

Aufbau eines 500 Hz-Lasersystems zur Summenfrequenz- schwingungsspektroskopie

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Michael Kuß
aus Duisburg

Berichter: Prof. Dr. Harald Ibach
Prof. Dr. Winfried Daum

Tag der mündlichen Prüfung: 22.02.2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

500 Hz Laser System for Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy

Abstract

This work reports on the design and performance of a 500 Hz picosecond laser system specifically developed for sum-frequency spectroscopy of molecular vibrations at interfaces, and on its applications to the study of potential-dependent CO adsorption at the Pt(111)/aqueous electrolyte interface.

The experimental setup consists of a picosecond Nd:YAG laser system operating with a pulse frequency of 500 Hz, and an optical parametric generator/amplifier system for the generation of tunable picosecond pulses in the medium infrared. Laser pulses at 1.064 μm with 0.9 mJ pulse energy and about 25 ps pulse duration are produced by regenerative amplification of picosecond pulses from a laser diode-pumped, mode-locked Nd:YAG oscillator in a laser diode-pumped Nd:YAG amplifier at a repetition rate of 500 Hz. Since much larger pulse energies are required for efficient frequency conversion in the parametric generator/amplifier system, the available laser pulse energy at 1.064 μm is increased to a level of about 9 mJ by one-pass amplification in two flashlamp-pumped Nd:YAG laser amplifiers. Spectrum and autocorrelation traces indicate considerable self-phase modulation of the amplified pulses which have a pulse duration as short as 12 ps.

Tunable pulses in the medium infrared for vibrational spectroscopy are obtained by optical parametric amplification of near-infrared seed pulses in two angle-tuned AgGaS₂ crystals pumped with a fraction of the energy of the amplified Nd:YAG laser pulses. The seed pulses which are tunable between 1.2 and 1.7 μm are produced by optical parametric generation and two-pass amplification in two angle-tuned β -barium borate (BBO) crystals pumped by the second harmonic (0.532 μm) of the remaining fraction of the amplified Nd:YAG laser pulses. The spectrally broad-band parametric emission of the BBO crystals is narrowed down with a diffraction grating between the two passes of amplification. The optical parametric system produces at a repetition rate of 500 Hz high-power infrared pulses tunable from 1.2 to 8.3 μm with pulse durations of approximately 9 ps, bandwidths of typically 4 cm^{-1} in the medium infrared, and pulse energies of 70 μJ at 5 μm and 160 μJ at 3.33 μm .

The potential of this new laser system is demonstrated in infrared-visible sum-frequency generation (SFG) experiments to study the potential dependence of CO adsorption and CO adlayer phase transition at the Pt(111)/sulfuric acid interface. This Pt(111)/CO/electrolyte system has been selected as a well-defined and well-characterized model system for molecular chemisorption. Moreover, CO adsorption at Pt electrocatalysts is an important intermediate step in the electrooxidation of organic fuels such as methanol. In the SFG experiments of the present work the resonant excitation of the intramolecular stretching vibration of adsorbed CO molecules with tunable infrared pulses is up-converted to the sum-frequency using 0.532 μm laser pulses. Experiments were performed on flame-tempered Pt(111) single crystal electrodes in a CO-saturated aqueous solution of 0.5 M H₂SO₄. When CO is adsorbed at a potential of 80 mV versus the reversible hydrogen electrode (RHE), resonances at approximately 1786 cm^{-1} and 2066 cm^{-1} are observed in the SFG spectra corresponding to CO adsorption at three-fold hollow sites and on-top sites, respectively. These bands are indicative of a (2 \times 2) adsorption structure of CO as revealed in previous scanning tunneling microscopy studies of this system. A fast increase of the potential to 500 mV/RHE causes the appearance of new bands at approximately 1847 cm^{-1} and 2062 cm^{-1} which are characteristic of CO adsorption at (near-)bridge and (near-)on-top sites, respectively, of a ($\sqrt{19}\times\sqrt{19$)R23.4 $^\circ$ adsorption structure, and the disappearance of the bands of the (2 \times 2) structure. When CO is adsorbed at 500 mV/RHE the SFG spectra show that the phase transition from the (2 \times 2) to the ($\sqrt{19}\times\sqrt{19$)R23.4 $^\circ$ structure is completed within few minutes, while for adsorption at 600 mV/RHE the (2 \times 2) structure is rather stable.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Aufbau eines laserdiodengepumpten regenerativen Nd:YAG-Verstärkers	7
2.1	Aufbau und Funktion des regenerativen Verstärkers	7
2.2	Berechnung des Laserresonators	13
2.3	Strahlenverlauf der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Pulse	21
2.3.1	Verstärkung in einem Linearverstärker	21
2.3.2	Erzeugung der zweiten Harmonischen mit den Pulsen aus dem regenerativen Verstärker	25
2.4	Die Charakteristika und Leistungsdaten des Lasersystems	27
3	Aufbau eines parametrischen Erzeugers/Verstärkers	37
3.1	Aufbau eines parametrischen Erzeugers/Verstärkers aus zwei BBO-Kristallen (β -Bariumborat)	37
3.2	Parametrischer Verstärker aus zwei Silberthiogallat-Kristallen (AgGaS_2)	46
4	Summenfrequenzspektroskopie von Kohlenmonoxid an der Grenzfläche Elektrolyt/Pt(111)	51
4.1	Experimenteller Aufbau	51
4.2	Präparation und Charakterisierung des Pt(111)-Einkristalls mittels zyklischer Voltametrie	58
4.3	Bearbeitung der Rohdaten	60
4.4	Auswertung der Spektren	61
4.5	Die Adsorption von Kohlenmonoxid an der Grenzfläche Elektrolyt/Pt(111)	63
4.6	Diskussion der SFG-Spektren von der Kohlenmonoxid-Adsorption auf Pt(111) im wässrigen Elektrolyten	70
5	Zusammenfassung	79
6	Anhang	83
6.1	Die Synchronisation der Komponenten des Lasersystems	83
6.2	Einige Strahlentransfermatrizen	87
6.3	Photographische Abbildung des Systems	88

7 Literaturverzeichnis.....	95
8 Abbildungsverzeichnis.....	103

1 Einleitung

Die Summenfrequenzschwingungsspektroskopie (SFG-Spektroskopie) mit abstimmbarer Infrarotstrahlung ist eine bewährte Methode zur Untersuchung von Molekülen an Grenzflächen z.B. in elektrochemischen Systemen aus Metallelektroden und flüssigen Elektroden [Pere94a, Dedde2000], die sich gegenüber anderen Schwingungsspektroskopien durch ihre hohe Grenzflächenempfindlichkeit auszeichnet [Guyo87, Hunt87]. Für diese Anwendung werden durchstimmbare Lasersysteme mit hohen Pulsenergien und kurzen Pulsdauern im mittleren Infrarot benötigt, die durch optisch-parametrische Frequenzkonversion in nichtlinear-optischen Kristallen aus leistungsstarken Pikosekundenpulsen erzeugt werden können [Krau93a]. Für eine effiziente Anwendung dieser Methode ist aber nicht nur eine hohe Einzelpulsleistung des Pumpasers wichtig, sondern auch eine möglichst hohe Pulsfrequenz, die in den meisten bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet wegen der Verwendung lampengepumpter, passiv modengekoppelter Nd:YAG-Laser auf 10 bis 20 Hz beschränkt war.

Eine mögliche Quelle solcher Laserpulse sind Nd:YAG-Festkörperlaser, die sich wegen ihrer Zuverlässigkeit, Wartungsarmut und Effizienz in vielen Anwendungsbereichen bewährt haben und deren Entwicklung immer noch nicht abgeschlossen ist. Im Rahmen dieser Entwicklung wurde das Prinzip der regenerativen Verstärkung angewandt (zum ersten Mal von Belanger et al. [Bela74] bei CO₂-Lasern), bei dem ein schwacher Startpuls aus einem modengekoppelten Laser, in dieser Arbeit auch „Seedlaser“ genannt, in einem externen Resonator mittels Vielfachdurchgang durch ein Lasermedium verstärkt und meist bei Erreichen der maximalen Pulsenergie aus dem Resonator herausreflektiert wird. Während zunächst regenerative Verstärker mit blitzlampengepumpten Verstärkerköpfen zur Generierung von Pikosekundenpulsen mit Pulsenergien im Millijoulebereich gebaut wurden [Sae90, Size88], wurden diese später durch laserdiodengepumpte Systeme verdrängt [Giff92, Selk94, Walk94]. Gründe dafür sind die größere Stabilität, Wartungsarmut und Pumpeffizienz von Laserdioden gegenüber Blitzlampen. Dabei werden die zunächst höheren Anschaffungskosten von Laserdioden durch ihre große Lebensdauer mehr als ausgeglichen.

Bei der Entwicklung unseres regenerativen Verstärkers konnten wir auf Veröffentlichungen über ein bereits bestehendes System von Walker et al. zurückgreifen [Walk94], welches Pikosekundenpulse mit Energien im Millijoulebereich und Wiederholraten im kHz-Bereich lieferte. Unser neu entwickeltes System liefert ebenfalls Pikosekundenpulse mit Pulsenergien im Millijoulebereich, wobei wir aus technischen Gründen eine Pulswiederholrate von 500 Hz einhalten.

Da die Pulsenergien aus dem regenerativen Verstärker für die nachfolgenden Prozesse nicht ausreichen, mußten wir eine Nachverstärkung der Pulse durchführen. Dazu führten wir den Umbau eines kommerziellen gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers zu einem Linearverstärker durch. Dieser Linearverstärker besteht unter anderem aus zwei blitzlampengepumpten Verstärkerköpfen, die eine feste Pulswiederholrate von 500 Hz besitzen und somit die Pulswiederholrate des Lasersystems vorgeben.

Die Laserpulse aus dem Linearverstärker sind der Ausgangspunkt zur Erzeugung der durchstimmbaren Strahlung mittels nichtlinear-optischer Prozesse in parametrischen Kristallen. Bei der Entwicklung unseres Systems konnten wir teilweise auf Komponenten des Vorgängersystems zurückgreifen, das 1993 von Krause et al. [Krau93a, Krau93b] entwickelt wurde und eine Pulswiederholrate von nur 10 Hz besaß. Unser Aufbau zur Erzeugung durchstimmbarer Strahlung besteht grob aus zwei Teilen, die im folgenden beschrieben werden:

- a) Der parametrische Erzeuger/Verstärker besteht unter anderem aus zwei β -Bariumborat-Kristallen (BBO) und einem Reflexionsbeugungsgitter. Während in den BBO-Kristallen der eigentliche parametrische Prozeß stattfindet, dient das Reflexionsbeugungsgitter zur Reduktion der Bandbreite der erzeugten Strahlung. Gepumpt wird dieser Erzeuger/Verstärker mit der frequenzverdoppelten Strahlung (532 nm) eines Teils der Strahlung aus dem Linearverstärker. Durch Einstellung der Phasenanpassung der BBO-Kristalle und des Reflexionswinkels des Beugungsgitters erhält man einen Durchstimmbereich von etwa 1.2 – 2.1 μm .
- b) Der parametrische Verstärker aus zwei Silberthiogallat-Kristallen (AgGaS_2) erweitert durch Differenzfrequenzerzeugung (DFG) zwischen der eingestrahlten parametrischen Strahlung und dem anderen Teil der Strahlung aus dem Linearverstärker den zugänglichen Spektralbereich bis in das mittlere Infrarot, so daß wir einen Durchstimmbereich von etwa 1.2 – 8.3 μm erhalten. Dabei werden Pulsenergien bis 0.16 mJ erreicht, was bei einer Pulswiederholrate von 500 Hz einer mittleren Leistung von 80 mW entspricht.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Leistungsfähigkeit des entwickelten Systems anhand der SFG-Spektroskopie an Grenzflächen demonstriert. Untersucht wird dabei die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf einer einkristallinen Platinprobe mit definierter (111)-Oberfläche, was im folgenden kurz als Pt(111) bezeichnet wird. Obwohl es sich hierbei um ein sehr gut untersuchtes System handelt, gibt es noch zahlreiche offene Fragen, die mit dem neuen 500 Hz-System geklärt werden können. Bei dieser Untersuchungsmethode, die auch als Sum-

menfrequenz-Schwingungsspektroskopie bezeichnet wird, werden zwei Laserstrahlen, ein frequenzfester im sichtbaren (ω_{vis}) und ein durchstimmbarer im infraroten Frequenzbereich (ω_{IR}), auf der Probe überlagert und das entstehende SFG-Signal mit der Frequenz $\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$ detektiert. Bei Übereinstimmung der Frequenz ω_{IR} mit einer Anregung der Grenzfläche kommt es zu einer resonanten Überhöhung des SFG-Signals, d.h. für die SFG-Spektroskopie muß der Durchstimmbereich des infraroten Strahls ω_{IR} den Spektralbereich der zu untersuchenden Anregungen abdecken. Durch die Wahl der zweiten Frequenz ω_{vis} im sichtbaren Spektralbereich kann das resultierende SFG-Signal in einen Spektralbereich gelegt werden, in dem es leistungsstarke Photomultiplier mit Einzelphotonenempfindlichkeit gibt.

Die SFG-Spektroskopie beruht auf einem nichtlinear-optischen Effekt zweiter Ordnung und hat bei der Untersuchung von Grenz- und Oberflächen den Vorteil, daß die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\underline{\chi}^{(2)}$ innerhalb inversionssymmetrischer Materialien wie Flüssigkeiten, vielen Metallen sowie Elementhalbleitern in Dipolnäherung verschwindet und somit das SFG-Signal hauptsächlich von der symmetriebrechenden Grenzfläche kommt [Zhu87, Hunt87, Du93]. Gegenüber der IR-Spektroskopie gibt es bei dieser Technik nicht die Notwendigkeit, mit einem Referenzspektrum ohne die zu messenden Molekülschwingungen zu einem Differenzspektrum zu gelangen.

Die Adsorption von CO auf Platinelektroden ist Bestandteil zahlreicher Veröffentlichungen seit der frühen Arbeit von Langmuir et al. gewesen [Lang22]. Ein Grund ist, daß bei der Oxidation organischer Verbindungen wie Methanol CO entsteht, welches auf der Platinoberfläche adsorbiert und die Katalysatorwirkung des Platins beeinträchtigen kann [Pere94a, Mora95]. Zum Verständnis der bei der CO-Adsorption auf der Platinoberfläche ablaufenden Prozesse sind Modellexperimente an einkristallinen Proben hilfreich, da hierbei die Adsorption unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen untersucht werden kann.

Bei unseren Experimenten wurde als Elektrolyt eine 0.5 molare Schwefelsäure (H_2SO_4) verwendet, die durch Einleitung von CO-Gas mit CO gesättigt werden konnte. Die Potentialkontrolle wurde durch eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) als Referenzelektrode gewährleistet. Die Aufnahmen der SFG-Messungen erfolgten stets unter Dünnschichtbedingungen, d.h. während Aufnahme der SFG-Spektren existierte eine dünne Elektrolytschicht von schätzungsweise $1.5 \mu m$ zwischen Platinprobe und CaF_2 -Prisma. Zur Untersuchung der bei der CO-Adsorption ablaufenden Prozesse haben wir die CO-Adsorption unter verschiedenen Bedingungen, wie Adsorption bei verschiedenen elektrochemischen Potentialen oder Potentialsprung nach der Adsorption, betrieben.

2 Aufbau eines laserdiodengepumpten regenerativen Nd:YAG-Verstärkers

2.1 Aufbau und Funktion des regenerativen Verstärkers

Bei der regenerativen Verstärkung [Bela74] wird ein relativ schwacher Startpuls in einen Laserresonator eingekoppelt, erfährt zunächst bei jedem Durchgang durch das Lasermedium eine Verstärkung und wird (normalerweise) bei Eintreten einer Sättigung der Verstärkung wieder aus dem Resonator herausreflektiert. Die Pionierarbeiten zur Entwicklung dieses Lasertyps von Lowdermilk und Murray [Lowd80, Murr80] legten dabei die Grundlage zur Entwicklung von regenerativen Verstärkern, die Infrarotpulse mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich und Pulsenergien im Millijoulebereich lieferten. Zunächst mit Blitzlampen gepumpt, wurde später auf laserdiodengepumpte Verstärkerköpfe gewechselt (z.B. [Giff92, Selk94, Walk94]). Den Mechanismus der regenerativen Verstärkung wollen wir am Beispiel unseres Aufbaus diskutieren, den wir in Abbildung 2.1 wiedergegeben haben.

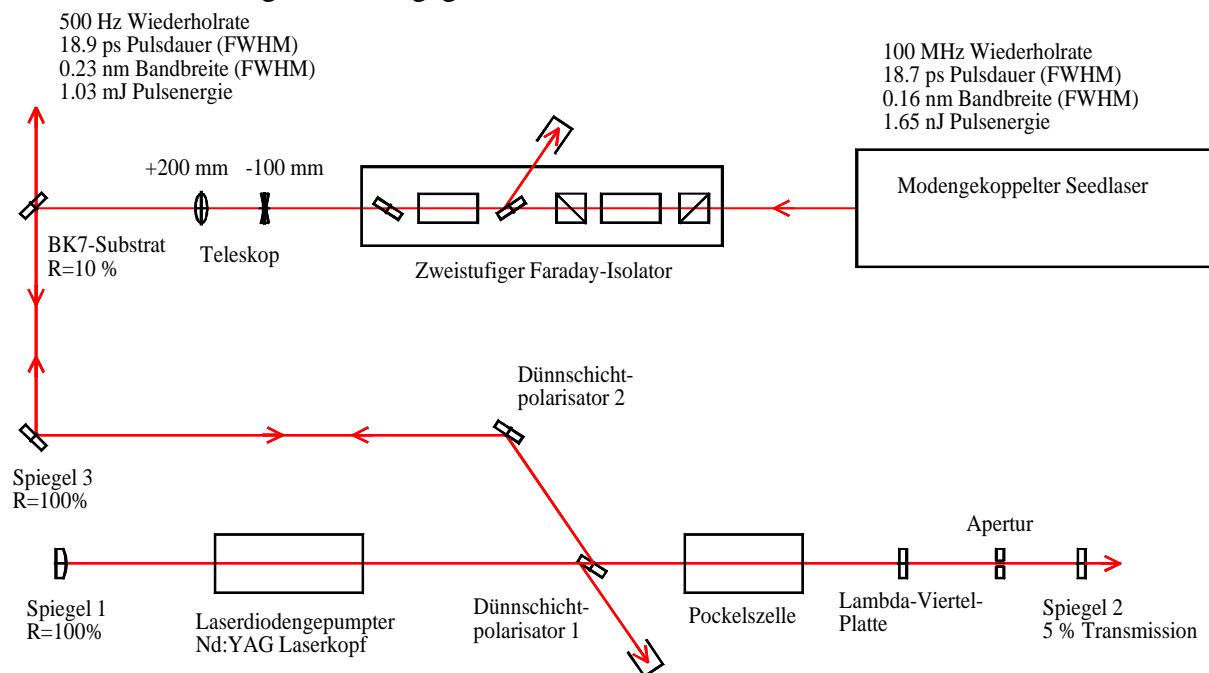


Abbildung 2.1: Aufbau des regenerativen Verstärkers (Aufsicht) mit den gemessenen Werten für Pulsdauer, spektrale Bandbreite und Pulsenergie.

Oben rechts in der Abbildung 2.1 erkennt man den „Seedlaser“. Dieser laserdiodengepumpte, akustooptisch-modengekoppelte Nd:YAG-Laser der Firma Lightwave Electronics (Modell 131-1064-100) emittiert bei einer Wellenlänge von 1064 nm mit einer Wiederholrate von 100 MHz. Zunächst lieferte er eine Leistung von 220 mW, die allerdings im Laufe von 3 Jah-

ren, wahrscheinlich durch Alterung der Pumpdioden, auf 160 - 170 mW abgesunken ist. Die Pulsdauer ist vom Hersteller des Lasers zu < 25 ps spezifiziert, wobei wir zur Kontrolle Pulsdauer und Bandbreite der Strahlung nachgemessen haben (siehe Kapitel 2.4). Die Laserpulse verlassen den Laser so, daß sie sich horizontal zur Tischebene des Tisches bewegen, auf dem der Laser montiert ist. Dabei sind sie parallel zur Tischebene polarisiert (spezifiziertes Verhältnis 668:1).

Dem Seedlaser folgt ein zweistufiger Farady-Isolator (Modell FR 1060/5 TS ST / HP der Gsänger Optoelektronik GmbH) mit einer freien Apertur von 5 mm. Dieser transmittiert die Strahlung des Seedlasers (Einfügedämpfung < 1 dB) und blockt die aus dem Verstärkerresonator zurückreflektierte Strahlung (Extinktion > 60 dB). Die Eintrittsstufe für die relativ schwachen Seedpulse besteht aus zwei dielektrischen Strahlteilerwürfeln und einem polarisationsdrehendem TGG-Kristall (Terbium-Gallium-Granat) mit Permanent-Magnet. Da die zurückreflektierten Pulse aus dem Verstärkerresonator wesentlich stärker sind als die Seedpulse, sind in der zweiten Stufe die beiden Strahlteilerwürfel durch zwei Brewsterwinkel-Polarisatoren für große Intensitäten ersetzt. Jede Teilstufe des Farady-Isolators dreht die Polarisation des Laserstrahls um 45° , d.h. die Polarisation wird insgesamt um 90° gedreht und der transmittierte Strahl ist damit *senkrecht* zur Tischebene polarisiert.

Um die Verluste der in den Resonator eingekoppelten Pulse möglichst klein zu halten, folgt dem Faraday-Isolator ein Linsenteleskop, welches Durchmesser und Divergenz der Seedstrahlung der TEM₀₀-Mode des regenerativen Verstärkers anpaßt. Die Eigenschaften der TEM₀₀-Mode im Resonator bezüglich Strahldurchmesser und Divergenz wird in Kapitel 2.2 bei der Berechnung des Verstärkerresonators näher erläutert werden.

Faraday-Isolator und Teleskop folgt eine unbeschichtete BK7-Platte, die zur Einkopplung der Seedpulse in den reg. Verstärker bzw. zur Auskopplung der verstärkten Pulse aus dem reg. Verstärker dient. Sie reflektiert bei unserer Konfiguration ungefähr 10 % der einfallenden Strahlung. Der reflektierte Anteil wird mittels eines hochreflektierenden Spiegels und zweier Dünnschichtpolarisatoren (unter dem Brewsterwinkel von 56°) in den Verstärkerresonator eingekoppelt. Die besteht aus zwei Laserspiegeln, dem laserdiodengepumpten Laserkopf, einem Dünnschichtpolarisator, einer Pockelszelle, einer $\lambda/4$ -Platte und einer Apertur (Durchmesser = 1.3 mm). Im folgenden Abschnitt wollen wir die Komponenten des Resonators einzeln diskutieren.

- **Der Laserkopf**

Der wassergekühlte Laserkopf wurde am Fraunhofer Institut für Lasertechnik in Aachen entwickelt und gebaut. Er besteht aus einem Nd:YAG-Kristall, der transversal von 16 Laserdioden gepumpt wird, die ihre Leistung bei Wellenlängen von 802.91 bis 804.22 nm einstrahlen. Damit liegt die Emissionswellenlänge der Pumpdioden auf dem ${}^4F_{5/2}$ -Absorptionsband der Nd-Atome im YAG-Wirtsgitter, wodurch die Pumpenergie wesentlich effektiver als bei Pumpen mit Blitzlampen absorbiert wird. Die emittierte Wellenlänge der Pumplaserdioden reagiert sehr empfindlich auf Änderungen der Kühlmitteltemperatur (0.2 - 0.3 nm/K), so daß eine möglichst stabile Kühlmitteltemperatur für einen stabilen Laserbetrieb unverzichtbar ist. In unserem System wurde bei einer Kühlwassertemperatur von 13.6° C eine Stabilität von $\pm 0.1^\circ$ C realisiert. Als Stromquelle dient ein Netzteil, welches einen kontinuierlichen und einen gepulsten Betrieb der Laserdioden erlaubt. Das gepulste Pumpen des Laserstabes bringt zwei Vorteile gegenüber einem kontinuierlichen Betrieb:

- a) durch Variation von Stärke und Pulsdauer des Diodenstroms ist es möglich, die thermisch induzierte Linsenwirkung des Laserstabes (kurz: thermische Linse) zu variieren,
- b) durch den gepulsten Betrieb wird die Belastung des Laserstabes und der Pumplaserdioden reduziert.

Bei der Berechnung des Resonators in Kapitel 2.2 wird auf die thermische Linse des Laserstabes näher eingegangen werden. Der Nd:YAG-Kristall ist 60 mm lang, hat eine zylindrische Form mit einem Stabdurchmesser von 3 mm und ist zu ca. 1% mit Nd-Atomen dotiert. Die Pumpdioden werden bei 500 Hz mit einer Pulsdauer von 1.75 ms und einem Strom von 23.4 A betrieben. Die resultierende Pumpleistung der Laserdioden ist in unserem Fall aus meßtechnischen Gründen nicht zugänglich. Dem Datenblatt des Laserkopfes können wir jedoch entnehmen, daß die Laserdioden während des Einbrennvorgangs bei einem Strom von 40 A und einer Temperatur von 20° C eine Pumpleistung von insgesamt ca. 646 W bei einer Wellenlänge von ca. 804 nm abstrahlten.

- **Die Pockelszelle**

Die Pockelszelle, deren Wirkung auf den Pockelseffekt zurückzuführen ist, wirkt als schaltbare $\lambda/4$ -Platte. Damit ist die Eigenschaft bestimmter Kristalle gemeint, bei Anlegen eines elektrischen Feldes doppelbrechend zu werden (siehe z.B.[Born83, Koec88, Yari89]). Es gibt zwei Arten von Pockelszellen: eine, bei der das elektrische Feld parallel zur Strahlrichtung angelegt wird (longitudinaler Pockelseffekt), und eine, bei der das Feld senkrecht zur Strahlrichtung

angelegt wird (transversaler Pockelseffekt) [Kami66, Hu67]. In der verwendeten Pockelszelle wird der transversale Pockelseffekt ausgenutzt, der Laserstrahl propagiert dabei parallel zur optischen Kristallachse und die Größe der erzeugten Doppelbrechung ist proportional zur angelegten Spannung.

Die Pockelszelle in unserem Resonator stammt von der Quantum Technology, Inc. (Modell QS-3-2) und enthält zwei BBO¹-Kristalle mit $3 \times 3 \text{ mm}^2$ Querschnittsfläche und jeweils 17 mm Länge. Die Zelle hat bei einer Wellenlänge von 1064 nm eine Transmission von 95 % und wird mit einer $\lambda/4$ -Spannung von 2.9 kV betrieben. Bei dieser Spannung wirkt die Zelle also als $\lambda/4$ -Platte und ändert die Polarisierung transmittierender Strahlung von linear auf zirkular und umgekehrt.

Die Pockelszelle ist direkt unterhalb eines Hochspannungstreibers (Modell HVP-590-D-QS-3-19H) installiert, der von einer Spannungsversorgung (Modell HVP-9003) mit der nötigen Betriebsspannung für die Elektronik des Treibers und einer Hochspannung versorgt wird. Durch die Installation des Spannungstreibers direkt an der Zelle können die Spannungszuleitungen zur Pockelszelle verkürzt, damit die Induktivitäten der Zuleitungen reduziert und die Schaltzeiten der Zelle verkleinert werden. Wenn beide Elektroden auf gleichem Potential liegen (2.9 kV gegen Masse), ist die Pockelszelle nicht aktiv, d.h. in dieser Phase liegt kein elektrisches Feld an den Kristallen an und die transmittierende Laserstrahlung erfährt keine Änderung der Polarisation. Die Schaltung der Zelle erfolgt mittels zweier Triggersignale (ab jetzt mit „Trigger1“ und „Trigger2“ bezeichnet), die von der Steuerelektronik der Pockelszelle zum Spannungstreiber gesendet werden. Mit Trigger1 wird das Potential einer Elektrode auf Null gesetzt und damit ein elektrisches Feld an den BBO-Kristallen in der Pockelszelle angelegt. In dieser Phase wirkt die Pockelszelle wie eine $\lambda/4$ -Platte. Durch Trigger2 wird das Potential der anderen Elektrode ebenfalls auf Null gesetzt, so daß beide Elektroden wieder auf gleichem Potential liegen und an den Kristallen der Pockelszelle kein elektrisches Feld mehr anliegt. In dieser Phase ändert die Pockelszelle nicht die Polarisierung der transmittierenden Strahlung. Vereinfacht kann man also sagen, daß mit Trigger1 das elektrische Feld an den Kristallen angelegt und mit Trigger2 wieder abgestellt wird. Die Schaltzeiten des Hochspannungstreibers sind zu 3.4 ns beim Einschalten bzw. zu 3.7 ns beim Abschalten der Hochspannung spezifiziert. Dabei beträgt die kleinstmögliche Zeit zwischen Ein- und Ausschalten der Spannung 9 ns und die größtmögliche Zeit 999 ns.

¹ BBO = β -Bariumborat, BaB_2O_4

- **Die Keramikapertur**

Die Keramikapertur (Durchmesser = 1.3 mm) dient zur Unterdrückung höherer Transversalmoden. Da sie zum Verständnis der Wirkungsweise des regenerativen Verstärkers nicht wichtig ist, soll sie erst in Kapitel 2.2 bei der Berechnung des Laserresonators näher besprochen werden.

- **Die Dünnschichtpolarisatoren**

Die unter dem Brewsterwinkel von 56° eingebauten Dünnschichtpolarisatoren sind hochreflektierend für Strahlung, die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist ($\hat{=}$ senkrecht zur Tischfläche polarisiert) und hochtransmittierend für Strahlung, die parallel zur Einfallsebene polarisiert ist ($\hat{=}$ parallel zur Tischfläche polarisiert).

- **Die $\lambda/4$ -Platte**

Die $\lambda/4$ -Platte ist so eingebaut, daß aus einfallendem linear polarisiertem Licht zirkular polarisiertes Licht wird und umgekehrt.

- **Die Laserspiegel**

Der linke Spiegel in Abbildung 2.1 (Spiegel 1) ist konvex (Krümmungsradius: -500 mm) und besitzt eine nominelle Reflektivität von 100%. Durch Wahl eines konvexen Spiegels konnte der Resonator kürzer gebaut werden, als dies bei Einbau eines Plan- oder Konkavspiegels der Fall gewesen wäre. Der rechte Spiegel in Abbildung 2.1 (Spiegel 2) ist ein Planspiegel und reflektiert 95% der einfallenden Strahlung. Die transmittierten 5% werden mit Hilfe eines 45° -Spiegels für 1064 nm auf einen Keramikstrahlblocker gelenkt, um die diffuse Streustrahlung mit einer Silizium-Photodiode zu registrieren. Dadurch haben wir die Möglichkeit, die zeitliche Entwicklung der Pulsverstärkung im regenerativen Verstärker zu verfolgen. Zusätzlich wird die Justage des Resonators durch diesen 5%-Auskoppelspiegel erheblich erleichtert, da man im gütegeschalteten Betrieb die transmittierte Leistung hinter dem 5%-Spiegel messen und die Laserleistung durch Justage der Resonatorbestandteile maximieren kann.

