zweiphotonenprozess, 14
- Zweistrahlinterferenz, 139
- Zyklovoltammogramm, 89
- Zyklusdauer, 89

Titelbilder: PersistenceOfVisionTM POV-Ray3.0.10,
Ausschnitt aus der Animation fs-spectroscopy.mpg by EB
sowie diverse Graphiken aus der Arbeit,
Marktoberdorf, 13. Juni 2001