Im folgenden werden wir die Funktionsweise des regenerativen Verstärkers detailliert beschreiben, indem wir in verschiedene Phasen unterteilen.

a) Ausgeschaltete Pockelszelle:

Die vom Seedlaser kommenden Pulse sind nach Transmission des Faraday-Isolators senkrecht zur Tischfläche polarisiert und werden deshalb an beiden Dünnschichtpolarisatoren reflektiert. Die am Dünnschichtpolarisator 1 in Richtung Spiegel 2 reflektierten Pulse transmittieren Pockelszelle und $\lambda/4$ -Platte. Beim ersten Durchgang durch die $\lambda/4$ -Platte ändert sich die Polarisation der Strahlung von linear auf zirkular, der Puls wird an Spiegel 2 reflektiert und ändert seine Polarisation beim erneuten Durchgang durch die $\lambda/4$ -Platte zu parallel zur Tischfläche. Aufgrund dieser Polarisation transmittiert der Puls nun den Dünnschichtpolarisator 1 und wird nach Durchgang durch den Laserkopf am Spiegel 2 reflektiert. Der Puls transmittiert nochmals durch Laserkopf und Dünnschichtpolarisator 1, ändert beim wiederholten Durchgang durch die $\lambda/4$ -Platte die Polarisation auf zirkular, wird an Spiegel 2 reflektiert und ist nach erneuter Transmission der $\lambda/4$ -Platte senkrecht zur Tischfläche polarisiert. Mit dieser Polarisation wird der Puls an Dünnschichtpolarisator 1 aus dem Resonator reflektiert, d.h. der Puls aus dem Seedlaser wird nur zweimal durch den Laserkopf verstärkt. Dadurch kann sich in dieser Betriebsphase eine hohe Besetzungsinversion ausbilden.

b) Eingeschaltete Pockelszelle:

In diesem Fall wirkt die Pockelszelle als $\lambda/4$ -Platte. Die Wirkung der eingebauten $\lambda/4$ -Platte wird dadurch bei *zweimaligen* Durchgang durch Pockelszelle *und* $\lambda/4$ -Platte kompensiert. Ein parallel zur Tischfläche polarisierter Laserpuls wird so lange im Resonator bleiben, wie die Pockelszellenspannung anliegt. Der im Resonator „gefangene,, Puls wird bei jedem Durchgang durch den Laserkopf eine Verstärkung erfahren, bis bei hohen Pulsenergien eine Sättigung der Verstärkung eintritt und der Puls wieder schwächer wird. In der Regel möchte man den Puls auskoppeln, wenn er maximale Pulsenergie besitzt.

c) Auskopplung des Pulses:

Um den Strahl mittels Dünnschichtpolarisator 1 aus dem Resonator zu reflektieren, muß die doppelbrechende Wirkung der Pockelszelle abgestellt werden. Dies muß passieren, während sich der Puls „links“ von der Pockelszelle befindet.

Wenn der Laserpuls die Pockelszelle in Richtung Spiegel 1 verlassen hat, wird die Pockelszelle geschaltet und das elektrische Feld in der Zelle abgestellt. Der *optische* Weg für den Laserpuls von der Pockelszelle zum Spiegel 2 und zurück beträgt 2×901 mm, was einer Propagationszeit von 6.0 ns entspricht. Diese Zeit ist deutlich größer als die Schaltzeit der Pockelszelle, d.h. diese Konfiguration ist ausreichend zur Ein- und Auskopplung der Laserpulse. Der vom Spiegel 1 reflektierte Puls wird ein letztes Mal durch den Laserkopf verstärkt, erfährt dann durch zweimaligen Durchgang durch die $\lambda/4$ -Platte eine Drehung der Polarisation von parallel auf senkrecht zur Tischebene und wird anschließend vom Dünnschichtpolarisator 1 aus dem Resonator reflektiert.

d) Wiederholung der Phasen a) bis c):

Durch die Wiederholung der Phasen a) bis c) nach Auskopplung des verstärkten Pulses, kann dann ein neuer Verstärkungszyklus durchlaufen werden.

Der aus dem Verstärkungsresonator reflektierte Puls gelangt auf den 10%-Reflektor (unbeschichtetes BK7-Substrat) und transmittiert diesen zum größten Teil. In Kapitel 2.2 werden wir die zeitliche Entwicklung des Seedpulses im Resonator und seine Auskopplung mit einer Photodiode beobachten und die Eigenschaften der emittierten Strahlung aus Seedlaser und regenerativem Verstärker bezüglich Pulsenergie, Pulsdauer und Bandbreite näher diskutieren.

2.2 Berechnung des Laserresonators

Wesentlicher Bestandteil eines regenerativen Verstärkers ist ein Laserresonator mit verstärkendem Lasermedium. In diesem Resonator wird ein schwacher Seedpuls eingekoppelt, der durch Vielfachdurchgang durch das Lasermedium eine große Verstärkung erfährt. Eine wesentliche Aufgabe bei der Entwicklung eines regenerativen Verstärkers ist also die Entwicklung eines stabilen Laserresonators. Zur Berechnung des Feldverlaufes in einem Resonator kann man von der Wellengleichung ausgehen:

$$(\nabla^2 + k^2)\vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \tag{2.1}$$

Zur Lösung von Gleichung (2.1) setzt man $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(x, y, z)e^{-i\omega t}$ an. Im Näherungsfall der schwach veränderlichen Amplitude läßt sich $\vec{E}(x, y, z)$ durch einen in z-Richtung propagierenden, gaußförmigen Strahl darstellen (z.B. bei [Yari89, Milo88]):

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left\{-i[kz - \eta(z)] - i \frac{kr^2}{2q(z)}\right\} \\ &= E_0 \frac{w_0}{w} \exp\left\{-i[kz - \eta(z)] - r^2 \left[\frac{1}{w^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right]\right\} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Hierbei ist der sogenannte komplexe Strahlparameter $q(z)$ durch folgende Beziehung definiert:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi w^2(z)} \quad (2.3)$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} w^2(z) &= w_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2 n} \right)^2 \right] = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \\ R(z) &= z \left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2 n}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \\ \eta(z) &= \tan^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2 n} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \\ z_0 &\equiv \frac{\pi w_0^2 n}{\lambda} \\ \theta &= \frac{\lambda}{\pi w_0 n} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Größe $R(z)$ in Gleichung (2.3) ist der Krümmungsradius der im großen Abstand von der Strahltaille sphärischen Kugelwelle. $w(z)$ ist der Strahlradius, der dadurch definiert ist, daß im Abstand w von der Strahlachse das elektrische Feld auf den 1/e-ten Teil des Wertes auf der Achse abgefallen ist. Dabei ist der kleinste Strahlradius w_0 am Ort der Strahltaille bei $z = 0$ gegeben. $\eta(z)$ ist die Phase der Welle und θ der Divergenzwinkel des Strahls. Im Abstand z_0 von der Strahltaille ist der Strahlradius um den Faktor $\sqrt{2}$ angestiegen. In Abbildung 2.2 ist die Propagation eines Gaußstrahls dargestellt.

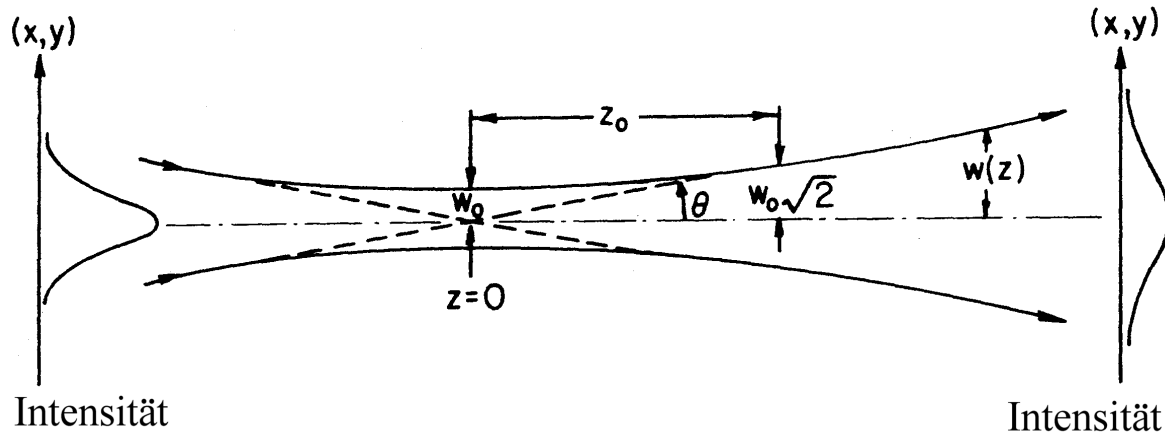


Abbildung 2.2: Variation des Strahlradius eines Gaußstrahls bei der Propagation entlang der z-Achse [Milo88].

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß es auch Moden höherer Ordnung gibt, die ebenfalls Lösungen der Wellengleichung (2.1) sind und die durch hermitesche Polynome dargestellt werden können:

$$E_{l,m}(x, y, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} H_l \left[\sqrt{2} \frac{x}{w(z)} \right] H_m \left[\sqrt{2} \frac{y}{w(z)} \right] \times \exp \left[-ik \frac{x^2 + y^2}{2q(z)} - ikz + i(m+n+l)\eta \right] \quad (2.5)$$

H_l ist ein hermitesches Polynom l -ter Ordnung und $w(z)$, $R(z)$, $q(z)$ und $\eta(z)$ sind in den Gleichungen (2.4) definiert. Die Intensitätsverteilung aller Moden ist proportional zum Betragsquadrat der Feldstärke. Der komplexe Strahlparameter (2.3) wird beim Durchgang durch optische Elemente ähnlich transformiert wie Strahlen in der Strahlenoptik, weshalb man auch die Strahltransfermatrizen aus der Strahlenoptik verwenden kann. Wenn ein Gaußstrahl mit einem Strahlparameter q_1 startet, so ist der transformierte Parameter q_2 nach einem optischen Element mit der Strahltransfermatrix $[A_1, B_1, C_1, D_1]$:

$$q_2 = \frac{A_1 q_1 + B_1}{C_1 q_1 + D_1} \quad (2.6)$$

Nach einem weiteren Element mit der Strahltransfermatrix $[A_2, B_2, C_2, D_2]$ folgt:

$$q_3 = \frac{A_2 q_2 + B_2}{C_2 q_2 + D_2} \quad (2.7)$$

Kombiniert man (2.6) und (2.7), folgt:

$$q_3 = \frac{A_3 q_1 + B_3}{C_3 q_1 + D_3}, \quad (2.8)$$

mit $[A_3, B_3, C_3, D_3] = [A_2, B_2, C_2, D_2] \times [A_1, B_1, C_1, D_1]$.

Diese Matrizenrechnung läßt sich mit beliebig vielen Elementen fortführen und der komplexe Strahlparameter mit der resultierenden Strahltransfermatrix berechnen. Dieser Formalismus

wird auch zur Stabilitätsberechnung von Laserresonatoren benutzt. Dabei muß zunächst geklärt werden, wann ein Laserresonator als stabil zu bezeichnen ist. Wir bezeichnen einen Laserresonator als stabil, wenn es einen Strahl gibt, der sich nach einem kompletten Umlauf durch den Resonator selbst reproduziert. Der komplexe Strahlparameter q muß nach einem kompletten Umlauf durch den Laserresonator am Ort z_1 (willkürliche Referenzebene im Resonator) den gleichen Wert wie zu Beginn haben. Mathematisch formuliert lautet diese Forderung:

$$q = \frac{Aq + B}{Cq + D} \quad (2.9)$$

Die Koeffizienten A, B, C und D sind dabei die Elemente der Strahltransfermatrix, die bei einem kompletten Umlauf durch den Resonator entsteht. Durch Auflösung nach $1/q$ erhält man:

$$\frac{1}{q^{(\pm)}} = \frac{(D - A) \pm \sqrt{(D - A)^2 + 4BC}}{2B} \quad (2.10)$$

Für alle Strahltransfermatrizen gilt (siehe Anhang, Kapitel 6.2):

$$AD - BC = 1 \quad (2.11)$$

Damit folgt aus (2.10):

$$\frac{1}{q^{(\pm)}} = \frac{D - A}{2B} \pm i \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{D + A}{2}\right)^2}}{B} \quad (2.12)$$

Wenn wir (2.10) mit (2.3) vergleichen und verlangen, daß der Strahlradius w eine reelle, endliche Größe ist, so kann man einen Stabilitätsparameter $m = (D + A)/2$ definieren und für diesen fordern: $-1 \leq m \leq +1$.

Diese Beziehung ist eine allgemeine Bedingung für einen stabilen Resonator. Krümmungsradius und Strahlradius einer gaußförmigen Grundmode können damit an jeder beliebigen Referenzebene im Resonator durch folgende Beziehungen berechnet werden mit:

$$R = \frac{2B}{D - A}$$

$$w = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{1/2} \frac{|B|^{1/2}}{\left[1 - \left(\frac{D + A}{2}\right)^2\right]^{1/4}} \quad (2.13)$$

In Abbildung 2.3 haben wir den zu berechnenden Resonator mit den gegebenen Abständen und Maßen abgebildet.

2 Aufbau eines laserdiodengepumpten regenerativen Nd:YAG-Verstärkers
 2.2 Berechnung des Laserresonators

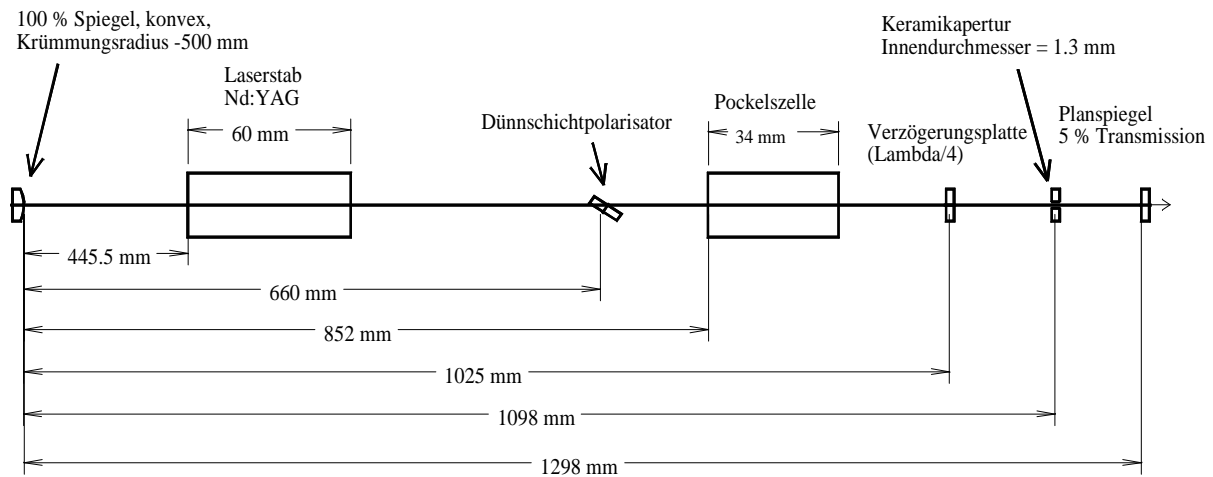


Abbildung 2.3: Aufbau des Resonators mit Laserstab, Dünnschichtpolarisator (unter dem Brewsterwinkel von 56°), Pockelszelle und $\lambda/4$ -Platte im Strahlengang.

Die Strahltransfermatrizen der eingebauten Elemente zur Berechnung des Resonators haben wir der Abbildung 6.3 im Anhang entnommen. Dabei wollen wir kurz die Strahltransfermatrix des Nd:YAG-Laserstabs diskutieren, die *nicht* einfach durch eine Transfermatrix für den Durchgang durch ein Dielektrikum beschrieben werden kann. Der Grund dafür ist die Aufheizung des Kristalls durch das starke optische Pumpen, die durch Spülung der Stabmantelflächen mit (deionisiertem) Wasser begrenzt werden muß. Man kann zeigen, daß sich in einem unendlich langen Zylinder eine parabolische Temperaturverteilung folgender Form einstellt [Cars48]:

$$T(r) = T(r_0) + \left(\frac{Q}{4K}\right)(r_0^2 - r^2) \quad (2.14)$$

- mit $T(r_0)$: Temperatur an der Oberfläche eines zylindrischen, unendlich langen Körpers
 K : Wärmeleitfähigkeit des Materials
 r_0 : Radius des Zylinders
 r : Abstand von der Rotationsachse des Zylinders
 Q : Wärmeerzeugungsrate im Körper

Die radial variierende Temperaturverteilung erzeugt eine Abhängigkeit des Brechungsindex vom Abstand zur Laserstabachse:

$$n(r) = n_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{n_2}{n_0} r^2\right) \quad (2.15)$$

Dabei beschreibt n_0 den Brechungsindex im Zentrum des Stabes und n_2/n_0 die Stärke der Wärmebelastung. Die Strahltransfermatrix für den gepumpten Laserstab entspricht also einem Medium mit quadratisch variierendem Brechungsindex und kann ebenfalls Abbildung 6.3 im Anhang entnommen werden. Ein dielektrisches Medium mit einer Variation des Brechungsindex

dexes wie in Gleichung (2.15) wirkt für transmittierende Strahlung wie eine Sammellinse, und die Brennweite eines Laserstabes der Länge d kann abgeschätzt werden zu [Koge65]:

$$f \cong \frac{1}{n_2 d} \quad (2.16)$$

Die Brennweite f wird dabei beginnend von der Austrittsfläche des Stabes gerechnet. Diese Formel ist eine gute Näherung für den Fall, daß die Brennweite sehr viel länger als die Stablänge ist ($f \gg d$). Kombiniert man diese genäherte Brennweite mit der Strahltransfermatrix für ein Dielektrikum mit quadratisch variierendem Brechungsindex, erhält man folgende Strahltransfermatrix für den Durchgang durch einen Laserkristall mit der thermisch induzierten Brennweite f :

$$\begin{bmatrix} \cos\left(d\sqrt{\frac{1}{n_0 f d}}\right) & \sqrt{\frac{df}{n_0}} \sin\left(d\sqrt{\frac{1}{n_0 f d}}\right) \\ -\sqrt{\frac{n_0}{fd}} \sin\left(d\sqrt{\frac{1}{n_0 f d}}\right) & \cos\left(d\sqrt{\frac{1}{n_0 f d}}\right) \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Diese Strahltransfermatrix haben wir für unsere Resonatorberechnungen benutzt, mit $d = 60$ mm und $n_0 = 1.82$ (Brechungsindex von Nd:YAG bei 1064 nm). Messungen mit einem parallelen Helium-Neon-Laserstrahl, der durch den Nd:YAG-Laserstab geführt wurde, haben ergeben, daß die Brennweite der thermischen Linse im passiven Betrieb des kontinuierlich gepumpten Laserkristalls, d.h. ohne Laserverstärkung, zwischen 374 mm (21 A Diodenstrom) und 242 mm (25 A Diodenstrom) liegt (Abbildung 2.4).

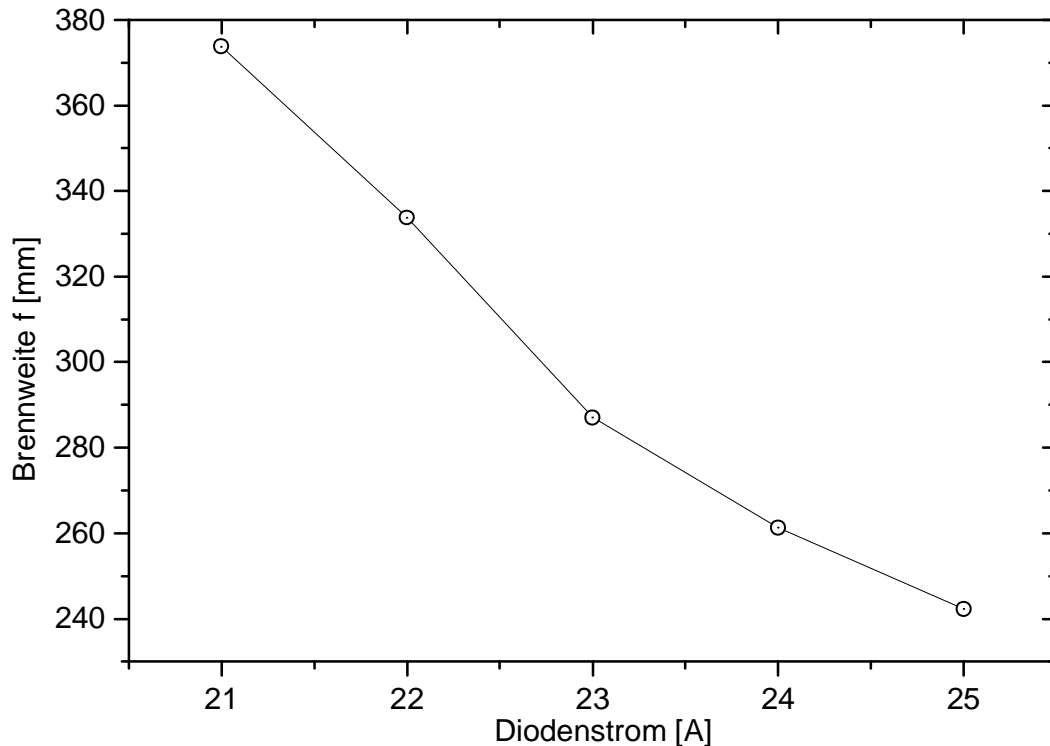


Abbildung 2.4: Brennweite f des Nd:YAG-Laserstabes in Abhängigkeit vom Strom der Pumplaserdioden im passiven Betrieb, d.h. eine Lasertätigkeit wurde durch ein Hindernis im Resonator unterdrückt. Bei dieser Messung wurden die Pumplaserdioden kontinuierlich betrieben.

In der aktuellen Konfiguration werden die Laserdioden im gepulsten Betrieb (1.75 ms Pulsdauer, 500 Hz Wiederholrate) bei 23.4 A Diodenstrom betrieben. Das gepulste Pumpen der Laserdioden bewirkt (bei gleichem Diodenstrom) im Mittel eine *kleinere* thermische Belastung des Laserstabs und damit eine *größere* Brennweite der thermischen Linse. Zur Bestimmung der thermischen Linse im regenerativen Laserbetrieb haben wir den Strahlradius der transmittierten Strahlung in verschiedenen Abständen hinter Spiegel2 gemessen und damit den Strahlradius am Ort dieses Spiegels zu 0.36 mm bestimmt. Bei der Resonatorberechnung wurde die Brennweite f der thermischen Linse so angepaßt, daß der gemessene mit dem berechneten Strahlradius am Spiegel2, wo die Strahltaille liegt, übereinstimmte. Das Ergebnis dieser Resonatorberechnung ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben. Die Resonatorberechnungen wurden mit Maple[®], einem Programm zum analytisch mathematischen Rechnen, durchgeführt. Dazu konnten wir auf ein Maple-Script aus der Diplomarbeit von Burkhard Groh² zurückgreifen, daß er uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat und das wir als Grundlage für unsere Berechnung nutzen konnten. Bei der Resonatorberechnung ergab sich für den Laserstab eine Brennweite der thermischen Linse von $f = 337$ mm und ein Stabilitätsparameter von $m = -0.33$.

² Zur Zeit: Deutsches Krebsforschungszentrum, Im Neuenheimer Feld 280, D-69120 Heidelberg

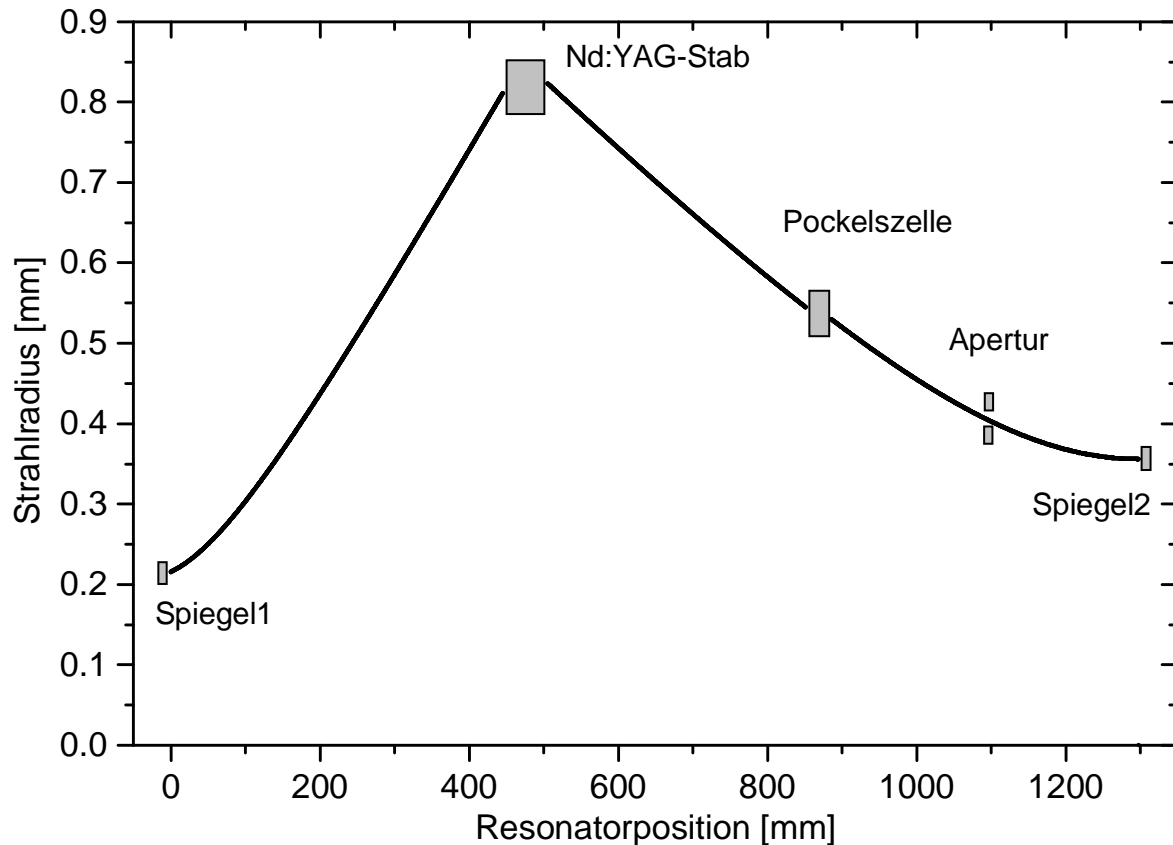


Abbildung 2.5: Strahlradius im Resonator des reg. Verstärkers bei einer thermischen Linse von 337 mm und den in Abbildung 2.3 gegebenen Maßen.

Radien an einigen wichtigen Positionen:

- Spiegel1 0.22 mm
- Spiegel2 0.36 mm
- linke Laserstabfläche 0.81 mm
- rechte Laserstabfläche 0.82 mm
- Pockelszelle (links) 0.54 mm
- Pockelszelle (rechts) 0.52 mm
- Apertur 0.40 mm

Der Strahldurchmesser am Laserstab ist mit etwa 1.63 mm deutlich kleiner als der Stabdurchmesser (3 mm). Eine bessere Ausleuchtung des Laserstabes würde theoretisch eine höhere Pulsenergie erwarten lassen. Erreicht werden könnte dies durch eine kleinere Brennweite der thermischen Linse, z.B. durch längere Pumpdauern bei konstantem oder höherem Diodenstrom. In der Praxis zeigte sich allerdings, daß die verwendeten Parameter ein Optimum an Pulsenergie und Qualität des Strahlprofils brachten. Der Strahldurchmesser der Grundmode an der Pockelszelle ist mit etwa 1.06 mm günstig, da die freie Apertur der Pockelszelle $3 \times 3 \text{ mm}^2$ beträgt und deshalb der Strahl dort praktisch keine Beugungsverluste erfährt. Die Keramikapertur mit einem Durchmesser von 1.3 mm wurde im Resonator so positioniert, daß nur die Grundmode verstärkt wird. Der Strahldurchmesser beträgt an dieser Position 0.8 mm.

2.3 Strahlverlauf der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Pulse

2.3.1 Verstärkung in einem Linearverstärker

Die aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Pulse haben für die folgenden nichtlinearen Prozesse eine zu geringe Pulsenergie und werden deshalb in einem Linearverstärker aus zwei blitzlampengepumpten Nd:YAG-Verstärkerköpfen in einfachem Durchgang nachverstärkt. Dieser Linearverstärker entstand durch Umbau eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers (Modell Mach500 der Continuum GmbH), bei dem unter anderem die Resonatorspiegel und die Pockelszelle entfernt wurden. Den Aufbau des Linearverstärkers haben wir in Abbildung 2.6 wiedergegeben. Da der Mach500-Laser keine Möglichkeit zur externen Triggerung der Blitzlampen bot, mußte in der Elektronikwerkstatt des Institutes eine Elektronik zur Synchronisation von Seedlaser, Pockelszelle des regenerativen Verstärkers, Netzteil der Pumpdiode und Mach500-Blitzlampen entwickelt werden. Die Wirkungsweise dieser Elektronik wird im Anhang (Kapitel 6.1) diskutiert.

2 Aufbau eines laserdiodengepumpten regenerativen Nd:YAG-Verstärkers
 2.3 Strahlverlauf der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Pulse
 2.3.1 Verstärkung in einem Linearverstärker

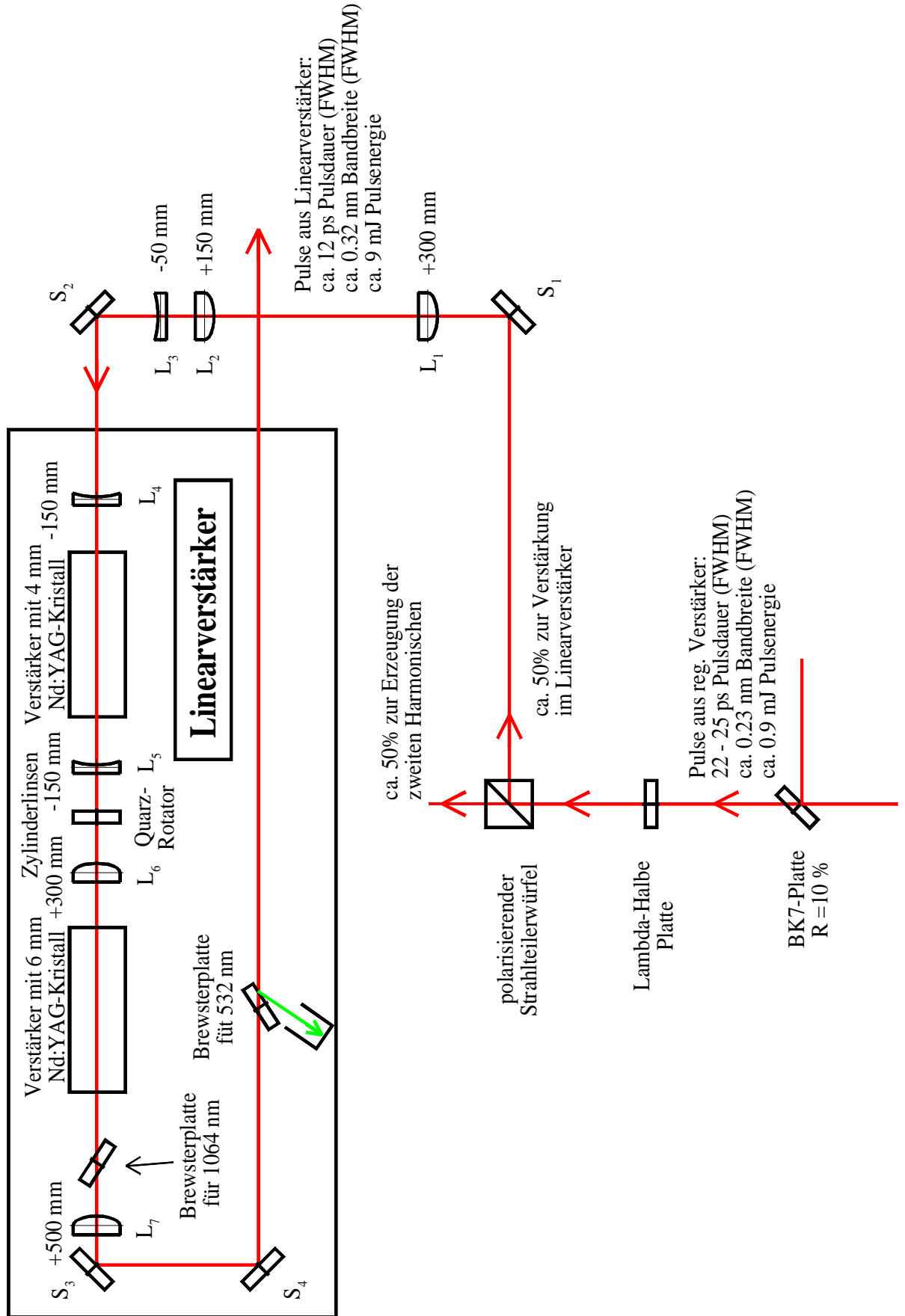


Abbildung 2.6: Aufbau zur Nachverstärkung der Pulse aus dem regenerativen Verstärker mittels einfachem Durchgang durch einen blitzlampengepumpten Nd:YAG-Verstärker.

Der durch die BK7-Platte transmittierte Puls aus dem regenerativen Verstärker ist zunächst senkrecht zur Tischebene polarisiert. Mit einer $\lambda/2$ -Platte kann die Polarisation der Strahlung verändert und somit die Transmission durch den bzw. die Reflexion an dem folgenden polarisierenden Strahlteilerwürfel eingestellt werden. Dieser Strahlteilerwürfel transmittiert parallel zur Tischebene und reflektiert senkrecht zur Tischebene polarisiertes Licht ($T_p/T_s > 200$). Im aktuellen Aufbau wird etwa 50% der Pulsenergie am Strahlteiler reflektiert und etwa 50% transmittiert. Der transmittierte Anteil dient zur Erzeugung von Strahlung der doppelten Frequenz (SHG), was in Kapitel 2.3.2 näher beschrieben wird.

Der vom Strahlteilerwürfel reflektierte Anteil wird im Linearverstärker weiter verstärkt, wozu der Strahldurchmesser mittels eines Zoomteleskops (Linsen L_1 , L_2 und L_3 : +300 mm, +150 mm und -50 mm) vergrößert werden muß. Aufgrund des starken optischen Pumpens der Laserstäbe entwickeln diese eine hohe thermische Linsenwirkung, wie sie bereits beim Nd:YAG-Stab des Laserkopfes im regenerativen Verstärker diskutiert wurde. Um Beschädigung von Optiken und Laserstäben zu vermeiden, wird der Strahl vor dem ersten Verstärkerkopf mit einer -150 mm Zerstreuungslinse (Linse L_4) divergenter gemacht.

In beiden Verstärkerköpfen sind 133.5 mm lange und zu 0.7% dotierte Nd:YAG-Kristalle eingebaut. Der Kristall im ersten Verstärkerkopf hat einen Durchmesser von 4 mm und der zweite von 6 mm. Beide Kristalle haben konkav gekrümmte Eintritts- und Austrittsflächen zur zusätzlichen Kompensation der thermischen Linse (Krümmungsradien: -500 mm beim 4 mm Stab und -300 mm beim 6 mm Stab). Zwischen den Laserköpfen befindet sich ein Zylinderlinsenteleskop (Linsen L_5 und L_6 , beide mit Linsenwirkung in horizontaler Richtung) zur weiteren Vergrößerung von Strahldurchmesser und -divergenz, sowie zur Kompensation der durch inhomogenes Pumpen der Nd:YAG-Kristalle astigmatistischen Linsenwirkung.

Zusätzlich entsteht durch das starke Pumpen der Nd:YAG-Kristalle in beiden Verstärkerköpfen eine thermisch induzierte Doppelbrechung, die zu einer Polarisationsänderung der ursprünglich linear polarisierten Strahlung führt. Zwischen den beiden Verstärkerköpfen befindet sich daher ein Quarz-Rotator, der die Polarisation der Strahlung so dreht, daß die thermisch induzierte Doppelbrechung des ersten Verstärkerstabes durch die doppelbrechende Wirkung des zweiten Verstärkerstabes weitgehend kompensiert wird. Nach Transmission durch den zweiten Verstärkerkopf ist die Strahlung wieder überwiegend linear polarisiert. Die verbleibende, unerwünschte Polarisationskomponente senkrecht zur Tischfläche wird mit einem Brewsterwinkelpolarisator aus dem Strahlengang herausreflektiert.

Eine folgende Sammellinse (L_7 : +500 mm) bündelt den nun divergenten Strahl, bevor dieser mit zwei 45°-Spiegeln (S_3 und S_4) zum Ausgang des Linearverstärkers geführt wird. Dabei transmittiert der verstärkte Puls einen für 532 nm beschichteten Brewsterwinkelpolarisator. Dieser Polarisator verhindert die Rückreflektion von Strahlung bei 532 nm, die nach dem Linearverstärker durch Frequenzverdopplung erzeugt wird (Kapitel 3.2), und die eine Beschädigung der Optiken und Stäbe des Linearverstärkers bewirken könnte.

Die durch den Linearverstärker erzielbare Verstärkung ist aufgrund von Sättigungseffekten abhängig von der eingestrahnten Leistung und dem Zustand der Blitzlampen, d.h. bei neu eingewechselten Blitzlampen ist die Verstärkung zunächst größer und läßt im Laufe der Zeit nach. Zudem vergrößert sich infolge der Alterung der Blitzlampen die Divergenz des Strahls. Da eine Nachregulierung der Pumpenergie für den Linearverstärker nicht vorgesehen ist, sind 220–300 Betriebsstunden pro Lampenpaar ohne Nachfokussierung des Strahlengangs möglich. Während der Aufbau- und Testphase erzielten wir unmittelbar nach einem Blitzlampentausch in beiden Verstärkerköpfen bei einer Einstrahlleistung von 96 mW eine Verstärkung von 34.5 (3.31 W Leistung), bei einer Einstrahlung von 276 mW lediglich eine Verstärkung von 25.3 (6.99 W Leistung). Die weiteren Eigenschaften der Laserstrahlung vor und nach der Verstärkung werden in Kapitel 2.4 diskutiert werden.

2.3.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen mit den Pulsen aus dem regenerativen Verstärker

Der durch den Strahlteilerwürfel hinter dem regenerativen Verstärker transmittierte Anteil dient zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (siehe Abbildung 2.7). Diese hat eine Wellenlänge von 532 nm und wird zur Summenfrequenzerzeugung an den zu untersuchenden Proben benötigt. Dazu wird der transmittierte Anteil über Spiegel S_1 (45° -Spiegel für 1064 nm) in einen Lithiumborat-Kristall (LBO, Li_3BO_5) eingestrahlt. Dieser ist 6.5 mm lang, hat eine Apertur von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ und ist geschnitten für Typ I Phasenanpassung für den Prozeß 1064 nm \rightarrow 532 nm ($\phi = 12^\circ$ und $\theta = 90^\circ$). Der Kristall befindet sich zwischen zwei Sammellinsen mit einer Brennweite von jeweils +300 mm, wobei zur Verminderung von Reflexionsverlusten Linse L_1 für 1064 nm und Linse L_2 für 532 nm antireflexbeschichtet sind. Durch Translation des Kristalls zwischen den Linsen kann die erforderliche Intensität für den SHG-Prozeß eingestellt werden. Bei einer Einstrahlung von typischerweise 261 mW (500 Hz Pulswiederholrate) erreichen wir eine Grün-Konversion von ca. 30%. Bei größeren Intensitäten sind höhere Konversionen erreichbar, z.B. 37.4% bei Einstrahlung von 382 mW. Die $\lambda/2$ -Platte vor dem LBO-Kristall ist im experimentellen Betrieb so eingestellt, daß *keine* Drehung der Polarisation erfolgt und maximale Grünkonversion erfolgt. Durch Drehen der $\lambda/2$ -Platte kann zu Justagezwecken die Konversion im folgenden LBO-Kristall verringert und ein leistungsschwacher Justagestrahl zur Verfügung gestellt werden. Der harmonische Strahlteiler (hochtransmittierend für 1064 nm und hochreflektierend für 532 nm) hinter Linse L_2 dient zur Trennung der beiden Wellenlängen.

2 Aufbau eines laserdiodengepumpten regenerativen Nd:YAG-Verstärkers

2.3 Strahlverlauf der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Pulse

2.3.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen mit den Pulsen aus dem regenerativen Verstärker

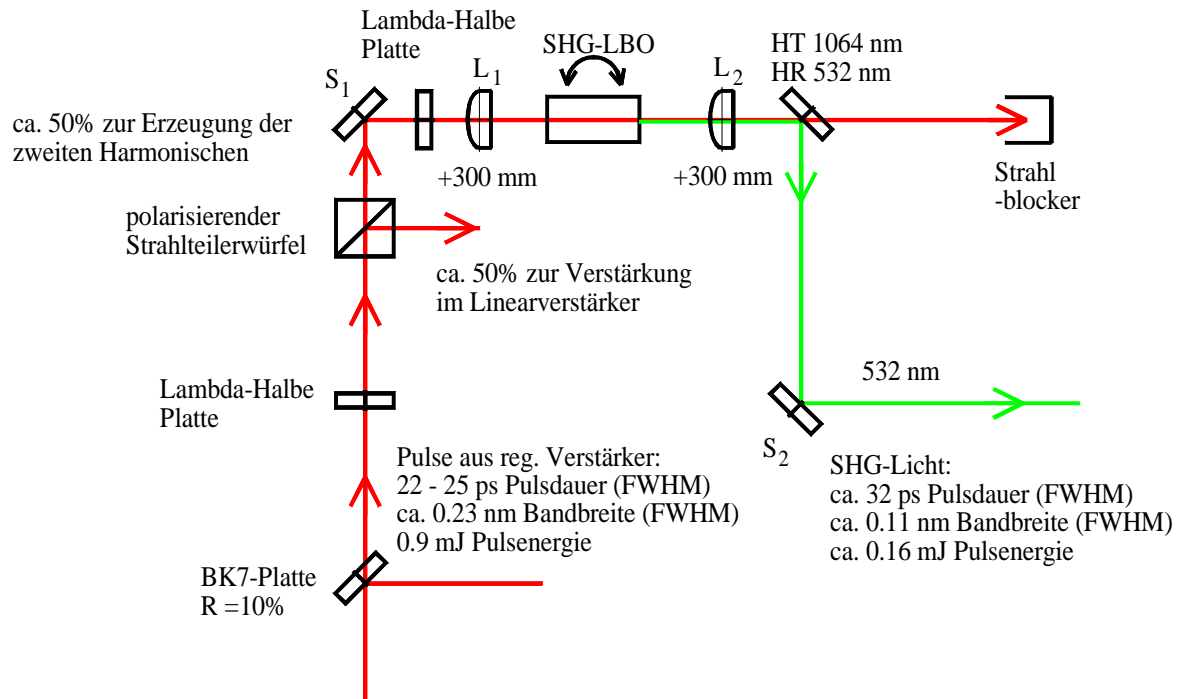


Abbildung 2.7: Erzeugung der zweiten Harmonischen mit einem LBO-Kristall zur Summenfrequenzerzeugung an den zu untersuchenden Proben.

2.4 Die Charakteristika und Leistungsdaten des Lasersystems

Nachdem wir in den Kapiteln zuvor Aufbau und Funktion des regenerativen Verstärkers und des Linearverstärkers vorgestellt haben, wollen wir nun die Eigenschaften der Strahlung aus Seedlaser, regenerativem Verstärker und Linearverstärker näher untersuchen. Neben der Pulsenergie ist die Dauer der Laserpulse und die spektrale Bandbreite der Laserstrahlung von Interesse. Zusätzlich werden wir die Pulsentwicklung im regenerativen Verstärker und die Auskopplung der Pulse diskutieren.

Die Pulsdauermessungen der emittierten Strahlung erfolgten meist mit einem scannenden kommerziellen Autokorrelator (Modell PulseCheck der APE GmbH). Dieses Gerät enthält einen für den SHG-Prozeß bei 1064 nm phasenangepassten BBO-Kristall, hat einen Scanbereich von 150 ps und eine Auflösung von 1 fs.

Die Messungen der Bandbreiten erfolgten mit einem ¼-m-Monochromator (Modell Digikröm DK240 der CVI Laser Components). Der Monochromator hat, für verschiedene Spektralbereiche, drei unterschiedliche Reflexionsgitter auf einem Drehteller installiert. Für unsere Zwecke wurde ein Gitter mit 1200 Linien/mm für den Spektralbereich von 340 nm bis 1.4 µm benutzt. Bei allen Bandbreitenmessungen in diesem Kapitel wurden Eintritts- und Austrittsspalt des Monochromators auf die kleinstmögliche Weite von 10 µm eingestellt, um die größtmögliche Auflösung von 0.06 nm zu erreichen.

Wir starten unsere Diskussion mit dem Seedlaser, da die Seedpulse die Ausgangsbasis für die verstärkten Pulse bilden. Wie bereits erwähnt liefert der Seedlaser eine Leistung von 160 - 170 mW, was bei einer Wiederholrate von 100 MHz einer Pulsenergie von 1.6 - 1.7 nJ entspricht. Wir müssen dabei aber beachten, daß davon nur ca. 10% an der BK7-Platte reflektiert und in den Resonator des regenerativen Verstärkers eingekoppelt wird.

In Abbildung 2.8 a) und b) haben wir eine Autokorrelations- und eine Bandbreitenmessung der Seedlaserstrahlung wiedergegeben. Aus den gemessenen Halbwertsbreiten der Autokorrelationskurven lassen sich Abschätzungen der Pulsdauer gewinnen, wenn eine Annahme über die zeitliche Form der Laserpulse gemacht werden kann [Sala80]. Im Fall des Seedlasers zeigte sich die Annahme einer Lorentzform gemäß

$$I(t) = I_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{T}\right)^2} \quad (2.18)$$

am günstigsten für die Anpassung. Die FWHM³-Pulsdauer dieser Pulsform berechnet sich zu $\tau_p = 2T$. Die zur Funktion (2.18) zugehörige Autokorrelationsfunktion ist ebenfalls eine Lorentzfunktion der Form:

$$G(t) = G_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{(t-t_0)}{2T} \right)^2} \quad (2.19)$$

Die FWHM-Breite dieser Autokorrelationskurve berechnet sich zu $\tau_G = 4T$. Mit dem gegebenen Verhältnis $\tau_p/\tau_G = 0.5$ läßt sich die FWHM-Pulsdauer aus der FWHM-Breite der Autokorrelationskurve bestimmen. In Abbildung 2.8 hat die Autokorrelationskurve eine FWHM-Breite von ca. 37.4 ps und damit der Laserpuls eine FWHM-Pulsdauer von ca. $\tau_p = 18.7$ ps. Dabei muß allerdings erwähnt werden, daß dieser Wert eine besonders kurze Pulsdauer darstellt und, abhängig von der Resonatorlängenjustierung des Lasers, Pulsdauern von bis zu 22 ps auftraten.

Als zweite wichtige Strahlungseigenschaft wurde die spektrale Linienbreite der Strahlung bestimmt. Die spektrale Charakteristik der Strahlung aus dem Seedlaser ist in Abbildung 2.8 b) wiedergegeben.

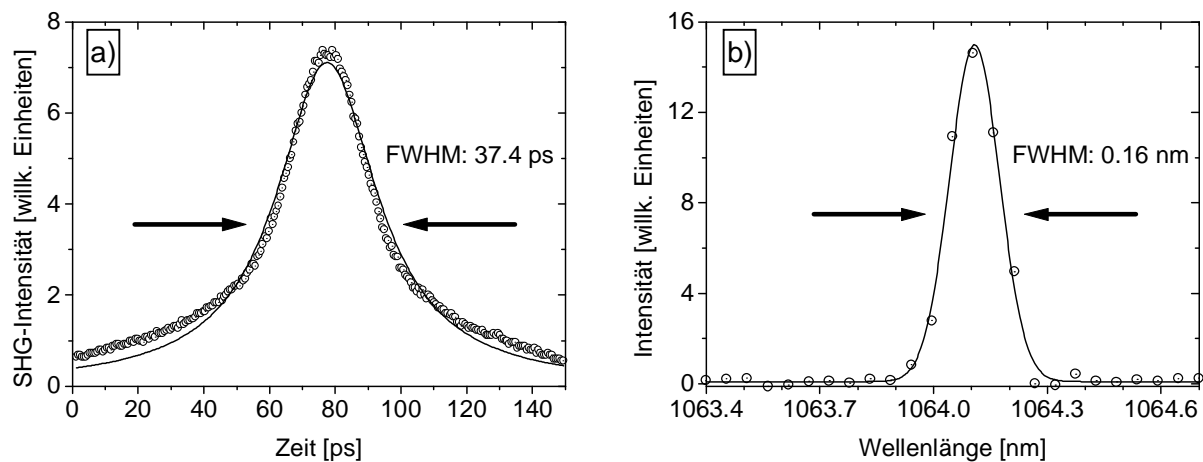


Abbildung 2.8: Autokorrelations- und Bandbreitenmessung der Seedlaserstrahlung.
 a) Autokorrelationsmessung der Pulse des Seedlasers zur Bestimmung der Pulsdauer. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung, bei der für die zeitliche Pulsform ein Lorentzprofil angenommen wurde.
 b) Bandbreitenmessung der Strahlung des Seedlasers. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit einer Gaußfunktion.

Bei Anpassung einer Gaußfunktion an die Meßkurve ergab sich eine FWHM-Halbwertsbreite von ca. 0.16 nm. Die Seedlaserstrahlung wurde nun in den Resonator des regenerativen Verstärkers eingekoppelt (wie in Kapitel 2.1 beschrieben). Dabei transmittierte bei jeder Reflexion des Pulses an Spiegel 2 (siehe Abbildung 2.1 und Abbildung 2.3) 5% der Pulsenergie durch

³ full width at half maximum

diesen Spiegel. Der transmittierte Anteil wurde mit einem 45° -Spiegel auf eine Keramik reflektiert, um die von der Keramik diffus gestreute Strahlung mit einer Silizium-Photodiode und einem Digitalspeicheroszilloskop zu beobachten und die Zeitentwicklung des umlaufenden Pulses im reg. Verstärker zu verfolgen.

In Abbildung 2.9 b) bis d) haben wir diese zeitlichen Pulsentwicklungen für einen Diodenstrom von 27.2 A im regenerativen Verstärker dargestellt. Zusätzlich ist in Abbildung 2.9 a) und b) ein Rechteckpuls zu sehen der die Spannung der Pockelszelle einschaltet (kurz: Triggerpuls 1). Der Triggerpuls, der die Spannung an der Pockelszelle abschaltet (kurz: Triggerpuls 2), ist nicht zu sehen, weil er bei diesen Aufnahmen erst ca. 900 ns nach Triggerpuls 1 erscheint. In Abbildung 2.9 a) ist der gütegeschaltete Puls zu sehen, der sich bildet, wenn ein genügend großer Zeitraum (ca. 900 ns) zwischen den Triggerpulsen 1 und 2 eingestellt ist, der Seedlaser geblockt wird und somit kein Seedpuls in den Resonator gelangt.

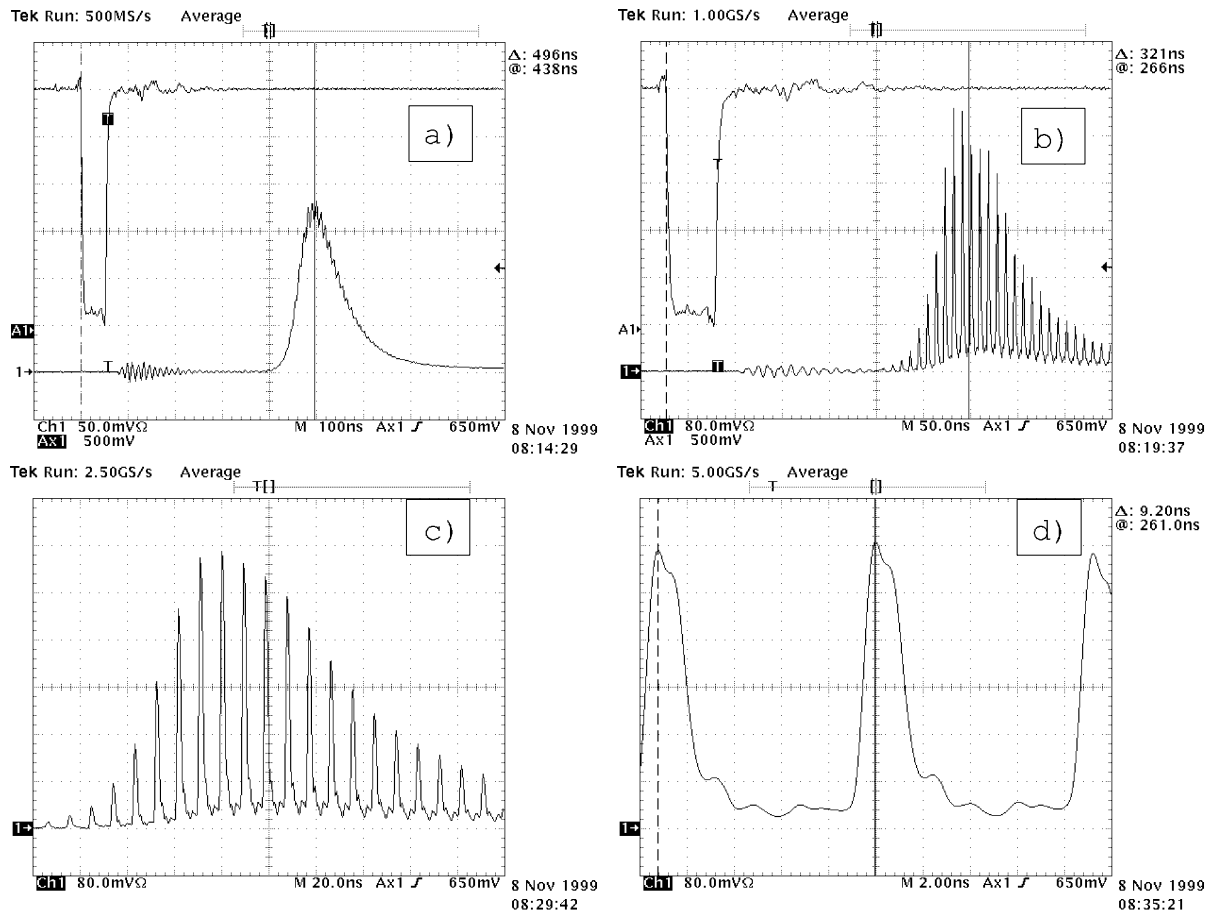


Abbildung 2.9: Momentaufnahmen der durch Spiegel2 des regenerativen Verstärkers transmittierten Strahlung, die mit einer Silizium-Photodiode detektiert und mit einem Digitalspeicheroszilloskop abgebildet wurde. Bei diesen Messungen betrug der Diodenstrom 27.2 A und die Pumpdauer der Laserdioden 1.43 ms.

- a) Gütegeschalteter Puls mit Triggerpuls 1 der Synchronisationselektronik (100 ns Skala)
- b) Verstärkung des eingekoppelten Seedpulses im regenerativen Verstärker (50 ns Skala)
- c) Wie b), jedoch 20 ns Skala
- d) Wie b), jedoch 2 ns Skala

Bei einem gütegeschalteten Laser werden die Verluste im Resonator für die meiste Zeit so groß gemacht, daß der Laser nicht oszilliert und deshalb in dieser Zeit eine größere Besetzungsinversion zwischen den Laserniveaus aufgebaut werden kann. Während einer kurzen Zeit werden die zuvor erzeugten Verluste im Resonator wieder „abgestellt“, der Laser kann oszillieren und die im Laser-Medium gespeicherte Energie wird innerhalb kurzer Zeit abgegeben. Man erhält so zwar eine kleinere Durchschnittsleistung als im kontinuierlichen Betrieb, aber die Intensität während der Emission ist deutlich größer. Informationen zur Theorie und zu Methoden der Güteschaltung von Lasern finden sich z.B. bei [Hell61, McCl62, Hell66, Leng66, Hake70]. In unserem System hat der gütegeschaltete Puls, wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist, eine FWHM-Pulsdauer von ungefähr 90 ns und seine maximale Intensität ist etwa 500 ns nach Start

von Triggerpuls 1 erreicht. Die sichtbare Modulation der Intensität des gütegeschalteten Pulses ist bedingt durch spontane Modenkopplung der longitudinalen Resonatormoden, die nicht ganz unterdrückt werden konnte.

In Abbildung 2.9 b) bis d) ist der Verstärkungsprozeß im regenerativen Verstärker auf verschiedenen Zeitskalen dargestellt. Der Seedpuls im Resonator hat seine maximale Pulsenergie ungefähr 320 ns nach Start von Triggerpuls 1 erreicht, also ca. 175 ns früher als der gütegeschaltete Puls sein Maximum hat. Dieser Zeitunterschied folgt aus dem Umstand, daß der Puls im gütegeschalteten Fall sich aus der spontanen Emission eines Photons bilden muß, während im geseedeten Fall der Puls bereits mit einer signifikanten Anfangsenergie startet.

Der zeitliche Abstand der Pulse ist ca. 9.2 ns (besonders gut in Abbildung d) erkennbar), was einer optischen Resonatorlänge von ungefähr 1379 mm entspricht. Die berechnete optische Länge des Resonators ist 1370 mm (berechnet unter Berücksichtigung der Brechungsindizes von Nd:YAG-Stab und Pockelszellenkristall). Die Differenz von 9 mm ($\cong 0.7\%$) kann durch Meßungenauigkeiten bei der Längenmessung im Resonator mit einem Zollstock und beim Ablesen der Zeiten auf dem Digitalspeicheroszilloskop erklärt werden.

Die zeitliche Entwicklung der Pulsamplitude kann in drei Bereiche unterteilt werden: einer Verstärkungsphase, einer Sättigungsphase und einer Verlustphase. In der Verstärkungsphase wird der Puls bei jedem Durchgang durch den Verstärkerkopf verstärkt, da der eingekoppelte Seedpuls noch eine kleine Pulsenergie hat und die Verstärkung noch nicht im Bereich der Sättigung ist. Mit zunehmender Anzahl von Durchgängen durch den Laserkopf nimmt die Pulsenergie so stark zu, daß die Besetzungsinversion merklich abnimmt, man in die Sättigungsphase kommt und der Puls schließlich nicht mehr verstärkt wird. Schließlich folgt die Verlustphase, in der die Resonatorverluste überwiegen und bei jedem Resonatorumlauf eine effektive Schwächung des Pulses eintritt.

Mit einer zweiten Silizium-Photodiode (gleicher Typ wie zuvor) wird Streustrahlung des ausgekoppelten Pulses beobachtet und der Auskoppelvorgang kontrolliert. Die Schaltzeitpunkte der Pockelszelle werden so eingestellt, daß der gewünschte Puls ausgekoppelt wird, dabei aber keine Vor- oder Nachpulse mit ausgekoppelt werden.

In Abbildung 2.10 a) - d) ist dargestellt, wie sich eine Puls-Auskopplung auf dem Oszilloskop darstellt. Dabei ist in Abbildung 2.10 a) die Mitte des Pulszuges zu erkennen, in b) der Pulszug bei Auskopplung, in c) der Pulszug bei Auskopplung mit dem ausgekoppelten Puls und in d) der ausgekoppelte Puls mit kleinerer Zeitskala. Wie man in a) bis c) erkennt, wurde der Puls eine Resonatorumlaufzeit *vor* Erreichen der maximalen Pulsenergie ausgekoppelt. Es zeigte

sich nämlich, daß diese Auskopplung in unseren Experimenten trotz geringerer Pulsenergie ein größeres SFG-Signal lieferte. Der verstärkte Puls wird ca. 250 ns nach Einkopplung des Seedpulses ausgekoppelt, d.h. bei einer Resonatorumlaufzeit von 9.2 ns hat der Puls 27 mal den Resonator bis zur Auskopplung durchlaufen. Dabei wurde eine ausgekoppelte Leistung von maximal 800 mW (1.6 mJ Pulsenergie bei 500 Hz Wiederholrate) mit einem Gentec Powermeterkopf gemessen.

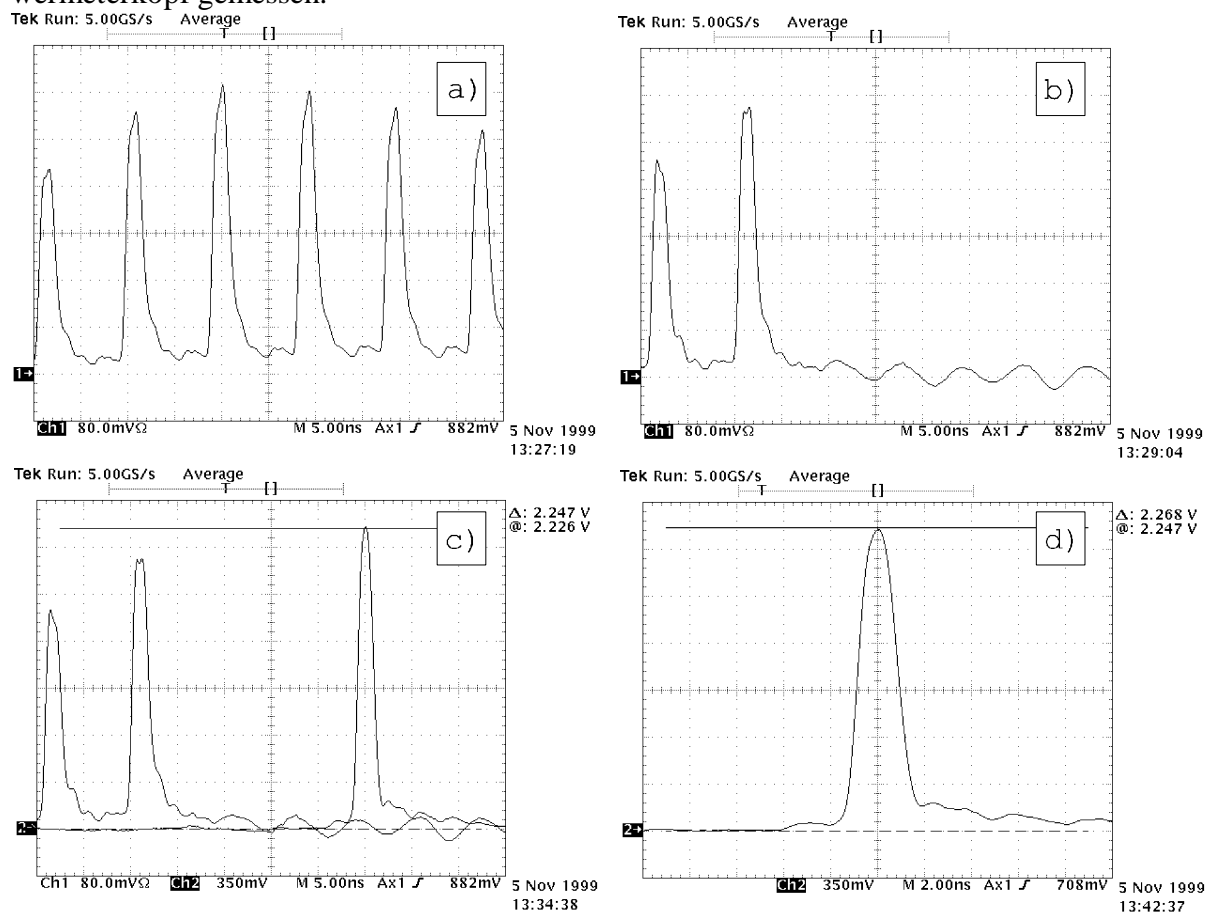


Abbildung 2.10: Momentaufnahmen des Pulses im regenerativen Verstärker und seiner Auskopplung. Wie in Abbildung 2.9 ist der Diodenstrom 27.2 A und die Pumpdauer 1.43 ms.

- a) Pulszug ohne Auskopplung (5 ns Skala)
- b) „Restpulszug„ bei Auskopplung des Pulses (5 ns Skala)
- c) „Restpulszug„ + ausgekoppelter Puls (5 ns Skala)
- d) Ausgekoppelter Puls (2 ns Skala)

Pulsdauer und spektrale Bandbreite der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Pulse wurden ebenfalls gemessen und sind in Abbildung 2.11 a) und b) wiedergegeben. Bei diesen Messungen wurde allerdings der stärkste Puls ausgekoppelt und mit einem Diodenstrom von 23.8 A bei 1.65 ms Pumpdauer gepumpt. Die Annahme einer Lorentz-Pulsform für den ausgekoppelten Puls führte zu der besten Anpassung der Autokorrelationskurve. Bei einer Anpassung mit Funktion (2.19) ergibt sich eine Halbwertsbreite der Autokorrelationskurve von

$\tau_G = 37.8$ ps (FWHM) und damit eine Pulsdauer von $\tau_p = 18.9$ ps (FWHM). Im experimentellen Meßbetrieb wurden allerdings auch Pulsdauern im Bereich von 22 – 25 ps gemessen.

Die spektrale Bandbreite der Strahlung aus dem regenerativen Verstärker wurde mit dem bereits erwähnten Monochromator zu 0.23 nm (FWHM) bestimmt (Anpassung mit einer Gaußfunktion), was deutlich größer als die Bandbreite der Seedlaserstrahlung ist. Eine wahrscheinliche Ursache für diese spektrale Verbreiterung könnte eine Selbstphasenmodulation der Laserpulse sein, die im Laserstab und/oder in den BBO-Kristallen der Pockelszelle stattfindet. Bei großen Intensitäten ist der Brechungsindex eine Funktion der Intensität I , wobei diese Intensität eine Funktion der Zeit ist. Dabei gilt (siehe z.B. [Demt96]):

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2(\omega)I \quad (2.20)$$

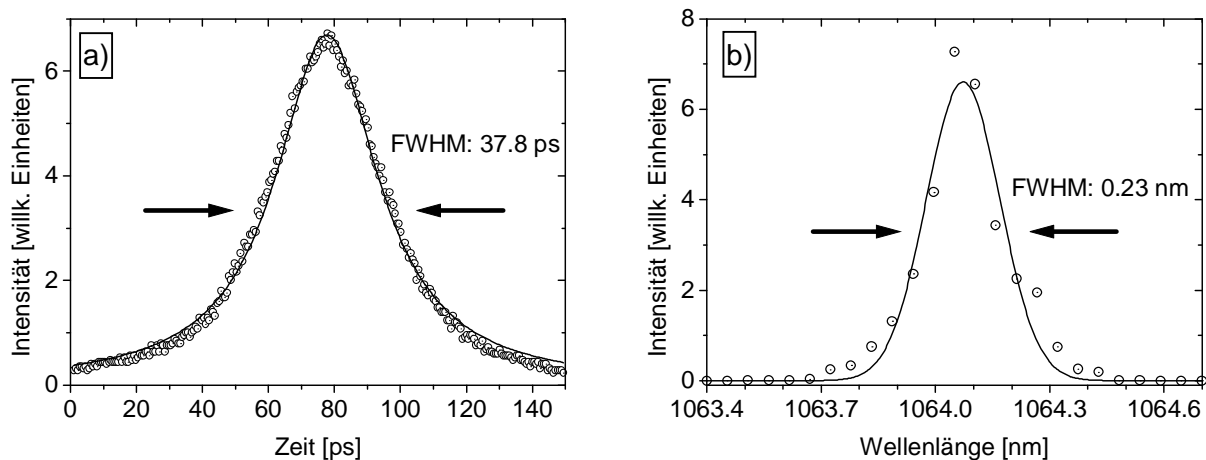


Abbildung 2.11: Autokorrelationsmessung und Bandbreitenmessung der Strahlung aus dem regenerativen Verstärker

- a) Autokorrelationsmessung des stärksten ausgekoppelten Pulses aus dem regenerativen Verstärker. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit Funktion (2.19).
- b) Bandbreitenmessung des stärksten ausgekoppelten Pulses aus dem regenerativen Verstärker. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit einer Gaußfunktion.

Die lineare Dispersion $n_0(\omega)$ führt dabei zu einer zeitlichen und die nichtlineare Dispersion n_2I zu einer spektralen und einer zeitlichen Verbreiterung oder Verkürzung des eingestrahnten Pulses. Die spektrale Verbreiterung/Verkürzung nimmt dabei mit wachsender Propagationsstrecke im Medium zu (eine quantitative Beschreibung ist z.B. zu finden bei [Agra89, Akhm68]). Da der Puls bis zur Auskopplung ca. 27 komplette Resonatorumläufe macht, also 54 mal durch die BBO-Kristalle der Pockelszelle und dem Nd:YAG-Kristall des Laserkopfes im Resonator transmittiert (das entspricht einem geometrischen Weg von 1.836 m in BBO und 3.24 m in Nd:YAG), wäre die Selbstphasenmodulation eine plausible Erklärung für die Vergrößerung der Bandbreite.

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, wird mit einem Teil der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Strahlung in einem LBO-Kristall SHG-Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt. Diese SHG-Strahlung wurde ebenfalls bezüglich ihrer Pulsdauer und spektralen Bandbreite untersucht. Da der kommerzielle Autokorrelator nicht für diese Wellenlänge ausgelegt war, haben wir einen in der Arbeitsgruppe vorhandenen, manuell betriebenen Autokorrelator⁴ für diese Wellenlänge benutzt. In Abbildung 2.12 a) ist eine Autokorrelationsmessung abgebildet, die mit diesem Autokorrelator gemessen wurde, und in b) ist die spektrale Bandbreite wiedergegeben, die in zweiter Beugungsordnung des Reflexionsgitters im Monochromator gemessen wurde. Bei der Anpassung der Autokorrelationskurve erwies sich eine sech^2 -Pulsform am günstigsten:

$$I(t) = I_0 \text{sech}^2\left(\frac{t}{T}\right) \quad (2.21)$$

Ein Puls mit dieser Pulsform hat eine FWHM-Pulsdauer von $t_p = 1.7627 \times T$ und eine Autokorrelationsfunktion folgender Form [Sala80]:

$$G(t) = G_0 \frac{3}{\sinh^2\left(\frac{t-t_0}{T}\right)} \left[\frac{t-t_0}{T} \coth\left(\frac{t-t_0}{T}\right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

Die FWHM-Breite der Autokorrelationskurve berechnet sich durch $\tau_G = 2.7196 \times T$ und aus dem Verhältnis $\tau_p/\tau_G = 0.6482$ kann man damit die FWHM-Pulsdauer bestimmen.

⁴ Bei diesem manuell betriebenen Resonator wird der eingestrahlte Puls mit einem Strahlteiler aufgespaltet, wobei einer der Teilpulse entlang einer variablen Verzögerungsstrecke läuft. Beide Teilpulse werden in einem LBO-Kristall, welcher für den Typ-I-SHG-Prozess phasenanpassbar ist, nichtkollinear überlagert.

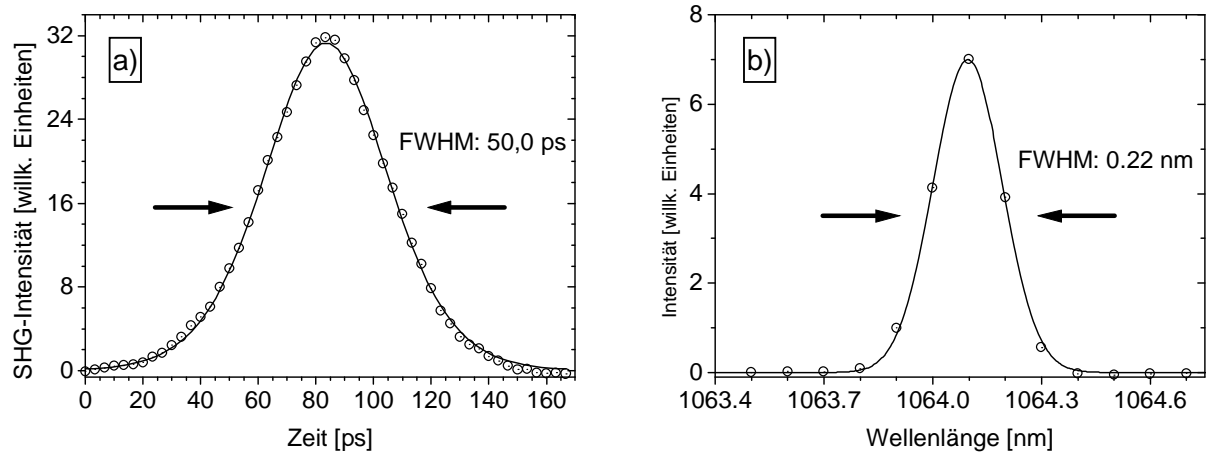


Abbildung 2.12: Autokorrelationsmessung und Bandbreitenmessung der mit dem ausgekoppelten Puls aus dem regenerativen Verstärker erzeugten SHG-Strahlung.

- a) Autokorrelationsmessung der im LBO-Kristall hinter dem regenerativen Verstärker erzeugten zweiten Harmonischen (532 nm). Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit Funktion (2.22).
- b) Bandbreitenmessung der im LBO-Kristall hinter dem regenerativen Verstärker erzeugten zweiten Harmonischen (532 nm) mit einem Monochromator in zweiter Beugungsordnung. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit einer Gaußfunktion.

Die Autokorrelationskurve hat eine Halbwertsbreite von $\tau_G = 50.0$ ps, und somit hat der Puls eine FWHM-Pulsdauer von 32.4 ps. Bei der Messung der spektralen Bandbreite wurde eine Gaußfunktion angepaßt, wobei sich eine FWHM-Bandbreite von 0.11 nm ergab. Der SHG-Puls ist also zeitlich deutlich länger als der erzeugende Puls, hat jedoch praktisch keine Änderung der Bandbreite erfahren.

Die verstärkten Pulse aus dem Linearverstärker wurden ebenfalls bezüglich ihrer spektralen Bandbreite und Pulsdauer untersucht. In Abbildung 2.13 a) und b) sind entsprechende Meßkurven wiedergegeben. Für die Anpassung der Autokorrelationskurve erwies sich die Annahme einer Lorentzfunktion für den Laserpuls am günstigsten, weshalb mit Funktion (2.19) angepaßt wurde. Dabei ergab sich eine Halbwertsbreite der Autokorrelationskurve von $\tau_G = 23.4$ ps und somit eine FWHM-Pulsdauer von $\tau_p = 11.7$ ps. Die Bandbreite der Strahlung wurde durch Anpassung einer Gaußfunktion an die Meßkurve zu 0.32 nm (FWHM) bestimmt. Der Puls ist durch die Verstärkung im Linearverstärker also zeitlich kürzer und spektral breiter geworden. Beide Effekte könnten durch eine Selbstphasenmodulation in den Nd:YAG-Kristallen des Linearverstärkers verursacht worden sein. Zudem würde eine Selbstphasenmodulation die hinzugekommenen Nebenmaxima der Autokorrelationskurve erklären [Thur86].

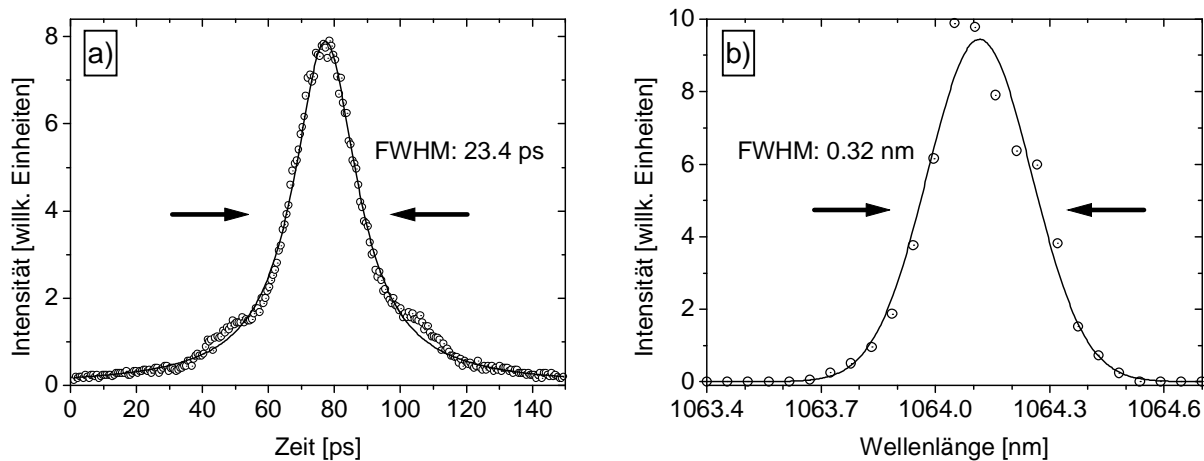


Abbildung 2.13: Autokorrelationsmessung und Bandbreitenmessung der durch den Linearverstärker verstärkten Pulse.

- a) Autokorrelationsmessung der durch den Linearverstärker verstärkten Pulse. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit Funktion (2.19).
 b) Bandbreitenmessung der Pulse aus dem Linearverstärker. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit einer Gaußfunktion.

Nachdem wir Pulsdauer und spektrale Bandbreite der Strahlung diskutiert haben, wollen wir abschließend eine kleine Übersicht der Strahlungseigenschaften der einzelnen Laserkomponenten wiedergeben. Typische Daten der Laserpulse sind:

(Diodenstrom: 23.4 A, Pulsdauer des Diodenstroms: 1.75 ms)

	Wiederholrate	Pulsenergie	Pulsdauer (FWHM)	Bandbreite (FWHM)
Pulse aus Seedlaser	100 MHz	ca. 1.7 nJ	ca. 22 ps	ca. 0.16 nm
ausgekoppelt aus regenerativem Verstärker (Puls vor stärkstem Puls):	500 Hz	ca. 0.9 mJ	22 - 25 ps	ca. 0.23 nm
verstärkte Pulse aus Linearverstärker	500 Hz	ca. 9 mJ	ca. 12 ps	ca. 0.32 nm
SHG-Pulse aus LBO-Kristall hinter regenerativem Verstärker	500 Hz	ca. 0.16 mJ	ca. 32 ps	ca. 0.11 nm

erreichen. Dieser LBO-Kristall ist für eine Typ-I-Phasenanpassung $1064 \text{ nm} \Rightarrow 532 \text{ nm}$ geschnitten, hat eine Länge von 7 mm und einen Querschnitt von $6 \times 6 \text{ mm}^2$.

Dem LBO-Kristall folgt ein harmonischer Strahlteiler, der hochtransmittierend für 1064 nm und hochreflektierend für 532 nm ist. Mit diesem Aufbau erhalten wir eine Pulsenergie der SHG-Strahlung von ca. 2 mJ , d.h. bei einer Einstrahlung von ca. 5 mJ bei 1064 nm beträgt die Konversion ca. 40% .

Diese SHG-Strahlung wurde ebenfalls hinsichtlich ihrer Pulsdauer und spektralen Bandbreite charakterisiert. Diese Messungen sind in Abbildung 3.2 a) und b) wiedergegeben, wobei die Pulsdauermessungen mit dem manuell betriebenen Autokorrelator durchgeführt wurden.

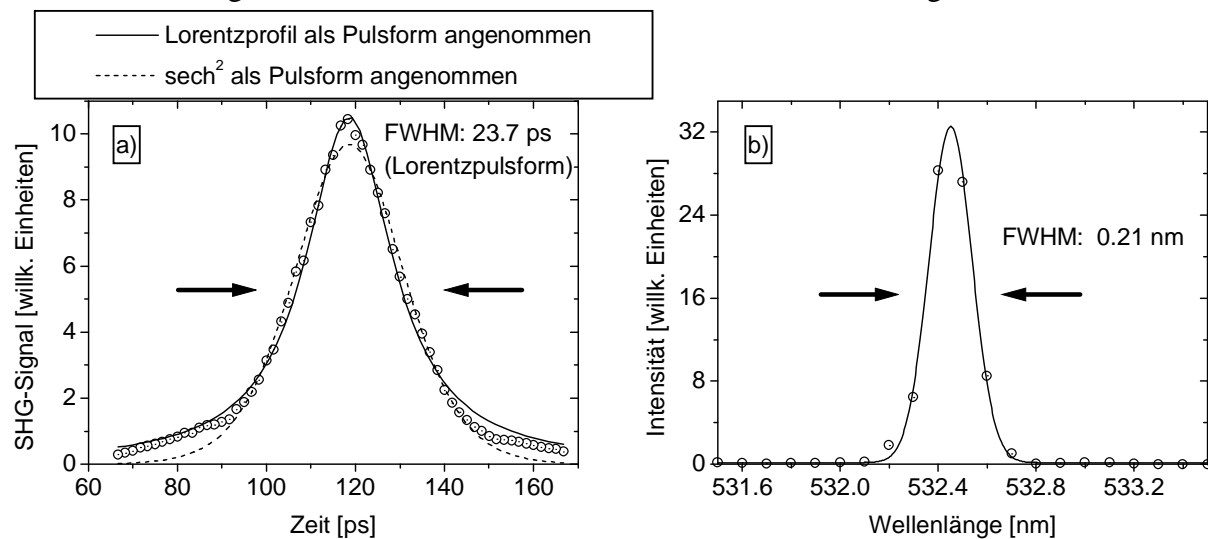


Abbildung 3.2: Autokorrelations- und Bandbreitenmessung der nach dem Linearverstärker erzeugten SHG-Strahlung.

- a) Messung der Pulsdauer der mit einem LBO-Kristall erzeugten 532 nm Strahlung mit einem Autokorrelator. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen mit den Funktionen (2.19) und (2.22).
- b) Bandbreitenmessung der mit einem LBO-Kristall erzeugten 532 nm Strahlung. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit einer Gaußfunktion.

In Abbildung 3.2 a) wurde ein Lorentzimpuls bzw. ein sech^2 -Puls für den zeitlichen Verlauf angenommen und die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen angepaßt. Es ergaben sich folgende Pulsdauern (FWHM):

	FWHM-Breite der Autokorrelationskurve	FWHM-Pulsdauer
Lorentzimpuls	$\tau_G = 23.7 \text{ ps}$	$\tau_P = 11.9 \text{ ps}$
sech^2 -Puls	$\tau_G = 18.7 \text{ ps}$	$\tau_P = 12.1 \text{ ps}$

Wie man anhand der Tabelle erkennt, liefern beide Anpassungen vergleichbare Pulsdauern, d.h. die Pulsdauer beträgt etwa 12 ps. Die FWHM-Bandbreite ergibt sich bei Anpassung mit einer Gaußfunktion zu ca. 0.21 nm in Abbildung 3.2 b).

Die Polarisation des SHG-Strahls wird mit einer $\lambda/2$ -Platte von s- auf p-polarisiert gedreht, damit der SHG-Strahl die richtige Polarisation für den folgenden parametrischen Erzeugungsprozeß hat. Anschließend durchläuft der grüne Strahl ein Verkleinerungsteleskop (Linsen mit +150 mm und -100 mm Brennweite) und transmittiert durch beide BBO-Kristalle.

Die Kristalle stammen von der Firma Castech Crystals, sind für Typ I-Phasenanpassung für den Prozeß 532 nm \Rightarrow Signal + Idler geschnitten, haben jeweils eine Länge von 10 mm und eine Querschnittsfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Einer der beiden Kristalle ist auf Ein- und Austrittsfläche antireflexbeschichtet für die Pumpwellenlänge (532 nm), während der andere Kristall lediglich eine Schutzbeschichtung besitzt, die das leicht hygroskopische Material vor Feuchtigkeit schützen soll.

Beide BBO-Kristalle sind auf Verschiebetische installiert, die ein separates und reproduzierbares Hinein- bzw. Herausfahren aus dem Strahlengang ermöglichen. Das in beiden Kristallen parametrisch erzeugte Licht ist aufgrund der Typ-I-Phasenanpassung s-polarisiert und trifft zusammen mit dem verbliebenen Pumpstrahl auf einen für 532 nm hochreflektierenden Spiegel. An diesem Spiegel wird die Pumpstrahlung reflektiert, wohingegen der größte Teil des parametrischen Lichtes den Spiegel transmittiert. Das transmittierte Licht wird mit einem Teleskop (-50 mm und +150 mm) zum Schutz des folgenden Reflexionsbeugungsgitters aufgeweitet.

Das Beugungsgitter dient zur Verkleinerung der spektralen Bandbreite der Idlerkomponente der parametrische Strahlung. Es wird mit einem Schrittmotor so gedreht, daß die gewünschte Wellenlänge in Beugungsordnung kollinear zurückreflektiert wird. Das Reflexionsbeugungsgitter von der Firma Milton Roy ist ein Echelle-Gitter mit 316 Linien/mm und einem Blaze-Winkel von 63° . Die BBO-Kristalle und das Beugungsgitter werden mit 5-Phasen Schrittmotoren angetrieben, die in Verbindung entsprechender Getriebe eine minimale Schrittweite von $1/1000^\circ$ erlauben. Die vom Beugungsgitter zurückreflektierte Strahlung wird durch das Teleskop wieder verkleinert und überlagert sich nach Transmission durch den HR 532 nm/ 45° -Spiegel wieder kollinear mit der restlichen grünen Pumpstrahlung. Diese hat in der Zwischenzeit eine Verzögerungsstrecke durchlaufen, der aus einem HR 532 nm/ 0° -Spiegel besteht, der zur Anpassung der Verzögerungsstrecke auf einem Verschiebetisch montiert ist. Beim wiederholten Durchgang beider Strahlen durch die BBO-Kristalle wird der parametrische Strahl weiter verstärkt und transmittiert größtenteils den HR 532 nm/ 45° -Spiegel „links“ vor

den Kristallen, während die verbleibende grüne Pumpstrahlung an diesem Spiegel reflektiert wird. Sie läuft den Weg bis zum Linearverstärker zurück und wird an der Brewsterplatte für 532 nm aus dem Strahlengang herausreflektiert (siehe Abbildung 2.6). Die Schrittmotoren werden mit dem Meßprogramm so gesteuert, daß eine Phasenanpassung in den BBO-Kristallen für den gewünschten parametrischen Prozeß gegeben ist und das Beugungsgitter für die gewünschte Wellenlänge in Beugungsordnung steht. Die Beugungsordnung des Gitters ist dabei so gewählt, daß der Beugungswinkel möglichst nahe am Blaze-Winkel des Gitters liegt.

In Abbildung 3.3 ist die Wirkung des Reflexionsbeugungsgitters auf die Bandbreite der emittierten Strahlung des BBO-OPG/OPA dargestellt.

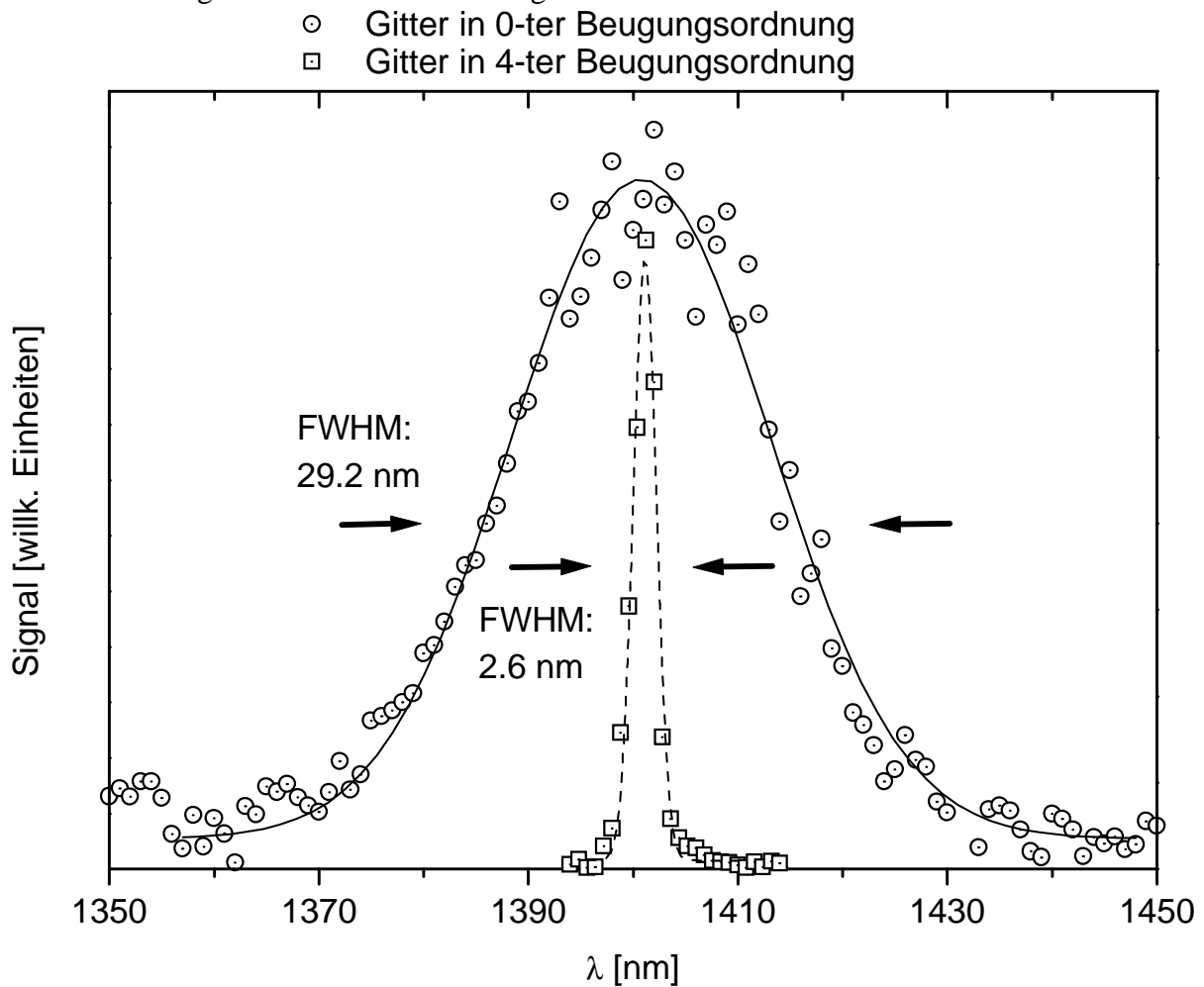


Abbildung 3.3: Wirkung des Reflexionsbeugungsgitters auf die Bandbreite der parametrischen Strahlung aus dem BBO-OPG/OPA. Das Reflexionsbeugungsgitter stand bei der Messung einmal in 4-ter Beugungsordnung und einmal in 0-ter Beugungsordnung (0° -Reflexionswinkel). Die Anpassungen erfolgten mit Gaußfunktionen.

Dabei wurde die Bandbreite bei einer nominellen Wellenlänge von $1.4 \mu\text{m}$ zweimal gemessen: einmal war das Reflexionsbeugungsgitter in 4-ter Beugungsordnung und einmal in 0-ter Beugungsordnung eingestellt. Wie man erkennt, bewirkt das Beugungsgitter in diesem Fall eine

Verkleinerung der Bandbreite von 29.2 nm auf 2.6 nm. Allerdings muß man erwähnen, daß während dieser Messung nur ein BBO-Kristall im Versuchsaufbau war und somit eine Übertragung auf den aktuellen Aufbau mit zwei BBO-Kristallen nur bedingt möglich ist.

Wenn man diese Messung für einige Wellenlängen durchführt und den internen Drehwinkel (Phasenanpassungswinkel = Winkel gegen optische Achse des Kristalls) des BBO-Kristalls gegen die gemessene Wellenlänge der erzeugten Strahlung aufträgt, so erhält man die sogenannte Durchstimmkurve des Kristalls für den Typ-I-Prozeß $532 \Rightarrow$ Signal + Idler (siehe Abbildung 3.4). Der interne Drehwinkel wird dabei aus dem äußeren Drehwinkel, abzüglich des (bekannten) Schnittwinkel des Kristalls, berechnet:

$$\sin(\Phi - \Phi_{\text{Schnitt}}) = \frac{\sin \alpha}{n(\lambda = 532.1\text{nm})}, \quad (3.27)$$

Φ_{Schnitt} = Schnittwinkel zur optischen Hauptachse bei uniaxialen Kristallen

Φ = interner Phasenanpassungswinkel

In Abbildung 3.4 ist der interne Anpassungswinkel (Winkel zur optischen Achse des Kristalls) gegen die gemessene Wellenlänge aufgetragen, d.h. der Kristall wurde gedreht und die erzeugte Wellenlänge mit einem Monochromator gemessen.

Zur Phasenanpassung über einen bestimmten Wellenlängenbereich benötigt man die polarisationsabhängigen Brechungsindizes n_o („ordentlich“ polarisiert) und n_e („außerordentlich“ polarisiert) von der Wellenlänge. Beschrieben werden diese durch die kristallspezifischen und temperaturabhängigen Sellmeiergleichungen. Häufig kann die Sellmeiergleichung dargestellt werden durch eine Funktion folgender Form:

$$n_i^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + D\lambda^2, \quad (3.28)$$

mit $i = e, o$ bei uniaxialen Kristallen bzw. $i = x, y, z$ bei biaxialen Kristallen. Die Größen A, B, C und D sind dabei kristallspezifische Parameter.

Da wir eine Typ-I-Phasenanpassung ($n_{1,o}\omega_1 + n_{2,o}\omega_2 = n_{3,e}\omega_3$) realisiert haben, benötigen wir die Sellmeiergleichung für den ordentlich polarisierten Strahl $n_{1,2,o}(\lambda)$. Für den Pumpstrahl benötigen wir lediglich den Brechungsindex des außergewöhnlich polarisierten Strahls bei der Pumpwellenlänge $n_3(532.1\text{nm})$.

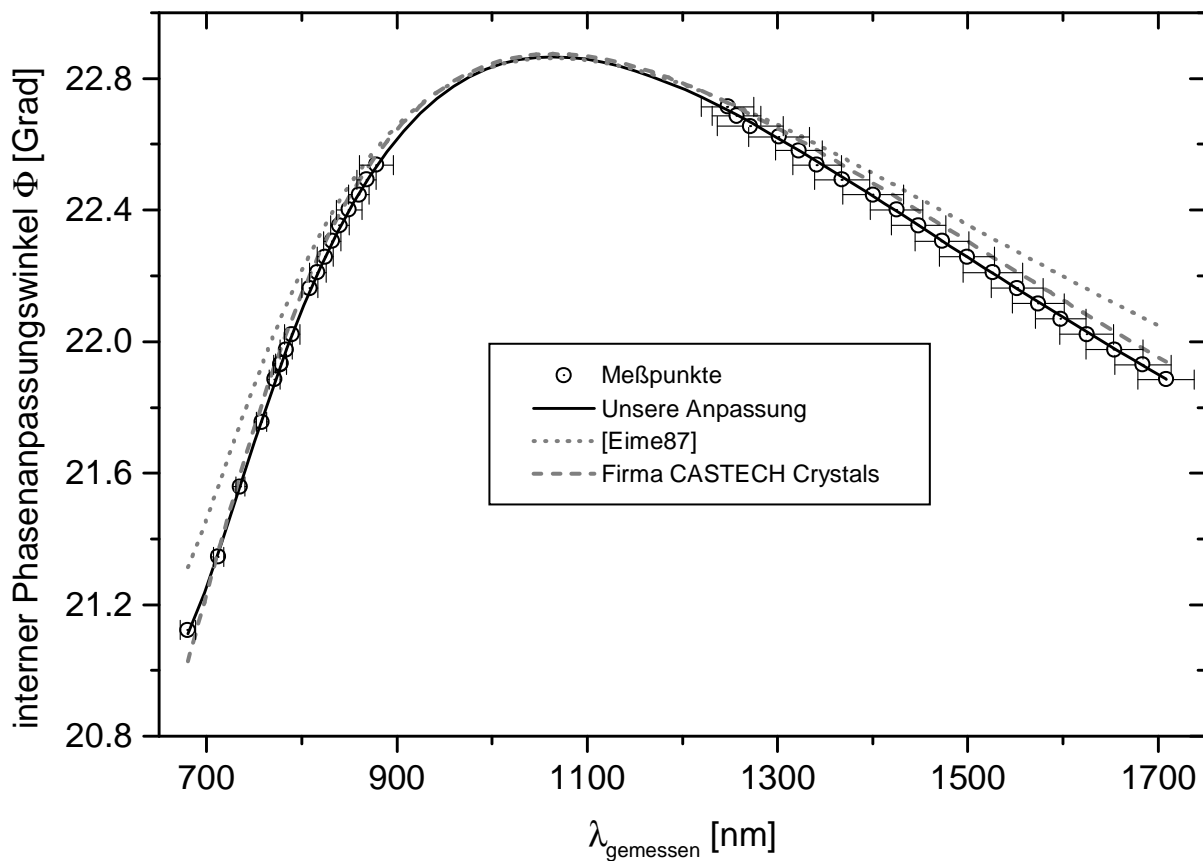


Abbildung 3.4: Durchstimmkurve von BBO für den Prozeß 532 nm \Rightarrow Signal + Idler. Die horizontalen Balken geben die gemessene Verstärkungsbandbreite (FWHM) bei der jeweiligen Wellenlänge wieder. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit der Sellmeiergleichung (3.28) an die Meßdaten. Zusätzlich sind Kurven eingetragen, die mit Sellmeiergleichungen aus der Literatur (punktiert, [Eime87]) bzw. vom Lieferanten unserer BBO-Kristalle (gestrichelt, Firma CASTECH Crystals) berechnet wurden.

Mit $n_e(532.1\text{nm}) = 1.5555$ (bei 20°C) [Eime87] erhält man durch die Anpassung der Parameter der Gleichung (3.28) in Abbildung 3.4 folgende Sellmeiergleichung:

$$n_0^2(\lambda) = 2.72608 + \frac{0.05021}{\lambda^2 + 29151} + 0.01702 \times \lambda^2 \quad (3.29)$$

Dabei möchten wir betonen, daß die so gewonnene Sellmeiergleichung lediglich zur Beschreibung unserer Durchstimmkurve dient und keine Beschreibung des wirklichen Verlaufes des Brechungsindex darstellen soll. Zum Vergleich haben wir mit Sellmeiergleichungen für BBO aus der Literatur [Eime87] bzw. vom Lieferanten unserer BBO-Kristalle (Firma CASTECH Crystals) die Durchstimmkurve berechnet und das Ergebnis in Abbildung 3.4 eingetragen.

Gleichzeitig wurde bei dieser Messung die Verstärkungsbandbreite des BBO-Kristalls bestimmt und als horizontale Balken in Abbildung 3.4 eingetragen. Zur Messung der Verstärkungsbandbreite wurde das Reflexionsbeugungsgitter in 0-ter Beugungsordnung betrieben, so

daß seine Wirkung vergleichbar der eines 0° -Spiegels war. Diese Verstärkungsbandbreiten sind in Abbildung 3.5 wiedergegeben.

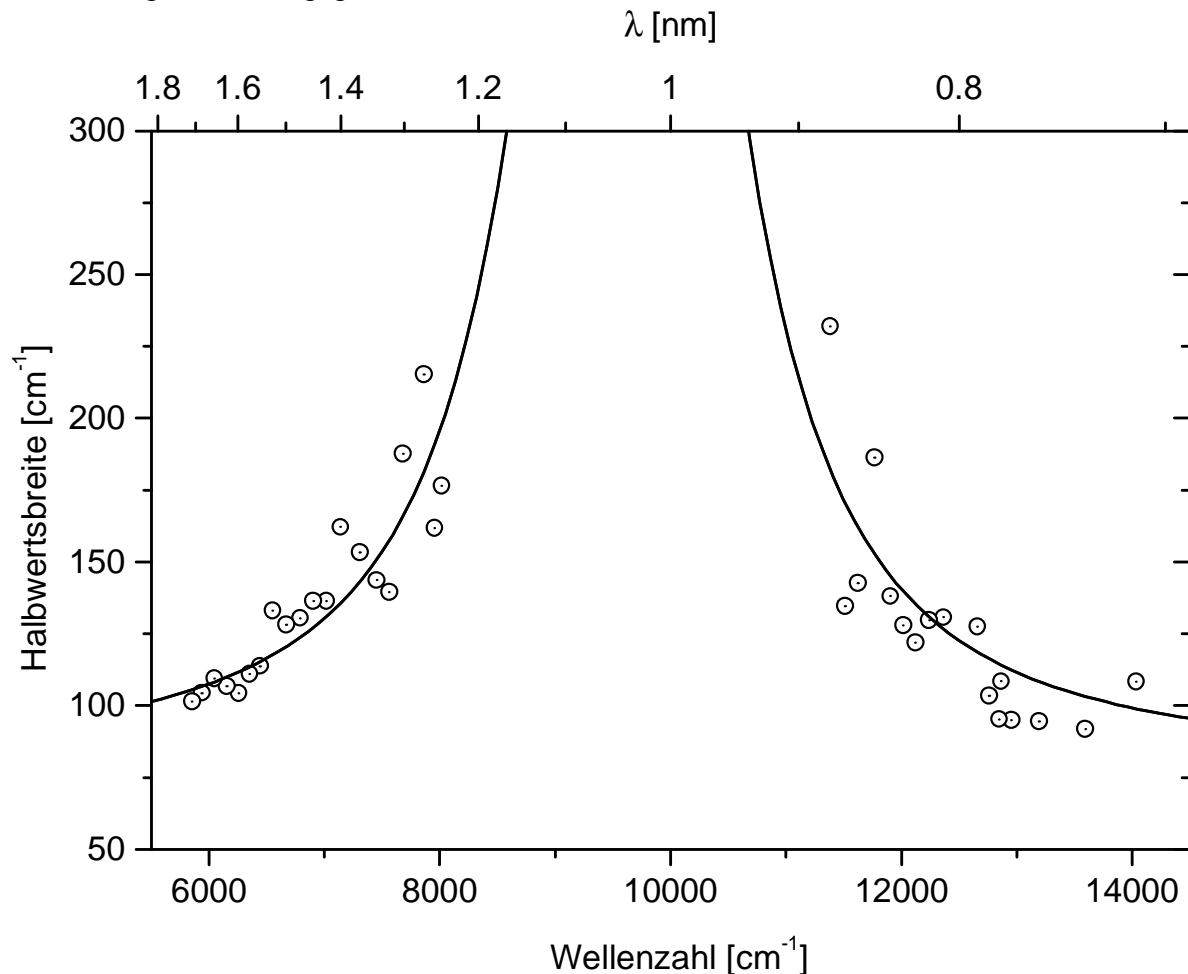


Abbildung 3.5: Verstärkungsbandbreite von BBO für den Prozeß $532 \text{ nm} \Rightarrow \text{Signal} + \text{Idler}$. Bei der Messung befand sich nur ein BBO-Kristall im Strahlengang und das Reflexionsgitter war auf einen Reflexionswinkel von 0° fixiert. Die durchgezogene Linie in der Abbildung dient lediglich zur Augenführung.

Man erkennt, daß die Verstärkungsbandbreite der Strahlung in der Nähe der Entartung stark ansteigt, wohingegen sie außerhalb dieses Bereiches einen „Sättigungswert“ von ca. 100 cm^{-1} anstrebt.

Zur Verbesserung der Puls-zu-Puls-Stabilität wurde später ein zweiter BBO-Kristall (wie in Abbildung 3.1 dargestellt) eingebaut.

In Abbildung 3.6 ist eine Autokorrelationsmessung der Idler-Strahlung aus dem BBO-OPA/OPG wiedergegeben, die bei einer nominellen Frequenz von 7297.9 cm^{-1} gemacht wurde (siehe Abbildung 3.6).

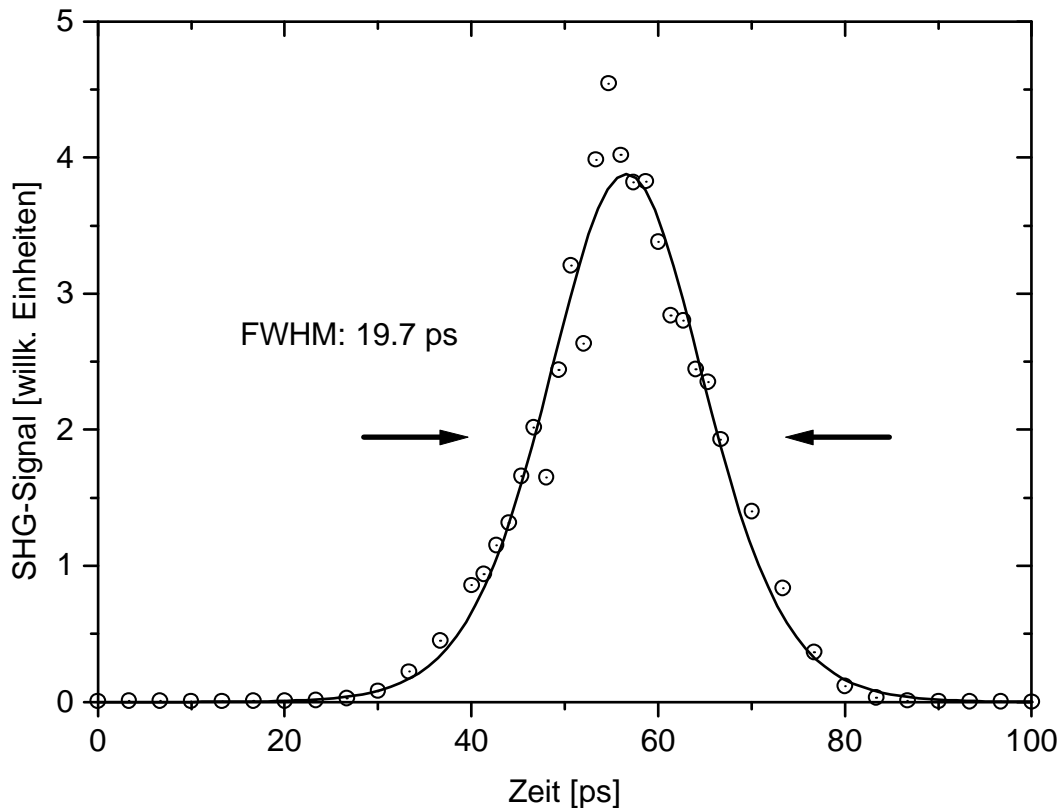


Abbildung 3.6: Autokorrelationsmessung der Idler-Strahlung aus dem BBO-OPG/OPA bei 7297.9 cm^{-1} . Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit Funktion (2.22).

Diese Messung wurde mit zwei BBO-Kristallen im OPG/OPA durchgeführt. An die Autokorrelationskurve wurde eine Anpassung mit Funktion (2.22) gemacht, d.h. es wurde eine sech^2 -Pulsform angenommen. Dabei ergab sich eine FWHM-Breite von ca. 19.7 ps. Dies entspricht einer FWHM-Pulsdauer von ca. 12.8 ps.

Die Pulsenergien, die wir mit dem aktuellen Aufbau erhalten, sind frequenzabhängig und erreichen maximal $68 \mu\text{J}$ (Signal + Idler) bzw. $17 \mu\text{J}$ (nur Idler). Zur Messung der Idlerkomponente wurde ein beidseitig polarisierter Silizium-Wafer in den Strahlengang vor dem Meßgerät gestellt, da Silizium unterhalb von etwa $1.2 \mu\text{m}$ (oberhalb von etwa 8300 cm^{-1}) absorbiert und deshalb zur Unterdrückung der unerwünschten Signal-Komponente besonders gut geeignet ist. Der Silizium-Wafer ist dabei unter dem Brewsterwinkel in den Strahlengang eingebaut, so daß die p-polarisierte parametrische Strahlung nur sehr geringe Reflexionsverluste erfährt. Die gemessenen Pulsenergien sind in Abbildung 3.7 als Funktion der Frequenz wiedergegeben.

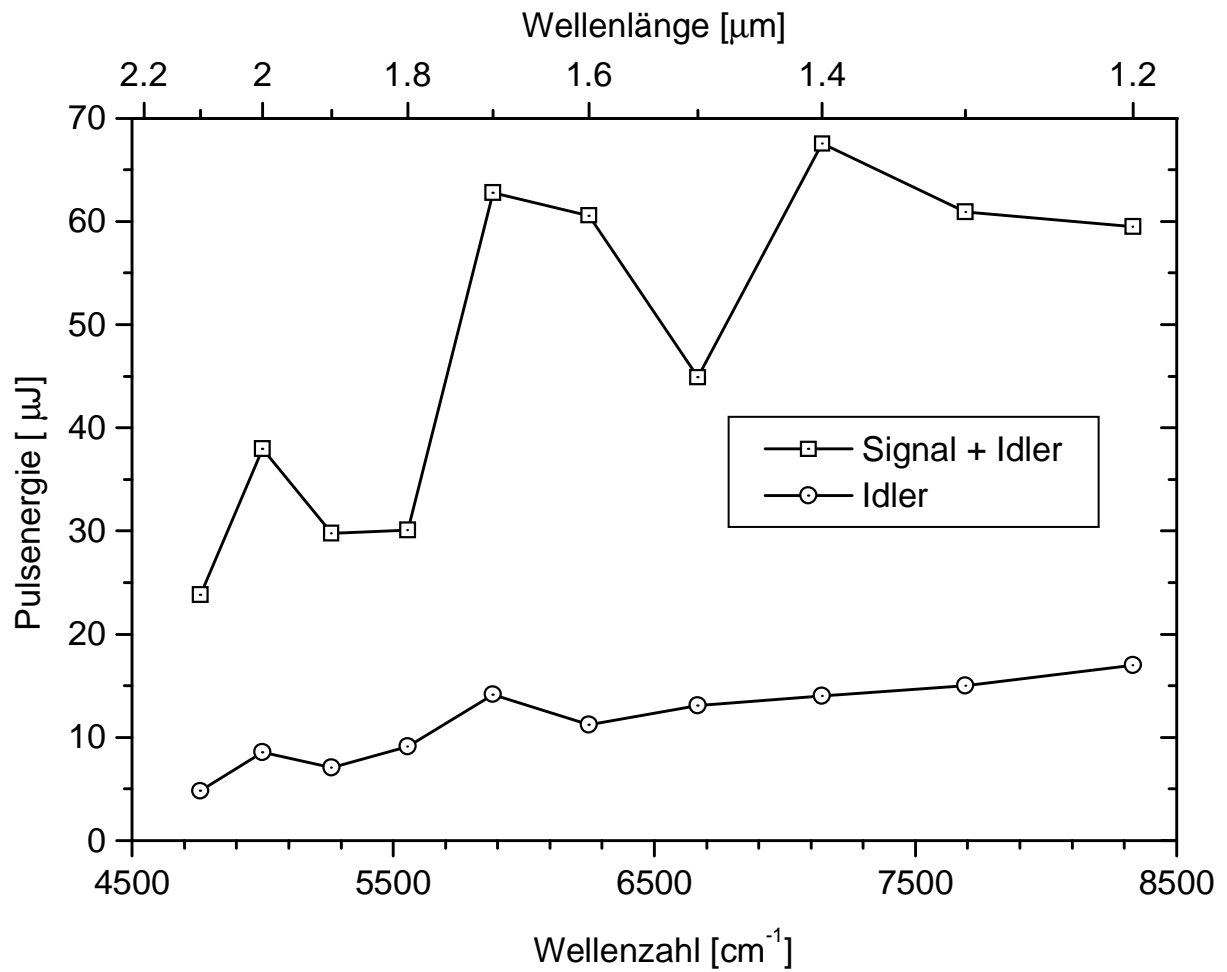


Abbildung 3.7: *Pulsenergie der Strahlung aus dem parametrischen Erzeuger/Verstärker mit zwei BBO-Kristallen.*

3.2 Parametrischer Verstärker aus zwei Silberthiogallat-Kristallen (AgGaS₂)

Die Idlerkomponente der Strahlung aus dem BBO-Erzeuger/Verstärker hat zur Spektroskopie der Schwingungen von adsorbierten Molekülen zu große Frequenzen. Vielmehr benutzen wir diese Strahlung als Seedstrahlung zum Betrieb eines parametrischen Verstärkers aus zwei Silberthiogallat-Kristallen (AgGaS₂). In diesem wird mittels Differenzfrequenzerzeugung zwischen der Idlerkomponente aus dem BBO-Erzeuger/Verstärker und 1064 nm Pumpstrahlung aus dem Linearverstärker, Laserstrahlung mit Frequenzen im Bereich der Schwingungen der zu untersuchenden Molekülen erzeugt.

Bei der Diskussion des Aufbaus in Abbildung 3.8 beschränken wir uns auf die neu hinzugekommenen Komponenten. Der Durchmesser der durch den HR 532 nm/45°-Spiegel transmittierten parametrischen Idlerstrahlung vom BBO-Erzeuger/Verstärker wird mittels eines Teleskops (bestehend aus einer -50 mm und einer +200 mm Linse) vergrößert und somit die Belastung der Silberthiogallat-Kristalle im folgenden Verstärkungsprozeß reduziert. Zwischen den Linsen des Teleskops befindet sich der bereits erwähnte Silizium-Wafer (0.5 mm dick) unter dem Brewsterwinkel im Strahlengang.

3 Aufbau eines parametrischen Erzeugers/Verstärkers
 3.2 Parametrischer Verstärker aus zwei Silberthiogallat-Kristallen (AgGaS₂)

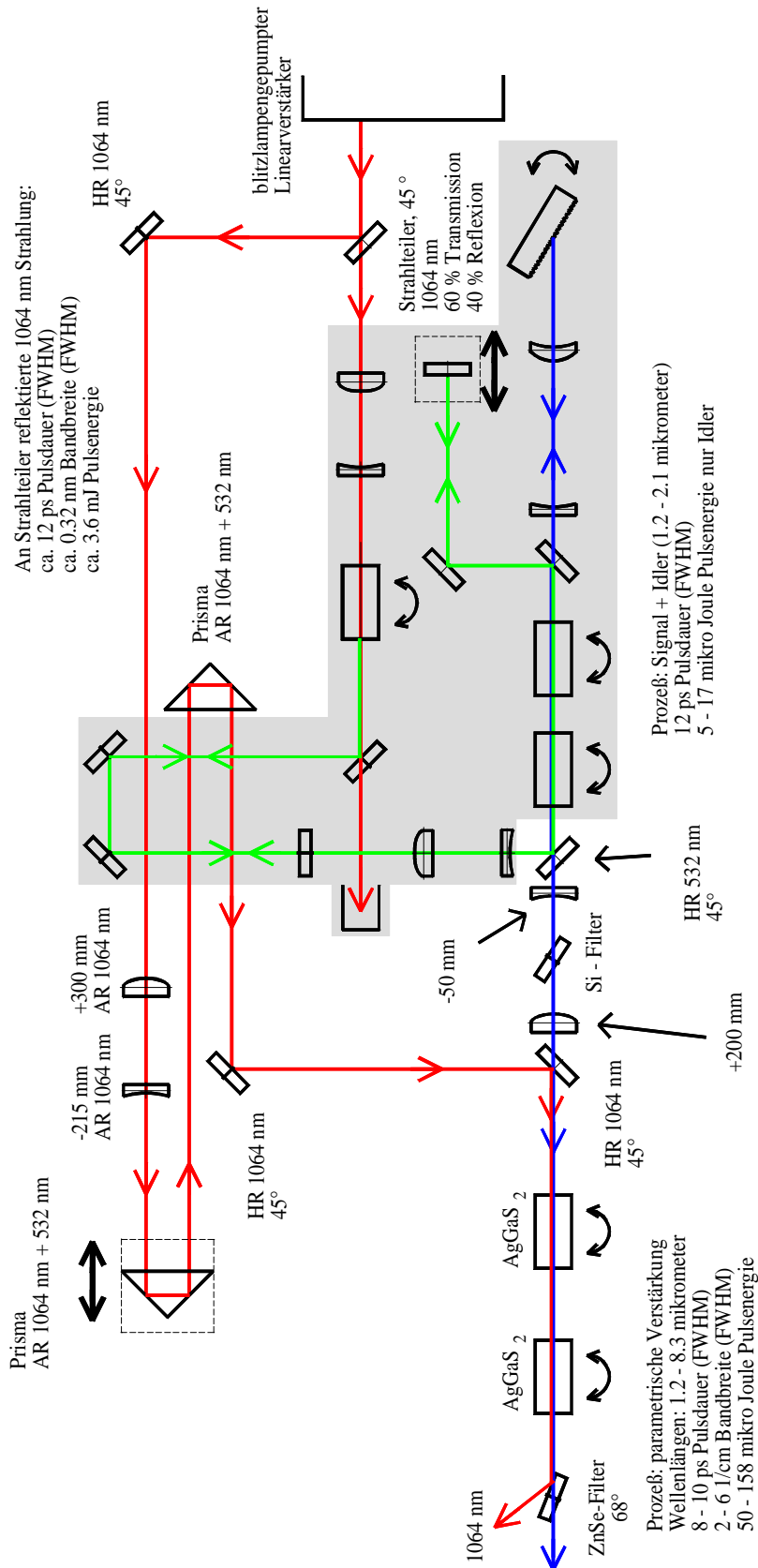


Abbildung 3.8: Aufbau zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung für das mittlere Infrarot mittels eines optisch-parametrischen Verstärkers aus zwei AgGaS₂-Kristallen. Die Komponenten des BBO-Erzeugers/Verstärkers sind aus Gründen der Übersicht grau unterlegt.

Die Idlerpulse transmittieren zum größten Teil den folgenden HR 1064 nm/45°-Spiegel und werden in den AgGaS₂-Kristallen kollinear mit 1064 nm Pumpulsen überlagert. Diese stammen von dem an dem 1064 nm Strahlteiler reflektierten Anteil des Linearverstärkers und haben eine einstellbare Verzögerungsstrecke durchlaufen. In dieser Verzögerungsstrecke befindet sich ein Verkleinerungsteleskop, welches aus einer +300 mm und einer -215 mm Linse besteht und mit dem die Intensität der Pumpstrahlung in den Kristallen eingestellt werden kann. Durch das Pumpen mit der intensiven 1064 nm Strahlung wird die eingekoppelte parametrische Strahlung (ca. 1.2 - 2.1 $\mu\text{m} \hat{=} 8333 - 4760 \text{ cm}^{-1}$) parametrisch verstärkt. Dabei entsteht Strahlung mit der Differenzfrequenz zwischen der Pumpstrahlung und der eingekoppelten parametrischen Strahlung. Erst dies macht den für uns wichtigen Spektralbereich von 2.1 - 8.4 $\mu\text{m} (\hat{=} 1200 - 4760 \text{ cm}^{-1})$ zugänglich.

Beide AgGaS₂-Kristalle sind ebenfalls auf Schrittmotoren montiert, die eine rechnergesteuerte Phasen Anpassung ermöglichen. Die AgGaS₂-Kristalle sind geschnitten für eine Typ-I-Phasen Anpassung ($\theta = 45.2^\circ$, $\phi = 45^\circ$), haben jeweils eine Länge von ca. 17 mm und Flächenmaße von 12 mm in Durchstimmrichtung bzw. 9 mm in der insensitiven Richtung. Ein- und Austrittsflächen der Kristalle sind mit ZnS-Breitbandantireflexschichten für 1064 nm und 3 - 7 μm entspiegelt.

Die Sellmeiergleichung zur Berechnung des wellenlängenabhängigen Phasen Anpassungswinkels haben wir einer früheren Arbeit übernommen, bei dem diese Kristalle in einem parametrischen System mit 10 Hz Wiederholrate betrieben wurden [Krau93a, Krau93b]. Diese Gleichung für den ordentlichen Brechungsindex lautet:

$$n_o^2 = 3.39441 + \frac{2.3982}{1 - \frac{0.09311}{\lambda^2}} + \frac{0.08284}{1 - \frac{503.731}{\lambda^2}} \quad (3.30)$$

Der Brechungsindex für den außerordentlich polarisierten Strahl $n_e(\lambda = 1.0642 \mu\text{m}) = 2.3978$ ist der Literatur entnommen [Fan84].

Hinter den beiden AgGaS₂-Kristallen folgt ein dielektrisch beschichteter ZnSe-Strahlteiler, der unter dem Brewsterwinkel von 68° eingebaut ist, hochreflektierend für die zur Tischfläche p-polarisierte 1064 nm Pumpstrahlung und hochtransmittierend für die zur Tischfläche s-polarisierte parametrische Strahlung ist.

Nachdem eine Winkeleichung der AgGaS₂-Kristalle durchgeführt worden ist, wurde die Pulsdauer für einige Frequenzen der Signalkomponente aus dem AgGaS₂-Verstärker mit dem in Kapitel 2.4 erwähnten manuell betriebenen Autokorrelator bestimmt. Eine typische Autokor-

relationsmessung und die Abhängigkeiten von der Signalwellenzahl sind in Abbildung 3.9 a) und b) wiedergegeben.

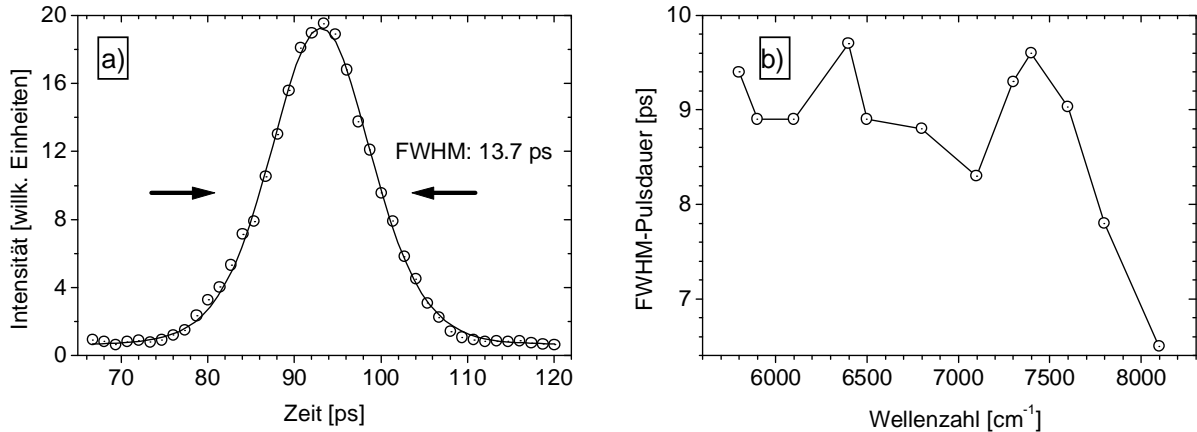


Abbildung 3.9: a) Autokorrelationsmessung der in den AgGaS_2 -Kristallen verstärkten parametrischen Pulse bei einer Frequenz von 5798 cm^{-1} . Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit Funktion (2.22), d.h. es wurde ein zeitliches sech^2 -Pulsprofil angenommen.
 b) Übersicht über FWHM-Pulsdauern bei verschiedenen Frequenzen.

Da diese Messungen mit der Vorvariante des BBO-OPG/OPA (nur ein BBO-Kristall) durchgeführt wurden, sind sie nur bedingt auf die aktuelle Situation übertragbar

Die gemessenen Pulsdauern liegen im Bereich um 9 ps (FWHM). Obwohl die Autokorrelationsmessung der Pulsdauer nur für die Signalkomponente der parametrischen Strahlung möglich war, kann man für die Pulsdauern der Idlerkomponente ähnliche Werte erwarten. Die Bandbreiten der erzeugten Strahlung wurden ebenfalls mit nur einem BBO-Kristall gemessen und sind in Abbildung 3.10 a) und b) dargestellt.

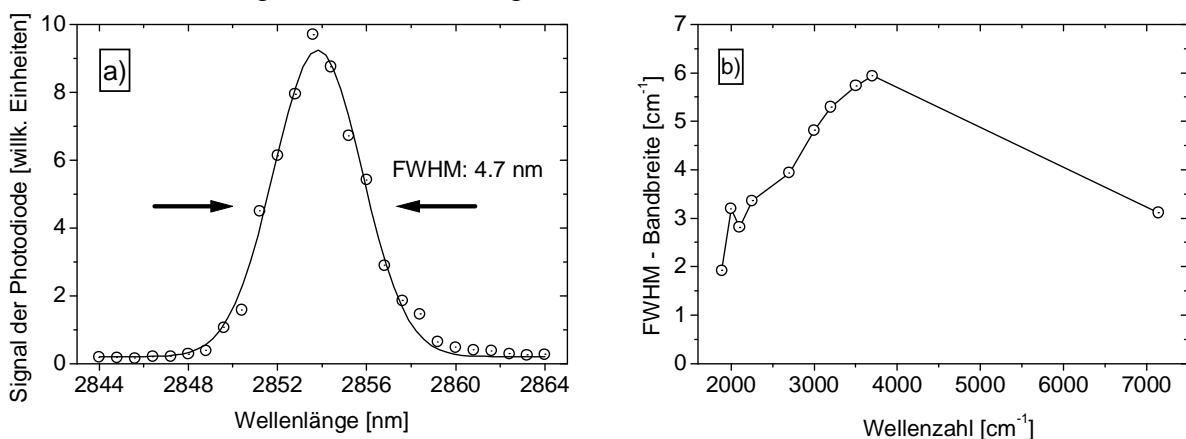


Abbildung 3.10: a) Spektrum der Idlerstrahlung bei 2857 nm ($\cong 3500 \text{ cm}^{-1}$). Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit einer Gaußfunktion.
 b) FWHM-Bandbreiten für einige Frequenzen der Strahlung aus dem AgGaS_2 -OPA.

Bei der Messung wurden die Bandbreiten der Signalpulse mit einer Germanium-Photodiode und die Bandbreiten der Idlerpulse mit einem InSb-Detektor gemessen. Es ergaben sich frequenzabhängig Bandbreiten von 2 – 6 cm⁻¹.

Die Pulsenergien, die wir mit dem endgültigen Aufbau (zwei Kristalle im BBO-OPA/OPG) gemessen haben, sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Bei dieser Messung betrug die 1064 nm Pumpenergie ca. 3.6 mJ und die Energien des parametrischen Erzeugers/Verstärkers sind Abbildung 3.7 zu entnehmen. Die Quadrate geben dabei die gesamte Pulsenergie wieder, d.h. diese Pulsenergie setzt sich aus Signal- und Idler-Pulsenergie zusammen. Um die Idlerkomponente isoliert von der Signalkomponente zu messen, wurde hinter dem ZnSe-Filter ein AR-beschichteter Germanium-Filter eingebaut. Seine Absorption beginnt bei ca. 4000 cm⁻¹ und bei 4300 cm⁻¹ ist seine Transmission praktisch auf Null abgefallen. Die so erhaltene Idler-Pulsenergie ist durch Kreise dargestellt. Wie man erkennt, erreicht die maximale Pulsenergie des Idlers ca. 0.16 mJ bei 3000 cm⁻¹. Bei 4000 cm⁻¹ sind es noch ca. 0.05 mJ und bei 1700 cm⁻¹ nur ca. 0.02 mJ.

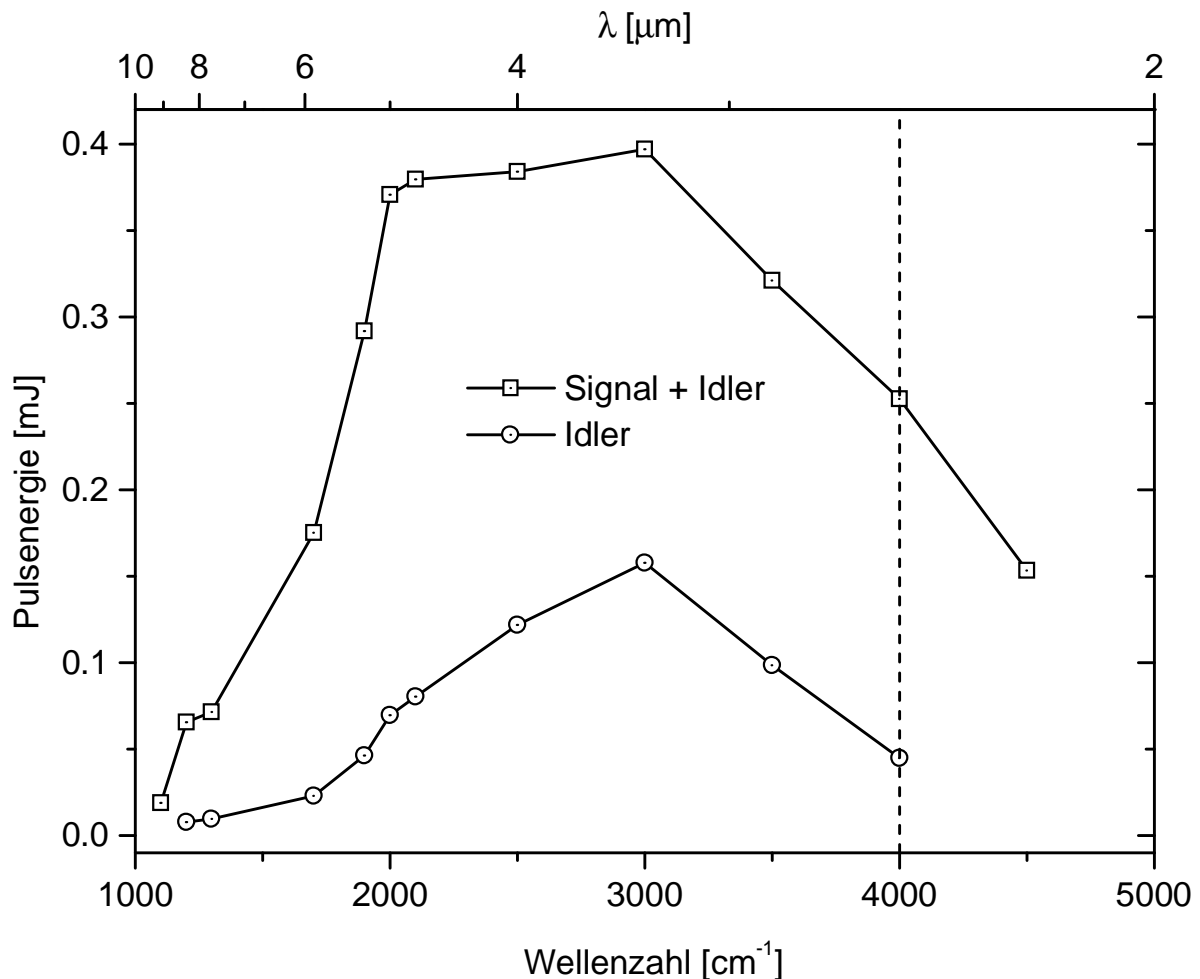


Abbildung 3.11: Gemessene IR-Pulsenergien des aktuellen Systems für einige Frequenzen des Idlers. Die vertikale Linie bei 4000 cm⁻¹ verdeutlicht den Beginn der Absorption des Germanium-Filters.

4 Summenfrequenzspektroskopie von Kohlenmonoxid an der Grenzfläche Elektrolyt/Pt(111)

4.1 Experimenteller Aufbau

Nachdem wir in den Kapiteln zuvor den Aufbau des Lasersystems beschrieben haben, widmen wir uns jetzt einer Anwendung: der Summenfrequenzspektroskopie an der Grenzfläche Elektrolyt/Festkörper. Dabei werden zwei Laserstrahlen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 auf der Grenzfläche überlagert und in einem nichtlinearen Prozeß zweiter Ordnung Strahlung mit der Summenfrequenz $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ erzeugt. Zur Diskussion der technischen Realisierung möchten wir auf Abbildung 4.1 verweisen, wo eine Übersicht über das vollständige Lasersystem wiedergegeben ist.

Als Ausgangsbasis zur Summenfrequenzerzeugung verwenden wir 532 nm Pulse, welche durch Frequenzverdopplung mit einem Teil der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Strahlung erzeugt werden, und einen in der Frequenz durchstimmbaren Infrarot-Strahl. Eine Verzögerungsstrecke für den frequenzfesten Strahl gewährleistet dabei ein zeitgleiches Auftreffen beider Teilstrahlen auf der Grenzfläche. Diese Verzögerungsstrecke besteht aus drei 45°-Spiegeln für 532 nm und zwei 0°-Umlenkprismen, die für 532 nm antireflexbeschichtet sind. Zur Feinanpassung der Verzögerungsstrecke ist eines der beiden 0°-Prismen auf einem Verschiebetisch montiert. Der letzte 45°-Spiegel ist dabei so eingebaut, daß der durchstimmbare und der frequenzfeste Strahl unter einem Winkel von ca. 1° *nichtkollinear* auf der Grenzfläche überlagert werden können. Diese nichtkollineare Summenfrequenzerzeugung hat mehrere Vorteile:

- a) Der durchstimmbare infrarote Puls muß nicht durch den (letzten) 45°-Spiegel transmittieren, weshalb er dabei keine Verluste erleidet. Dieser 45°-Spiegel müßte im kollinearen Fall zusätzlich aus einem für die infrarote Strahlung transparenten Material bestehen (z.B. CaF₂).
- b) Das Summenfrequenzsignal wird räumlich von den beiden erzeugenden Pulsen getrennt, was die Detektion des Signals vereinfacht.
- c) Im kollinearen Fall würde am Aluminium-Einkoppelspiegel durch den wesentlich besseren Überlapp der Pulse als im nichtkollinearen Fall ein starkes SFG-Signal entstehen, welches das SFG-Signal von der Probe überlagern würde.

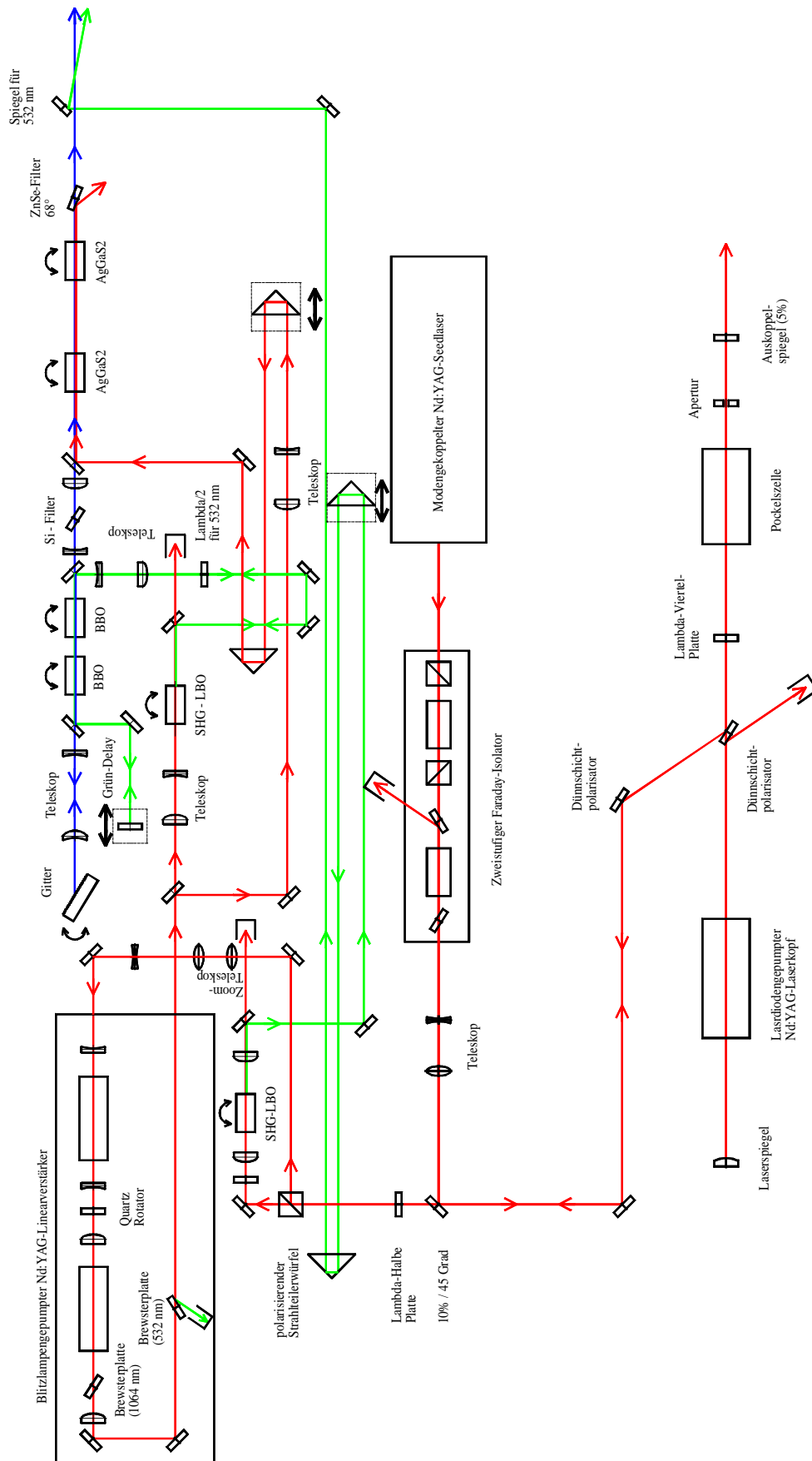


Abbildung 4.1: Übersicht über das System zur Summenfrequenzerzeugung, bestehend aus regenerativem Verstärker, Linearverstärker, parametrischen BBO-Erzeuger/Verstärker und AgGaS₂-Verstärker.

In Abbildung 4.2 ist der Aufbau abgebildet, welcher zur Summenfrequenzerzeugung an der Fest/Flüssig-Grenzfläche benutzt wurde. Dieser Aufbau wurde im Rahmen der Promotionsarbeit von Frank Dederichs [Dede99] entwickelt und konnte durch geringfügige Anpassungen übernommen werden.

In der Abbildung erkennt man den weiteren Verlauf der Strahlen aus dem Lasersystem in Abbildung 4.1. Bei der Beschreibung des Aufbaus starten wir mit dem durchstimmbaren Laserstrahl (ca. 1.2 - 8.3 μm), der in Abbildung 4.2 von unten rechts kommend eingestrahlt wird und der mit dem frequenzfesten Strahl ($\lambda = 532 \text{ nm}$) unter einem Winkel von etwa 1° *nicht-kollinear* auf der Grenzfläche überlagert wird. Vorher durchlaufen beide Strahlen eine CaF_2 -Linse ($f = +300 \text{ mm}$, ca. 21.5 cm von der Grenzfläche entfernt) und werden fokussiert. Der Fokus der beiden Strahlen liegt dabei, zur Vermeidung von Beschädigungen, hinter der Grenzfläche. Beide Strahlen sind senkrecht bezüglich der Tischfläche polarisiert und damit parallel bezüglich der Einfallsebene auf der Grenzfläche.

Schwankungen von Pulsdauer und Pulsenergie sowie Richtungsschwankungen der Laserstrahlung haben eine Schwankung des SFG-Signals zur Folge. Deshalb ist es notwendig, eine *Korrektur* oder *Normierung* der Meßsignale durchzuführen, die diese Schwankungen eliminiert. Dazu ist hinter der CaF_2 -Linse ein CaF_2 -Strahlteiler in den Strahlengang gestellt, an dem ein geringer Teil der beiden Laserstrahlen reflektiert wird. Die reflektierten Anteile werden mittels eines Aluminium-Spiegels auf ein 3 mm dickes polykristallines Zinksulfid(ZnS)-Plättchen als Referenzprobe reflektiert und erzeugen dort ein starkes Volumen-SFG-Signal. Der optische Weg von der CaF_2 -Linse bis zum ZnS -Plättchen ist dabei genauso groß, wie der Abstand von der CaF_2 -Linse bis zur Platin-Probe.

Das Volumen-SFG-Signal des ZnS -Plättchens, dessen SFG-Suszeptibilität in dem zu untersuchenden Spektralbereich näherungsweise konstant ist, unterliegt jedoch den gleichen Schwankungen durch die Laserquelle wie das Signal von der Probengrenzfläche und kann deshalb zur Normierung der Probenspektren verwendet werden. Wir bezeichnen dieses Volumen-SFG-Signal deshalb kurz als Referenz-Signal, während wir das an der Probe entstehende Grenzflächen-SFG-Signal kurz als Proben-Signal bezeichnen. Die Normierung erfolgt durch Division von Proben-Signal durch Referenz-Signal.

Dem ZnS -Plättchen folgen zwei dielektrische Strahlteiler, die hochreflektierend für die intensive 532 nm Strahlung sind, die SFG-Strahlung jedoch weitgehend transmittieren (bis auf die Reflexionsverluste). Die transmittierte SFG-Strahlung wird mit einer Linse auf den Eintrittsspalt eines 1/8 m-Doppelmonochromators fokussiert und die durch den Austrittsspalt tretende

Strahlung mit einem Photomultiplier registriert. Die vom Photomultiplier erzeugten Spannungspulse werden mit einem Integrator verarbeitet und mit dem Meßprogramm, welches auch die Kristalle und die Monochromatoren steuert, ausgelesen.

Die durch den CaF_2 -Strahlteiler transmittierten Teilstrahlen werden an einem Aluminiumspiegel reflektiert und treffen unter einem Einfallswinkel von ca. 60° auf die Platinprobe, die sich in der elektrochemischen Zelle befindet (die Besprechung der elektrochemischen Zelle wird später erfolgen). Der Winkel von 60° wurde gewählt, weil durch Rechnungen gezeigt wurde, daß bei diesem Einfallswinkel für p-polarisierte Laser- und SFG-Strahlung das größte SFG-Signal für das Schichtsystem Platin/Elektrolyt/ CaF_2 zu erwarten ist [Dede99].

Die an der Probengrenzfläche erzeugte Strahlung trifft noch vor dem zweiten Aluminiumspiegel auf einen dielektrischen Filter für 532 nm. Dieser reflektiert hauptsächlich die verbleibende intensive grüne Pumpstrahlung und schützt damit den folgenden Aluminiumspiegel vor Beschädigung. Die dem Aluminiumspiegel folgende Sammellinse im Strahlengang bewirkt eine Bündelung des durch die Fokussierung durch die CaF_2 -Linse divergenten Strahls. Die folgenden drei dielektrischen Filter unterdrücken weiter die restliche 532 nm Strahlung. Die transmittierte SFG-Strahlung wird mit einer Sammellinse auf den Eintrittsspalt eines 1/8 m-Doppelmonochromators (gleicher Typ wie bei der Referenzsignaldetektion) fokussiert, die durch den Monochromator transmittierte Strahlung mit einem Photomultiplier registriert, mit einem Integrator verarbeitet und mit dem Meßrechner ausgelesen.

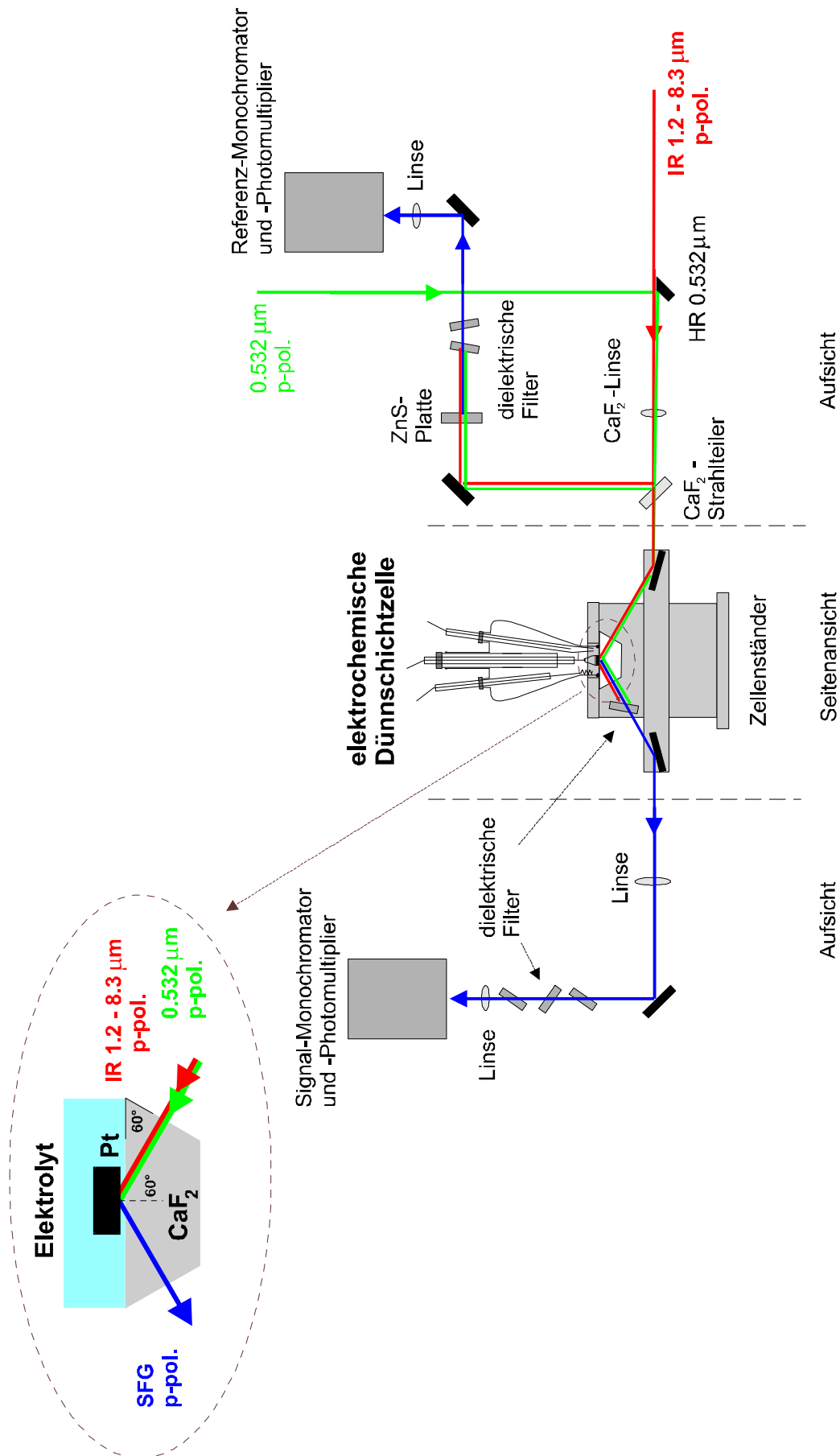


Abbildung 4.2: Aufbau des Experiments zur Summenfrequenzerzeugung an der Fest/Flüssig-Grenzfläche (leicht abgeändert aus [Dede99]).

Die elektrochemische Zelle, die auch in Abbildung 4.2 zu sehen ist, wurde mit Zellenständer und CaF_2 -Prisma ohne Veränderung aus einem bestehenden Aufbau übernommen [Dede99] und ist in Abbildung 4.3 a) vergrößert wiedergegeben. Dort erkennt man das CaF_2 -Prisma und darauf aufsetzend den unten offenen Glaskolben, der mit einem Kalrez[®]-Ring abgedichtet wird.

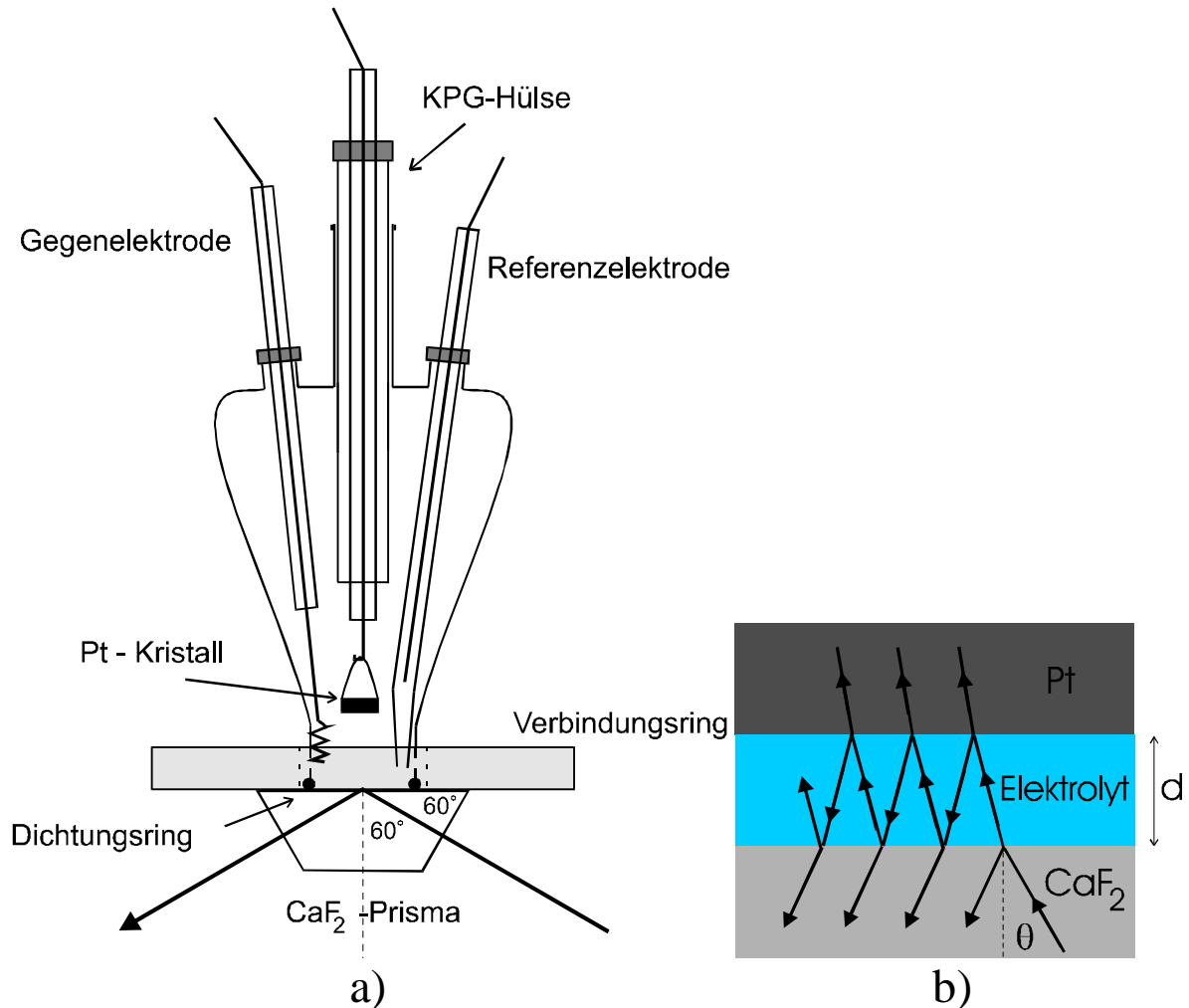


Abbildung 4.3: a) Die elektrochemische Dünnschichtzelle. b) Skizze des Strahlenverlaufs zwischen CaF_2 -Prisma, Elektrolyt und Platin-Probe. Beide Abbildungen aus [Dede99].

Die **Referenzelektrode**, eine reversible Wasserstoffelektrode (kurz RHE, Reversible Hydrogen Electrode), die aus einem unten offenen Glasröhrchen mit einem mittig durchgeführten Platindraht besteht, wird durch eine Öffnung oben rechts in den Zellenkörper eingeführt. Dieses Röhrchen wird in die bereits mit Elektrolyt gefüllte Zelle getaucht und so ebenfalls mit Elektrolyt gefüllt. Vor jedem Experiment mußte diese Referenzelektrode „geladen“ werden. Dazu wurde zwischen Gegen- und Referenzelektrode für etwa 2 Minuten eine Spannung von 18 V angelegt, so daß es zur Wasserstoffentwicklung an der Referenzelektrode kam. Der Elektrolyt in der Referenzelektrode wurde dadurch mit Wasserstoff gesättigt, es stiegen Wasserstoffbläschen auf, und es bildete sich eine Wasserstoffgas-Blase über dem Elektrolyten. Gleichzeitig

entstand an der Gegenelektrode Sauerstoff, der durch Spülen des Elektrolyten mit Argon aus dem Elektrolyten und der Zelle verdrängt werden mußte.

Oben links in Abbildung 4.3 a) ist eine weitere Öffnung zu erkennen, in der die **Gegenelektrode** eingeführt wird. Diese besteht ebenfalls aus einem Platindraht, der in den Elektrolyt getaucht wird und der zur Oberflächenvergrößerung einige gebogene Windungen im Elektrolyten besitzt.

In der Mitte der Zelle befindet sich eine Öffnung für die **Arbeitselektrode**. Diese Öffnung besteht aus einer KPG-Hülse mit Welle, die sich in der Höhe verschieben läßt. Durch die Welle ist ein am unteren Ende zu einem Haken gebogener Platindraht geführt, an dem der zu untersuchende Platin-Kristall mit einem Drahtbügel aus Platin gehängt werden kann. Zusätzlich wird durch einen sehr dünnen (nicht eingezeichneten) Platindraht eine elektrische Kontaktierung der Platinprobe gewährleistet, selbst wenn die Platinprobe nicht am „Haken“ hängt.

Durch Verschieben der Welle in der KPG-Hülse kann der Kristall in den Elektrolyten gelassen und vorsichtig auf das CaF_2 -Prisma abgesetzt werden. Um eine Beschädigung des Kristalls zu vermeiden, liegt der Kristall dabei nur mit seinem Eigengewicht auf.

Wegen der starken Absorption von Flüssigkeiten im mittleren Infrarot ist es notwendig, die Flüssigkeit hinreichend dünn zu machen. Aufgrund eines gehemmten Austausches zwischen Dünnschicht- und Volumenelektrolyt kann es dann jedoch zu einer Verarmung oder Anreicherung von Spezies durch Elektrodenprozessen kommen [Iwas97].

Zum Absaugen von altem bzw. Nachfüllen von neuem Elektrolyten sind noch weitere Anschlüsse vorhanden, die allerdings der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet sind.

Vor jedem Experiment wurde die Zelle und alle mit dem Elektrolyten in Berührung kommenden Teile in Caroscher Säure (96%-ige Schwefelsäure + 30%-iges Wasserstoffperoxid im Verhältnis 3:1) mindestens einen Tag lang gelagert und anschließend sorgfältig mit ultrareinem Wasser abgespült. Da das CaF_2 -Prisma leicht hygroskopisch ist, wird es nicht ausgekocht, sondern nur sorgfältig mit Methanol bzw. kaltem Wasser abgespült und zwischen den Experimenten trocken gelagert. Die mit dem Kristall in Berührung kommenden Chemikalien (also auch der Elektrolyt) hatten folgende Reinheitsgrade:

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
H ₂ O	18.2 MΩcm, <10 ppb TOC	Millipore Milli-Q Plus System
H ₂ SO ₄	„Suprapur®“	Merck
CO	≥99.997%	Messer Griesheim
Ar	≥99.999%	Messer Griesheim

Zusätzlich wurden vor jedem Experiment alle mit dem Elektrolyten in Berührung kommenden Platindrähte (Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode) mit einem Butangasbrenner bis zur Glut (orange-farbig) erhitzt, um Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Das Abkühlen der Drähte erfolgte dabei in der elektrochemischen Zelle, die zu dieser Zeit bereits mit Elektrolyt gefüllt war. Dieser wurde, zur Verdrängung von Sauerstoff aus dem Elektrolyten, dabei ständig mit Argongas gespült.

4.2 Präparation und Charakterisierung der Pt(111)-Oberfläche mittels zyklischer Voltametrie

Die in dieser Arbeit verwendete Probe ist ein Platin-Einkristall mit einer wohldefinierten (111)-Oberfläche (Fehlorientierung < 0.5°). Der Kristall hat eine zylindrische Form, ist 3-4 mm dick und hat einen Durchmesser von 10 mm. Vor jedem Versuch wurde der Kristall mit der Methode der Flammentemperatur [Clav80] präpariert. Dabei wurde der Kristall mit einem Gasbrenner (wir verwendeten dabei ein Propan-Butan-Gasgemisch) bis zur Rotglut erhitzt und der noch glühende Kristall in die elektrochemische Zelle geführt, ohne jedoch in den Elektrolyten zu tauchen. In Argonatmosphäre wurde der Kristall für 4 - 6 Minuten abgekühlt. Anschließend wurde die Probe unter Potentialkontrolle kurz in den Elektrolyten abgesenkt und sofort wieder leicht angehoben, so daß sich ein Flüssigkeitsmeniskus zwischen Kristall und Flüssigkeitsoberfläche bildete und deshalb nur die orientierte Kristallfläche mit dem Elektrolyten in Berührung kam [Dick76].

In diesem Zustand wurde dann die zyklische Voltametrie durchgeführt, um die Reinheit und die strukturellen Eigenschaften der Elektrodengrenzfläche zu überprüfen. War das Ergebnis zufriedenstellend, wurde der Kristall *vorsichtig* auf das CaF₂-Prisma abgesetzt, und die eigentliche SFG-Messung konnte beginnen. Das zyklische Voltamogramm einer sauberen und wohl-

rientierten Pt(111)-Oberfläche in Kontakt mit einem Elektrolyten aus 0.5 molarer Schwefelsäure ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben.

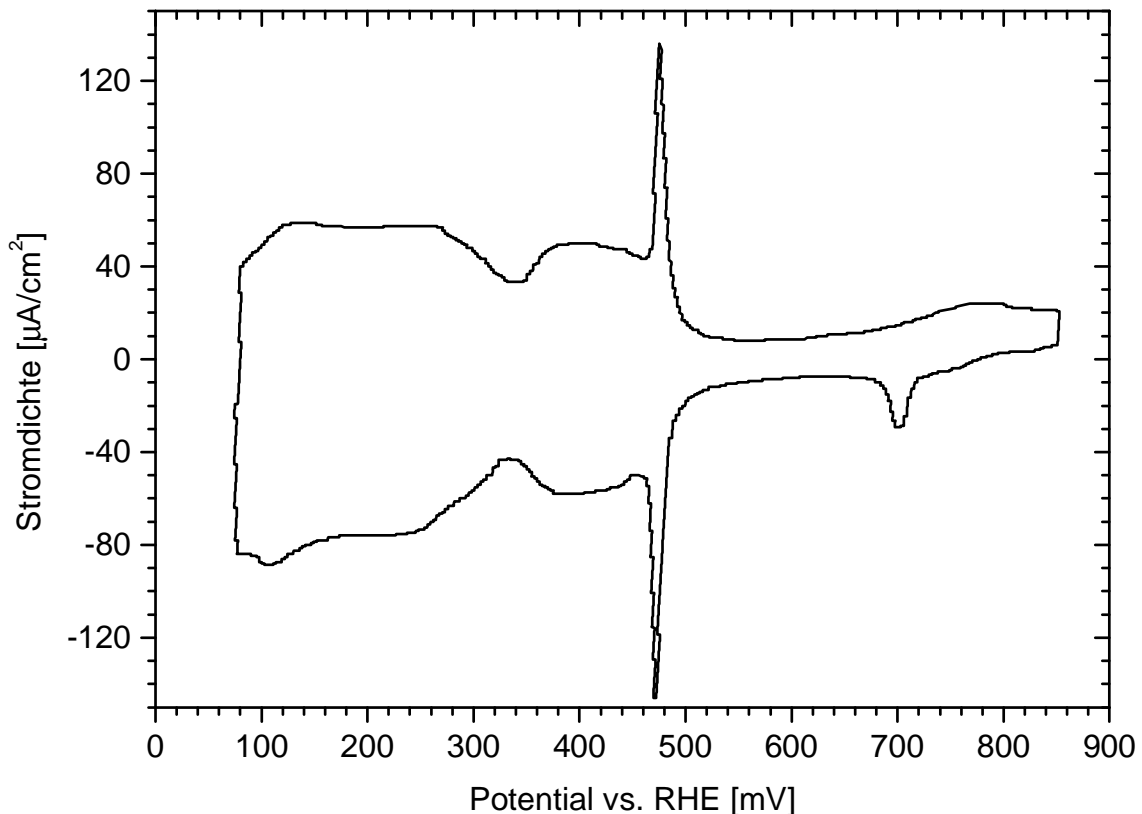


Abbildung 4.4: *Zyklisches Voltamogramm einer sauberen und wohlorientierten Pt(111)-Oberfläche in Kontakt mit einer 0.5 molaren Schwefelsäure (Vorschub: 50 mV/sec).*

Da dieses zyklische Voltamogramm wichtig zur Charakterisierung der Kristalloberfläche und der Reinheit des Elektrolyten ist, soll es hier kurz diskutiert werden. Das breite Band von 80 bis ca. 320 mV ist auf die Desorption (positiver Vorschub) bzw. Unterpotentialabscheidung (negativer Vorschub) von atomaren Wasserstoff zurückzuführen, weshalb dieser Bereich auch als Wasserstoffbereich bezeichnet wird. Die Glattheit dieses Bereiches deutet auf eine Probe mit wenigen Oberflächendefekten hin [Clav90]. Im Bereich von etwa 300 - 500 mV findet eine Adsorption/Desorption von Sulfat- oder Bisulfat-Ionen statt [Mark99].

Das scharfe Maximum bei ungefähr 475 mV ist auf eine strukturelle Umordnung der Sulfat/Bisulfat-Adsorbatschicht zurückzuführen [Funt95], wobei die Höhe und Schärfe des Maximums auf eine gut geordnete Oberfläche in einer sauberen elektrochemischen Umgebung deutet [Clav90]. Zwischen ca. 520 - 660 mV (in der Abbildung als schlanker Hals erkennbar) fließt ein kapazitiver Strom, der durch eine Umladung der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen wird. Das Maximum bei ca. 700 bzw. 780 mV erinnert an den sogenannten „Butterfly“-Peak bei dem System Pt(111) in 0.1 molarer Perchlorsäure (HClO_4) (siehe z.B.

[Golz86]) und ist möglicherweise auf eine Auffüllung von Sulfat/Bisulfat-freien Platinplätzen mit OH_{ad} -Molekülen zurückzuführen [Mark99].

4.3 Bearbeitung der Rohdaten

Beim Test der Photomultiplier stellte sich eine Nichtlinearität unter Betriebsbedingungen heraus, d.h. es bestand kein linearer Zusammenhang zwischen eingestrahelter Pulsenergie und den von den Photomultipliern gelieferten Signalen. Um diese Nichtlinearität, die wahrscheinlich auf die Alterung der Photomultiplier zurückzuführen ist, aus den Meßspektren eliminieren zu können, wurde an jedem Meßtag eine Eichmessung beider Photomultiplier durchgeführt und die ermittelten nichtlinearen Abhängigkeiten durch Polynome 6. Ordnung angepaßt. Mit diesen Polynomen wurden die Meßwerte der Spektren korrigiert.

Zusätzlich wurde nach jeder Meßreihe eine Frequenzzeichnung der durchstimmbaren Infrarotstrahlung bei ca. 2350 cm^{-1} durchgeführt. Dazu wurde die IR-Pulsenergie nach einer Propagation durch ca. 30 cm in Luft im Frequenzbereich von 2300 bis 2400 cm^{-1} gemessen. In diesem Frequenzbereich liegt eine Absorptionsdoppelbande des atmosphärischen CO_2 , dessen Absorptionsspektrum ein lokales Maximum bei 2349 cm^{-1} besitzt. Abbildung 4.5 zeigt eine typische Messung dieser Absorption. In der Regel ergaben sich Abweichungen von 3 bis 4 cm^{-1} , um die die Spektren korrigiert werden mußten.

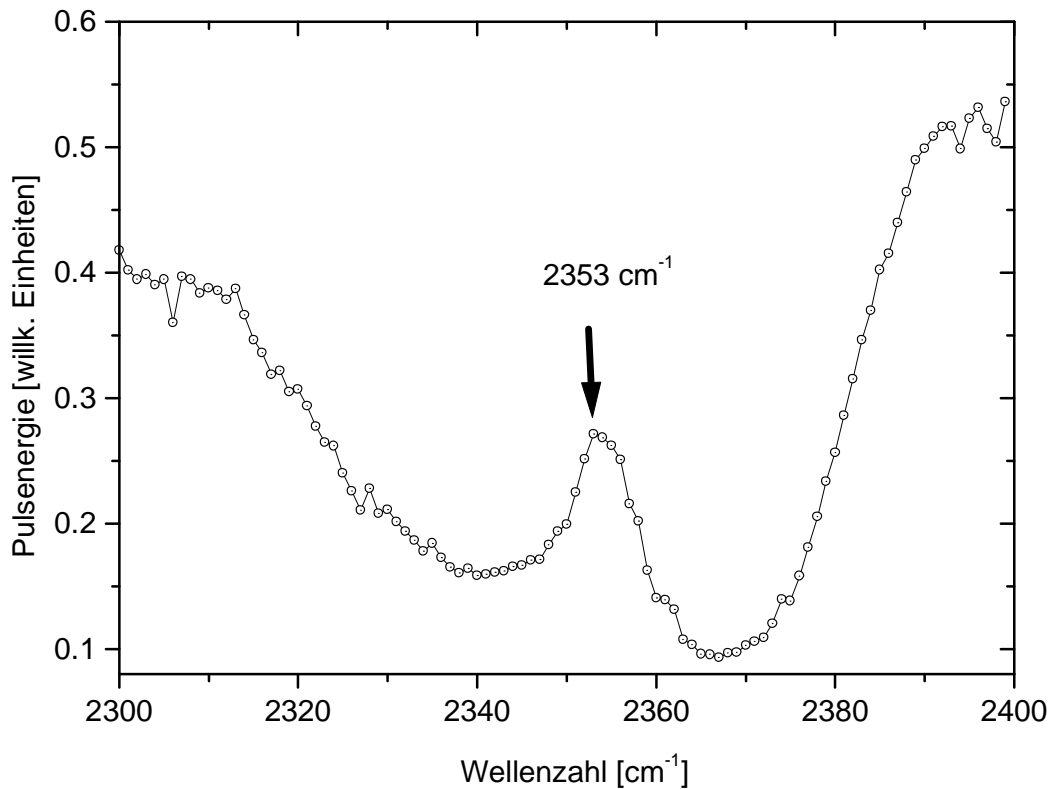


Abbildung 4.5: Messung der durch ca. 30 cm Luft transmittierten Infrarot-Strahlung des durchstimmbaren Lasersystems.

4.4 Auswertung der Spektren

Da die Moleküle auf einer Metalloberfläche adsorbiert sind, kann nur die Feld-Komponente der IR-Strahlung *senkrecht* zur Metalloberfläche (z-Richtung) effektiv Schwingungen der adsorbierten Moleküle anregen (Dipol-Auswahlregel). Die SFG-Spektren wurden mit folgender Funktion angepaßt:

$$I_{SFG}(\omega_{IR}) = \left| \left(A_0 + \sum_{k=1}^n \frac{A_k e^{i\varphi_k}}{\omega_{IR} - \omega_k + i\gamma_k/2} \right) F_{zz}^{IR}(\omega_{IR}, d, \vartheta) \right|^2 \quad (4.1)$$

Der Faktor $F_{zz}^{IR}(\omega_{IR}, d, \vartheta)$ ist der „Fresnelfaktor“ für die IR-Strahlung, der spezifisch für das Schichtsystem ist und stark mit der Frequenz ω_{IR} der IR-Strahlung, der Schichtdicke d des Elektrolyten und dem Einfallswinkel ϑ der IR-Strahlung auf das Schichtsystem variiert. In der Dissertationsarbeit von Frank Dederichs [Dede99] wurde gezeigt, daß bei dem vorliegenden Schichtsystem und einer angenommenen Schichtdicke des Elektrolyten von 1.5 μm ein Einfallswinkel $\vartheta = 60^\circ$ zu einem maximalen SFG-Signal führt.

In Gleichung (4.1) ist für das Summenfrequenzsignal eine Abhängigkeit der Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ folgender Form angenommen worden:

$$\chi^{(2)} = A_0 + \sum_{k=1}^n \frac{A_k e^{i\varphi_k}}{\omega_{IR} - \omega_k + i\gamma_k/2} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}(\omega_{IR}) \quad (4.2)$$

$\chi_R^{(2)}(\omega_{IR})$ beinhaltet dabei n Resonanzen, die durch die n Schwingungsmoden der adsorbierten Moleküle erzeugt werden. $\chi_{NR}^{(2)}$ ist ein nichtresonanter Beitrag [Zhu87], der von elektronischen Anregungen der Grenzfläche herrührt, die resonant mit der Summenfrequenz sind und deren Frequenzabhängigkeit oft vernachlässigbar ist [Dede2000]. Die im Elektrolyten gelösten Moleküle erzeugen aufgrund ihrer statistischen Orientierungen ein in Dipolnäherung vernachlässigbares SFG-Signal. Die Amplituden A_0 , A_k , die Resonanzfrequenzen ω_k , die Linienbreiten γ_k und die Phasen φ_k sind die Parameter bei der Anpassung der Linienform (4.1) an die Meßspektren.

Die Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ beinhaltet alle relevanten Tensorelemente der Oberfläche für die Polarisationskombination *ppa*, d.h. die beiden eingestrahnten Laserstrahlen sind parallel ($p \equiv$ parallel) polarisiert bezüglich der Einfallsebene auf der Probe und das erzeugte SFG-Signal wird ohne Selektion der Polarisation ($a \equiv$ alle Polarisationen) detektiert.

4.5 Die Adsorption von Kohlenmonoxid an der Grenzfläche Elektrolyt/Pt(111)

Das System CO auf Pt(111) ist seit geraumer Zeit Bestandteil vieler Untersuchungen, weil Platin ein wichtiges Katalysator-Metall ist und weil die Adsorption von CO auf Platin ein bekanntes Modellsystem für die Adsorption von Molekülen auf Festkörperoberflächen darstellt. Zunächst fanden solche Untersuchungen unter UHV-Bedingungen statt. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) der CO-Streckschwingungen, Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), sowie Messung der thermischen Desorption und Elektronenaustrittsarbeit haben gezeigt, daß CO bei Raumtemperatur auf Platin adsorbiert, um bei höheren Temperaturen (400-500 K) ohne merkliche Dissoziation zu desorbieren [Ertl77, Froi77]. Bei einer Bedeckungen von $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ bildet sich eine geordnete $c(4 \times 2)$ -Struktur, bei der jeweils 50% der CO-Moleküle auf Spitzen- bzw. auf Brückenplätzen adsorbieren [Schw89]. Die entsprechenden Frequenzen der intramolekularen Streckschwingung liegen bei 2094 cm^{-1} und 1854 cm^{-1} [Olse88, Klün96]. Bei Bedeckungen von $\theta_{\text{CO}} < 0.3$ adsorbiert CO nur auf Spitzenplätzen. In Abbildung 4.6 sind drei mögliche Bindungsgeometrien in einer räumlichen Darstellung wiedergegeben.

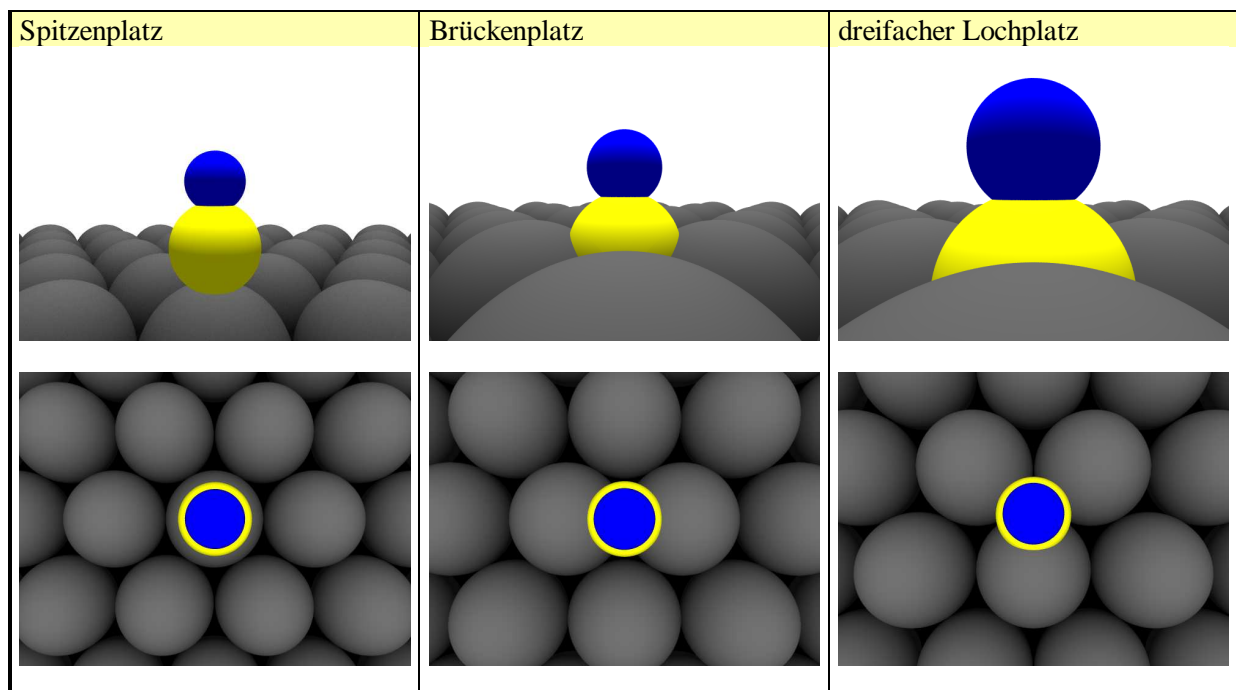


Abbildung 4.6: *Verschiedene Adsorptionsmöglichkeiten des CO-Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche, wobei die Adsorption auf dreifachen Lochplätzen auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen nicht stattfindet. Die hellen Kugeln in der Mitte symbolisieren die Sauerstoffatome.*

Die Adsorption von CO an der Platin/Elektrolyt-Grenzfläche interessiert insbesondere auch, weil adsorbiertes CO bei der Elektro-Oxidation einfacher organischer Brennstoffe (z.B. Methanol) als Nebenprodukt entsteht, und die elektrokatalytischen Eigenschaften der Platinoberfläche negativ beeinflusst [Mora95].

Das erste Modell zur Beschreibung der CO-Adsorption auf Oberflächen von Übergangsmetallen stammt aus dem Jahr 1964 von Blyholder [Blyh64]. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, daß nur das höchste besetzte Orbital (HOMO, highest occupied molecule orbitale) und das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO, lowest unoccupied molecule orbitale) des CO-Moleküls an der Bindung beteiligt sind. Dabei findet ein partieller Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Platinoberfläche statt, bei dem die Elektronen in den 1π - und 4σ -Orbitalen des CO praktisch nicht an der Bindung teilnehmen, da sie energetisch weit unterhalb des Fermi-niveaus des Platins liegen. Bei der Bindung findet ein Ladungstransfer aus besetzten $5d$ -Zuständen des Substrates in das niedrigste unbesetzte, stark antibindende 2π -Molekülorbital sowie ein Ladungstransfer aus dem schwach antibindenden 5σ -Molekülorbital des CO in unbesetzte Zustände des Platin statt [Müll89, Müll97] (siehe Abbildung 4.7).

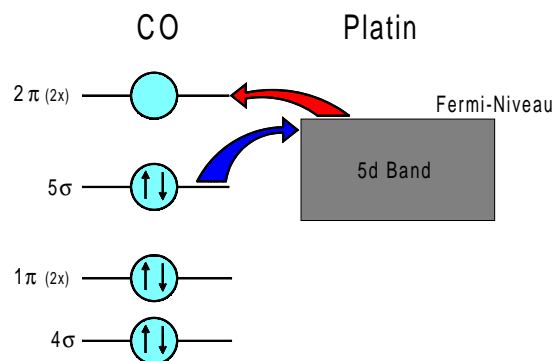


Abbildung 4.7: *Symbolische Darstellung des Ladungstransfers bei der Bindung eines CO-Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche.*

Für alle Adsorptionsplätze ergibt sich eine Schwächung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung und damit eine Absenkung der Streckschwingungsfrequenz gegenüber dem freien Molekül. Ausschlaggebend für diesen Effekt ist dabei der stark bindungslockernde Effekt der Besetzung des antibindenden 2π -Orbitals im CO. In der Reihenfolge Spitzenplatz, Brückenplatz und dreifacher Lochplatz findet man einen Abfall der Streckschwingungsfrequenz.

Die Adsorptionsstrukturen von CO auf Pt(111) im wässrigen Elektrolyten

Die Struktur der adsorbierten CO-Schicht auf der Pt(111)-Oberfläche ist abhängig vom Potential der adsorbatbedeckten Elektrode, aber auch vom Adsorptionspotential. In den SFG-Spektren macht sich eine Änderung der Adsorbatstruktur bei unterschiedlichen Potentialen durch Auftreten unterschiedlicher Resonanzfrequenzen bemerkbar. Die Änderung der Adsorptionsgeometrie wurde in früheren SFG-Messungen der Adsorption von CO auf Pt(111) in 0.1 molarer Perchlorsäure (kurz: 0.1 M HClO₄) zu ungefähr 0.4 V/RHE Elektrodenpotential bestimmt, da bei diesem Potential alle drei charakteristischen Resonanzfrequenzen gleichzeitig beobachtet wurden, während unterhalb dieses Potentials paarweise Resonanzen von Spitzen- und dreifachen Lochplätzen bzw. oberhalb von Spitzen- und Brückenplätzen beobachtet wurden [Dede2000]. Das Potential bei dem der Übergang stattfindet ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen die von Villegas et al. [Ville94] bei STM-Messungen beobachtet wurden, wobei in IRAS-Untersuchungen (IRAS, Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy) die Änderung der Adsorptionsgeometrie erst bei ca. 0.2 V/RHE höheren Potentialen beobachtet wurden [Akem2000, Chan90a].

Man kann also schließen, daß bei diesem System (potentialabhängig) zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien vorliegen. Die beiden Realraummodelle dieser Adsorptionsstrukturen sind in Abbildung 4.8 wiedergegeben.

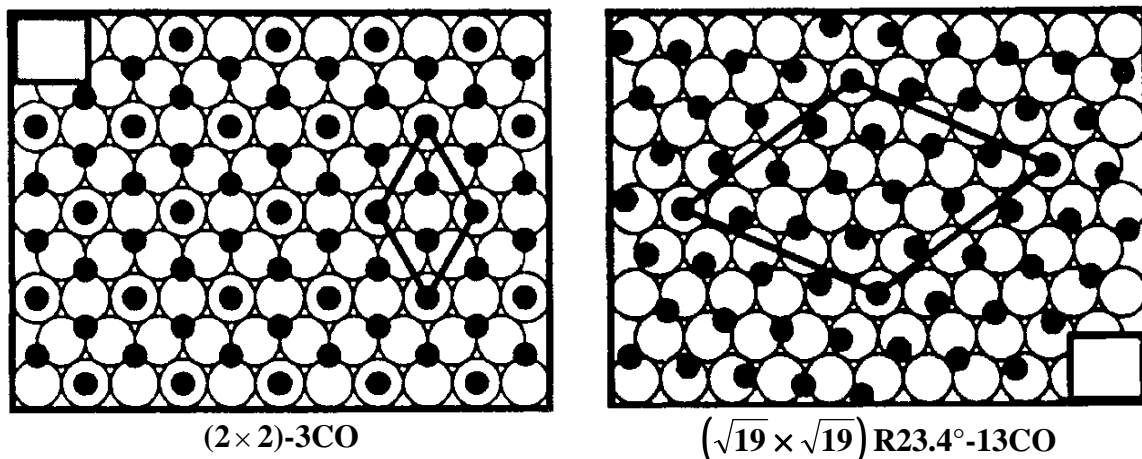


Abbildung 4.8: Realraummodelle von auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiertem CO in einem 0.1 molaren HClO₄-Elektrolyten, welcher mit CO gesättigt ist (aus [Vill94]).

Links in der Abbildung ist die $(2 \times 2)\text{-}3\text{CO}$ -Struktur zu sehen und rechts die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ\text{-}13\text{CO}$ -Struktur, die sich bei Potentialen > 0.4 V/RHE bildet. Diese Realraummodelle stammen aus einer Arbeit von Villegas und Weaver [Vill94], die umfangreiche in-situ Messungen mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) durchführten und diese mit Infrarot-

Spektroskopie kombinierten. Bestätigt wurden diese Ergebnisse in einer Arbeit von Yoshimi et al. [Yosh96].

Für das System CO auf Pt(111) fanden Villegas und Weaver bei ihren STM-Messungen in einem mit CO gesättigten Elektrolyten (Perchlorsäure) bei Potentialen < 0.31 V/RHE eine (2×2) -3CO-Struktur mit einer Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.75$ und bei Potentialen zwischen $0.31 - 0.56$ V/RHE eine $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23.4°-13CO-Struktur mit einer Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 13/19 \approx 0.68$. Sie schlossen aus ihren Messungen, daß bei der (2×2) -3CO-Struktur pro Einheitszelle eine Adsorption von zwei CO-Molekülen auf dreifachen Lochplätzen und einem Molekül auf einem Spitzenplatz vorliegt, während bei der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23.4°-Struktur pro Einheitszelle vier Moleküle auf Spitzenplätzen und die restlichen 12 Moleküle auf asymmetrischen Bindungsplätzen adsorbieren, die als Abweichungen von Spitzen- und Brückenplätzen gedeutet werden. Bei schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind bei dieser Adsorptionsstruktur allerdings nur Spitzen- und Brückenplätze nachweisbar. Durch die Beobachtung der Koexistenz beider Phasen in einem begrenzten Potentialbereich im STM-Experiment kann man schließen, daß sich die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23.4°-13CO-Struktur zunächst keimartig auf der Pt(111)-Oberfläche bildet und mit fortlaufender Zeit bzw. steigendem Potential über die ganze Oberfläche ausbreitet [Vill94].

Bevor wir die Adsorption von CO mit Hilfe der Summenfrequenzerzeugung untersuchen werden, wollen wir kurz die CO-Adsorption auf Pt(111) in **CO-freiem Elektrolyten** diskutieren. Dabei wird das CO bei kleinem Potential (deutlich unterhalb des Umwandlungspotentials) auf der Platinoberfläche adsorbiert und anschließend durch Einleiten von Argon aus dem Elektrolyten verdrängt. Villegas et al. [Vill94] fanden bei ihren Messungen unter diesen Bedingungen im gesamten Spektralbereich bis ungefähr 0.5 mV/RHE auf Pt(111) eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1°-4CO-Struktur mit einem Bedeckungsgrad von $\theta_{\text{CO}} = 4/7 \approx 0.57$. Dabei sind pro Elementarzelle ein CO-Molekül auf einem Spitzenplatz und drei CO-Moleküle auf Brückenplätzen adsorbiert. Friedrich et al. [Frie97] sind dagegen mit SHG- und IRAS-Messungen zu dem Schluß gekommen, daß es unter diesen Bedingungen zwei potentialabhängige Strukturen des CO-Adsorbats auf der Pt(111)-Oberfläche gibt. Sie folgerten aus ihren Messungen, daß CO-Moleküle bei Potentialen kleiner als ≈ 0.3 V/RHE auf Spitzen- und Brückenplätzen, aber auch auf Loch- bzw. lochnahen Plätzen adsorbieren.

Mit in-situ Röntgenbeugung wurde unter den Bedingungen des mit CO-gesättigten Elektrolyten, aber auch des CO-freien Elektrolyten, gefunden, daß die $c(2 \times 2)$ -3CO-Struktur für Poten-

tiale > 0.4 V/RHE in eine ungeordnete Struktur ohne langreichweitige Ordnung übergeht [Luca99, Mark99]. Dieses Ergebnis ließ die Vermutung aufkommen, daß zwischen 0.3 V/RHE und 0.6 V/RHE eine partielle Oxidation des CO stattfindet, die im Voltamogramm als kleiner anodischer Strom sichtbar ist. Dieser Oxidationsstrom wurde von anderen Gruppen bei Pt(111)-Elektroden [Wiec95], aber auch bei polykristallinen Platinelektroden beobachtet [Kuni86].

Nach jetzigem Wissensstand verläuft die Elektro-Oxidation von auf Platin adsorbierten Kohlenmonoxid in zwei Teilschritten (siehe z.B. [Dede99]):



Zur Bestimmung des Potentials, bei dem die Elektro-Oxidation stattfindet, wurde CO bei einem Potential von 100 mV/RHE auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert und anschließend Potentialsprünge auf verschiedene Potentiale durchgeführt. Dabei wurde die resultierende zeitliche Entwicklung eines SHG-Signals von der Elektrolyt/Kristall-Grenzfläche und die Änderung des Elektrodenstroms untersucht [Frie97]. Bei Potentialsprüngen auf $\phi \approx 0.66$ V/RHE setzte unmittelbar eine Oxidation ein, während bei kleineren Potentialen (ab $\phi \approx 0.5$ V/RHE) eine zeitverzögerte Oxidation ($\approx 10^2$ s) beobachtet wurde. Mit IRAS-Messungen wurde für Potentiale $\phi > 0.5$ V/RHE Kohlendioxid (CO_2) nachgewiesen, welches bei der Oxidation des CO an der Elektrolyt/Platin-Grenzfläche entsteht. Dieses Ergebnis einer zeitverzögerten Oxidation des CO-Adsorbats wurde in Messungen von Bergelin et al. ebenfalls beobachtet [Berg98, Berg99].

Nachdem wir die CO-Adsorption in einem CO-freien Elektrolyten diskutiert haben, betrachten wir die CO-Adsorption im Falle eines mit **CO-gesättigten Elektrolyten**. Dabei wird nach der CO-Adsorption, die wie beim zuvor beschriebenen Fall des CO-freien Elektrolyten erfolgt, das CO nicht aus dem Elektrolyten verdrängt. Vielmehr wird ständig neues CO in den Elektrolyten eingeleitet und somit eine Verarmung von adsorbiertem CO vermieden. Da wir die dabei auftretenden (2×2) - 3CO - und $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Adsorbatstrukturen bereits vorgestellt haben, interessieren uns jetzt deren Potentialabhängigkeit und die der Elektro-Oxidation. Dabei wird angenommen, daß die Oxidation von im Elektrolyten gelöstem CO_L genauso verläuft wie die Oxidation von adsorbiertem CO, d.h. das CO_L muß vor der Oxidation auf der Platinoberfläche adsorbieren. Da allerdings schon unterhalb des Oxidationspotentials ein merklicher Oxidationsstrom fließt, muß an der Oberfläche oxidiertes CO unmittelbar durch im Elektrolyten gelöstes CO_L ersetzt werden. Für Potentiale oberhalb des Oxidationspotentials geht die CO-

Oxidation so schnell voran, daß ein Gleichgewicht zwischen adsorbiertem und im Elektrolyten gelösten CO_L nicht mehr aufrecht erhalten werden kann und die Adsorbatschicht folglich entfernt wird.

Friedrich et al. [Akem98, Frie97] fanden mit optischer Frequenzverdopplung unter diesen Bedingungen⁵ bei CO auf Pt(111) ein Phasenumwandlungspotential der CO-Adsorbatstruktur von $\phi \approx 0.65$ V/RHE und ein Oxidationspotential des CO von $\phi \approx 0.88$ V/RHE. Parallel dazu wurde ab $\phi \approx 0.5$ V/RHE ein schwach ansteigender anodischer Strom im elektrochemischen Voltammogramm beobachtet, der durch die Oxidation von im Elektrolyten gelösten CO_L zu CO_2 bedingt ist [Cara91] und der bei steigendem Potential durch die Entfernung des CO-Adsorbates einen starken Anstieg zeigt.

Da in einem CO-freien Elektrolyten bei einem Potential oberhalb von $\phi \approx 0.5$ V/RHE die CO-Adsorbatschicht auf einer Pt(111)-Elektrode nicht stabil ist, erwarten wir ungefähr ab diesem Potential auch für unsere Experimente mit einem CO-gesättigten Elektrolyten eine deutliche Abnahme der SFG-Intensitäten der CO-Streckschwingungen, die für größere Potentiale natürlich noch stärker/schneller ausfallen sollte.

Obwohl von der Oberfläche ständig CO desorbiert wird, wird ständig neues CO von dem Elektrolyten readsorbiert, so daß eine ständige CO Bedeckung der Oberfläche gegeben ist [Iwas97]. Wenn allerdings der Elektrolyt auf eine Bedeckung von wenigen Mikrometer beschränkt ist, kann die Konzentration des Adsorbats in dem Oberflächenelektrolyten eine zeitabhängige Größe sein. Bei einer genügend großen Reaktionsrate kann der Verlust des CO im Dünnschichtelektrolyt so groß werden, daß die CO-Diffusion aus dem umgebenden Volumenelektrolyten zu klein ist, um die CO-Verluste zu kompensieren. Abhängend von der Messdauer des SFG-Experiments kann es deshalb bei kleinem Volumen des Dünnschichtelektrolyten (kleiner 4×10^{-4} mL) zu einer Reduzierung des adsorbierten CO kommen [Dede2000].

Bei Untersuchungen darf man bei der Analyse der relativen Intensitäten allerdings *nicht* von den relativen Intensitäten der Banden auf das Verhältnis der Anzahl der CO-Moleküle auf den zugehörigen Adsorptionsplätzen schließen. Der Grund ist, daß in einer Adsorbatschicht mit verschiedenen Adsorbaten (bezüglich Adsorptionsplatz oder Art der chemischen Bindung) eine deutliche Intensitätsumverteilung zwischen den Resonanzen des Schwingungsspektrums stattfinden kann [Pers81]. Abhängig von der Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der adsor-

⁵ Durch die Verwendung von Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich waren sie nicht auf die Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten beschränkt, da der Elektrolyt in diesem Bereich keine nennenswerte Absorption besitzt.

bierten Moleküle, kommt es dabei zu einem Intensitätsübertrag von der nieder- zur höherfrequenten Resonanz.

Mit der Konstruktion des neuen 500 Hz schnellen Lasersystems ist es jetzt möglich geworden, schneller ablaufende Prozesse (oder Systeme mit kleineren Signalen) zu untersuchen, die mit dem alten 10-Hz-Lasersystem nicht zugänglich waren [Dede99].

4.6 Diskussion der SFG-Spektren der CO-Adsorption auf Pt(111) im wäßrigen Elektrolyten

Nachdem wir bis jetzt die Ergebnisse früherer SHG- und Voltametrie-Untersuchungen diskutierten, wollen wir nun die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen SFG-Spektren vorstellen und diskutieren. Dabei werden wir die Ergebnisse vorstellen, die sich unter verschiedenen Bedingungen ergeben haben.

Adsorption bei 80 mV/RHE und Sprung auf 500 mV/RHE

Wir beginnen mit einer SFG-Messung, die in Abbildung 4.9 wiedergeben ist und bei der CO auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert wurde. Ausgangspunkt dieser Messung ist eine flammengetemperte Pt(111)-Oberfläche, die nach einer Abkühlzeit von ca. 4 Minuten in den Elektrolyten getaucht wurde. Dieser bestand aus 0.5 molarer Schwefelsäure (H_2SO_4), in die CO-Gas bei einem Potential von 80 mV/RHE in den Elektrolyten geleitet und dadurch mit CO gesättigt wurde. Anschließend wurde der Kristall bei unverändertem Potential auf das CaF_2 -Prisma abgesetzt, so daß er nur mit seinem Eigengewicht auflag.

In den ersten beiden Spektren der Serie wurden die besonders interessierenden Spektralbereiche von 1765 - 1815 cm^{-1} bzw. 2035 – 2095 cm^{-1} mit einer Schrittweite von 2 cm^{-1} gemessen, während der restliche Spektralbereich mit einer größeren Schrittweite von 5 cm^{-1} gemessen wurde. Zusätzlich ist bei diesen Spektren der intensitätsschwache Spektralbereich von 1765 - 1815 cm^{-1} jeweils in einem separaten Ausschnitt vergrößert dargestellt. In den folgenden Spektren wurde die Schrittweite im gesamten Spektralbereich auf 5 cm^{-1} erhöht und dadurch die Meßdauer pro Spektrum von 11 Minuten und 6 Sekunden auf 8 Minuten und 30 Sekunden verkürzt.

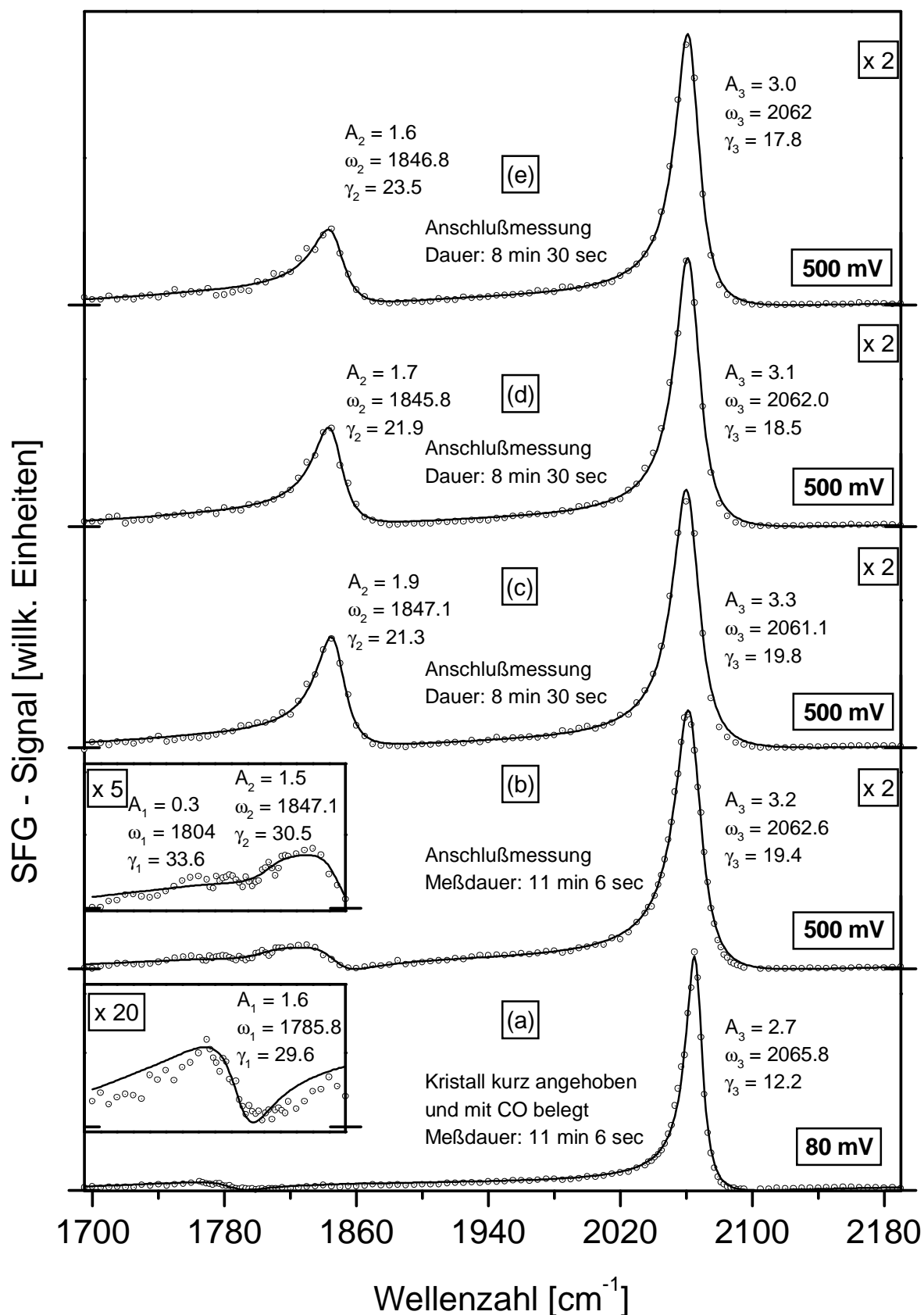


Abbildung 4.9: Summenfrequenzspektren von der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche. Die zeitliche Abfolge ist von unten nach oben und die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen mit Funktion (4.1). Als Elektrolyt wurde eine 0.5 molare Schwefelsäure (H_2SO_4) verwendet.

Ganz unten in Abbildung 4.9 ist das zuerst gemessene SFG-Spektrum (a) mit einem Spektralbereich von $1695 - 2190 \text{ cm}^{-1}$ gezeigt, welches bei einem Potential von 80 mV/RHE gewonnen wurde. Nach Aufnahme des ersten Spektrums wurde das Potential innerhalb einer Sekunde auf 500 mV/RHE erhöht und danach erneut im gleichen Spektralbereich gemessen. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen mit Funktion (4.1), deren Parameter (Amplitude, Resonanzfrequenz und Linienbreite) neben bzw. über der zugehörigen Resonanz angegeben sind.

Man erkennt in Spektrum (a) zwei Resonanzen: eine starke bei 2065.8 cm^{-1} ($\gamma = 12.2 \text{ cm}^{-1}$), welche auf Spitzenplätzen adsorbiertem CO entspricht, und eine schwächere bei 1785.8 cm^{-1} ($\gamma = 29.6 \text{ cm}^{-1}$), welche auf dreifachen Lochplätzen adsorbiertem CO entspricht. Das unmittelbar bei 500 mV/RHE gemessene Spektrum (b) zeigt als auffälligste Änderung eine deutliche Abschwächung der Intensität der stärksten Resonanz um ungefähr den Faktor 2. Da diese Schwächung auch in den folgenden Spektren bestehen bleibt, sind diese Spektren um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

Weiterhin fällt in Spektrum (b) eine neue Resonanz auf, welche ihre maximale Amplitude bei 1847.1 cm^{-1} ($\gamma = 30.5 \text{ cm}^{-1}$) hat und von auf Brückenplätzen adsorbiertem CO verursacht wird. Zusätzlich kann man die zu größeren Frequenzen verschobene Resonanz des auf dreifachen Lochplätzen adsorbierten CO identifizieren. Diese Frequenzverschiebung kann der elektrochemischen Stark-Verschiebung zugeordnet werden [Luo93].

Aufgrund der Schwäche der Resonanzen des auf Loch- und Brückenplätzen adsorbierten CO in Spektrum (b) und der Vielzahl der Anpassungsparameter war es für das Spektrum (b) nicht möglich, eine physikalisch sinnvolle freie Anpassung aller Parameter im Spektralbereich von $1695 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ durchzuführen. Deshalb haben wir den Wert der elektrochemischen Stark-Verschiebung für die Resonanz des auf Lochplätzen adsorbierten CO der Literatur entnommen [Akem2000] und damit die Frequenz dieser Resonanz in Spektrum (b) berechnet.

Da die Resonanz für brückengebundenes CO ebenfalls eine potentialbedingte Verschiebung der Frequenz erfährt, haben wir die entsprechende Resonanzfrequenz aus Spektrum (c) entnommen und bei der Anpassung an Spektrum (b) als weiteren festen Parameter benutzt. Damit ergab sich für den Lochplatz eine Linienbreite von $\gamma = 33.6 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega = 1804 \text{ cm}^{-1}$ fest) und für den Brückenplatz eine Linienbreite von $\gamma = 30.5 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega = 1847.1 \text{ cm}^{-1}$ fest).

Für die Resonanz des auf Spitzenplätzen adsorbierten CO ergab sich bei der Anpassung eine zu kleineren Frequenzen verschobene Resonanzfrequenz von 2062.6 cm^{-1} , einhergehend mit einer deutlich vergrößerten Linienbreite von 19.4 cm^{-1} .

In Spektrum (c) ist die Resonanz des auf Lochplätzen adsorbierten CO nicht mehr sichtbar. Statt dessen ist die Resonanz des auf Brückenplätzen adsorbierten CO ganz deutlich bei 1847.1 cm^{-1} ($\gamma = 21.3 \text{ cm}^{-1}$) sichtbar, während die Resonanz des auf Spitzenplätzen adsorbierten CO keine signifikante Änderung erfahren hat ($\omega = 2061.1 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 19.8 \text{ cm}^{-1}$). Die beiden folgenden Spektren (d) und (e) brachten nur unwesentliche Änderungen der Frequenzen und Linienbreiten der beiden verbliebenen Resonanzen. Erwähnenswert ist allerdings, daß mit fortlaufender Zeit eine leichte Schwächung der Amplituden stattfindet, die auf eine schleichende CO-Desorption bei diesem Potential deutet.

Die beobachtete Verschiebung der Resonanzfrequenz des auf Spitzenplätzen adsorbierten CO bei Erhöhung des Potentials wurde in anderen Arbeiten ebenfalls beobachtet (z.B. [Akem2000, Dede2000]). In diesem speziellen Fall können wir die Stark-Verschiebung aus den Spektren allerdings nicht bestimmen, da diese Änderung der Resonanzfrequenzen bedingt ist durch eine Kombination aus Umstrukturierung der CO-Adsorbatschicht auf der Pt(111)-Fläche und elektrochemischer Stark-Verschiebung.

Bei kleineren Potentialänderungen, bei denen keine Änderung der CO-Adsorbatstruktur auftritt, sind die Verschiebungen der Resonanzfrequenzen (bei konstantem Bedeckungsgrad θ_{CO}) auf zwei physikalische Ursachen zurückzuführen:

- einer Modifizierung der chemischen Bindung bei Änderung des Potentials ϕ und
- dem elektrischen Stark-Effekt, der die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung durch das lokale elektrische Feld ändert [Lamb96].

Im allgemeinen müssen beide Effekte berücksichtigt werden, obwohl in einigen Fällen die Dominanz eines Effektes gefunden wurde [Müll89, Müll97, Wang99].

Den chemischen Effekt kann man auch qualitativ verstehen, denn bei positiveren Potentialen wird die Oberfläche ebenfalls positiver geladen, der Ladungstransfer in das antibindende 2π -Molekülorbital wird *verkleinert*, die intramolekulare CO-Bindung gestärkt und dadurch die CO-Streckschwingungsfrequenz *vergrößert*. Zusätzlich wird dieser Verschiebungseffekt zu größeren Frequenzen in der Reihenfolge Spitzenplatz, Brückenplatz und Lochplatz an Stärke zunehmen, da der Ladungsübertrag in das 2π -Molekülorbital in dieser Reihenfolge, also mit steigender Koordination des CO mit der Platinoberfläche, ebenfalls zunimmt.

In der Literatur (z.B. [Akem2000, Chan90a, Dede2000, Vill94]) gibt es widersprüchliche Angaben hinsichtlich der Potentiale, bei denen der Phasenübergang der CO-Adsorbatstruktur auf dem Pt(111) oder die Elektro-Oxidation eintritt ($\phi = 0.3 - 0.65 \text{ V/RHE}$ bei dem Phasenübergang bzw. $\phi = 0.5 - 0.9 \text{ V/RHE}$ bei der Elektro-Oxidation). Der Grund sind höchstwah-

scheinlich unterschiedliche Versuchsbedingungen, wie z.B. verschiedene Elektrolytschichtdicken.

Wir haben diese Abhängigkeiten nicht systematisch untersucht und in unserem Fall nur unter Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten gearbeitet. Anhand der SFG-Spektren in Abbildung 4.9 und unter Berücksichtigung von Literaturergebnissen können wir schließen, daß bei 80 mV/RHE die (2×2) -3CO-Struktur vorliegt und diese bei Änderung des Potentials auf 500 mV/RHE in die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23.4°-Struktur übergeht. Dieser Phasenübergang ist ca. 11 Minuten nach dem Potentialsprung auf 500 mV/RHE abgeschlossen, wie die zeitliche Konstanz der Spektren (c) - (e) zeigt.

Adsorption bei 500 mV/RHE

Für die Messung in Abbildung 4.10 wurde unmittelbar nach Spektrum (e) in Abbildung 4.9 bei unverändertem Potential (500 mV/RHE) neues CO in den Elektrolyten geleitet, die Probe zum Austausch des Elektrolyten zwischen Probe und CaF₂-Prisma kurz angehoben und sofort wieder abgesetzt. Das CO adsorbierte zunächst auf Loch- und Spitzenplätzen, um recht schnell (< 8 Minuten) wieder auf Brücken- und Spitzenplätzen zu adsorbieren. Die durchgezogenen Kurven sind dabei wieder Anpassungen mit Funktion (4.1).

Das erste Spektrum (a) zeigt zwei Resonanzen, eine schwache Resonanz bei 1804.1 cm⁻¹ ($\gamma = 33.5$ cm⁻¹) und eine stärkere bei 2071.4 cm⁻¹ ($\gamma = 14.2$ cm⁻¹). Zur besseren Darstellung der schwachen Resonanz im ersten Spektrum ist der Spektralbereich von 1695 - 1850 cm⁻¹ in einem Ausschnitt um den Faktor 25 vergrößert dargestellt. Bei der ersten Resonanz handelt es sich um auf Lochplätzen adsorbiertes CO und bei der zweiten Resonanz um auf Spitzenplätzen adsorbiertes CO.

Im folgenden Spektrum (b) ist die Resonanz des auf Lochplätzen adsorbierten CO verschwunden und dafür die Resonanz des auf Brückenplätzen adsorbierten CO bei 1849.1 cm⁻¹ ($\gamma = 22.8$ cm⁻¹) aufgetaucht. Die Resonanz des auf Spitzenplätzen adsorbierten CO ist zu 2061.7 cm⁻¹ verschoben und hat, ähnlich wie bei der Messung in Abbildung 4.9, mit $\gamma = 19.1$ cm⁻¹ eine deutlich größere Linienbreite bekommen. Zusätzlich ist die Intensität dieser Resonanz etwa 3 mal kleiner geworden, weshalb dieses und das folgende Spektrum um den Faktor 3 vergrößert dargestellt sind.

Im letzten Spektrum (c) findet keine signifikante Änderung in Frequenz (1848.6 cm⁻¹ bzw. 2061.6 cm⁻¹) und Linienbreite (23.7 cm⁻¹ bzw. 18.6 cm⁻¹) statt.

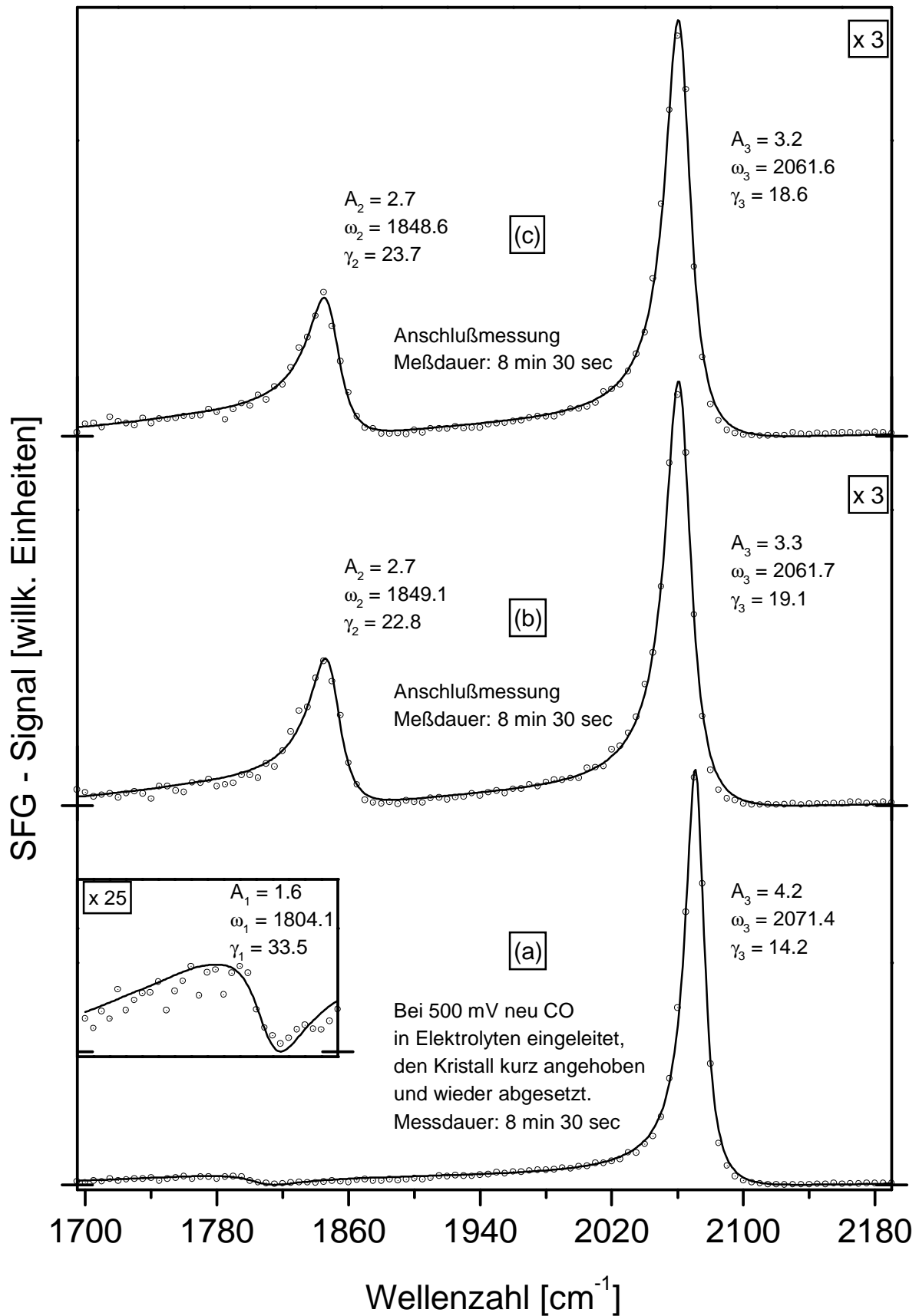


Abbildung 4.10: SFG-Spektren nach CO-Adsorption bei 500 mV/RHE.

Adsorption bei 600 mV/RHE

Vor der Messung in Abbildung 4.11 wurde restliches adsorbiertes CO (diesmal bei 800 mV/RHE Potential) von der Pt(111)-Oberfläche entfernt, dann bei 600 mV/RHE neues CO in den Elektrolyten geleitet, anschließend der Kristall kurz angehoben, sofort wieder abgesetzt und der Spektralbereich von $1695 - 2195 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schrittweite von jeweils 5 cm^{-1} wiederholt gemessen. Der Spektralbereich von $1695 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ ist zusätzlich als Ausschnitt vergrößert dargestellt. Die Messung eines Spektrums dauerte hierbei ca. 8 Minuten und 10 Sekunden, die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit Funktion (4.1) und die Ergebnisse der Anpassungen sind wieder über die zugehörigen Kurven eingetragen. Die vergrößerten Darstellungen im Bereich von $1695 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ sind separate Anpassungen mit Funktion (4.1) in diesem Spektralbereich. Diese separaten Anpassungen waren aufgrund des schwachen SFG-Signals von auf dreifachen Lochplätzen adsorbiertem CO nötig, der eine gleichzeitige Anpassung aller Parameter erschwerte. Trotz dieser separaten Anpassungen fallen die Schwankungen der Linienbreite relativ groß aus ($\gamma = 23.6 - 34.2 \text{ cm}^{-1}$), während die Schwankungen der Resonanzfrequenz tolerierbar sind ($\omega = 1800.3 - 1804.9 \text{ cm}^{-1}$).

Die Resonanz des auf Spitzenplätzen adsorbierten CO zeigte im Verlauf der Messung eine kleine Steigerung der Resonanzfrequenz ($\omega = 2080.4 - 2081.7 \text{ cm}^{-1}$) und einen kleinen Abfall der Linienbreite ($\gamma = 12.8 - 11.2 \text{ cm}^{-1}$). Verglichen mit der anfänglichen (2×2) -3CO-Struktur in Abbildung 4.10 (CO-Adsorption bei 500 mV/RHE) bedeutet dies eine Verschiebung zu einer etwas höheren Frequenz und einer etwas kleineren Linienbreite.

Bei beiden Resonanzen fehlt auf, daß die Amplituden gegenüber den Resonanzen der CO-Adsorption bei 500 mV/RHE deutlich kleiner sind und im Laufe der Zeit abnehmen (von 2.7 nach 2.0 bei den Spitzenplätzen und von 1.2 nach 0.4 bei den dreifachen Lochplätzen). Das läßt darauf schließen, daß gegenüber der CO-Adsorption bei 500 mV/RHE (a) bei 600 mV/RHE weniger CO adsorbiert und (b) die (2×2) -3CO-Adsorptionsstruktur bei 600 mV/RHE zwar stabiler ist, aber im Laufe der Zeit eine deutliche Desorption stattfindet.

Da wir während der gesamten Meßdauer nur die Resonanzen des CO auf dreifachen Loch- und Spitzenplätzen beobachteten, können wir davon ausgehen, daß bei 600 mV/RHE CO in der (2×2) -3CO-Struktur auf der Oberfläche relativ stabil adsorbiert.

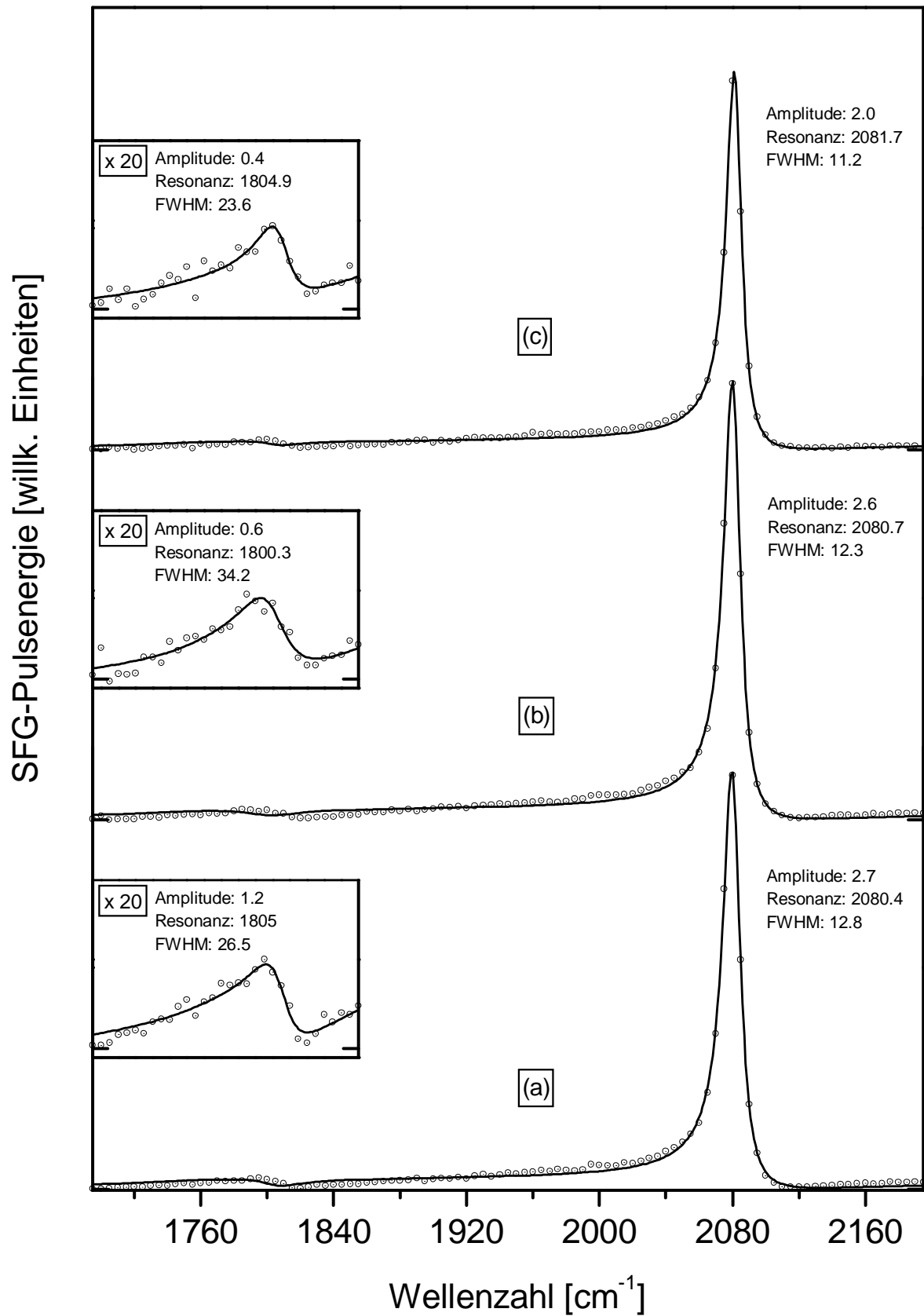


Abbildung 4.11: SFG-Spektren nach CO-Adsorption bei 600 mV/RHE.

5 Zusammenfassung

Der erste und größte Teil der vorliegenden Arbeit bestand im Aufbau eines Hochleistungslasersystems zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung mittels nichtlinear-optischer Prozesse in parametrischen Kristallen. Die hierzu nötigen Strahlintensitäten werden durch ein gepulstes Nd:YAG-Lasersystem bereitgestellt, welches aus einem regenerativen Verstärker und einem Linearverstärker besteht.

In dem regenerativen Verstärker wird Strahlung aus einem laserdiodengepumpten modengekoppelten Nd:YAG-Laser durch einen ebenfalls laserdiodengepumpten Nd:YAG-Laserkopf verstärkt. Die ausgekoppelten Pulse aus dem regenerativen Verstärker haben eine Wiederholrate von 500 Hz, eine Pulsenergie von etwa 0.9 mJ, eine Pulsdauer von ≤ 25 ps (FWHM) und eine Bandbreite von etwa 0.23 nm (FWHM).

Der Linearverstärker wurde durch Umbau eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers konstruiert und besitzt zwei blitzlampengepumpte Verstärkerköpfe. Ein Teil der Strahlung aus dem regenerativen Verstärker wird mittels Einfachdurchgang durch den Linearverstärker um mindestens den Faktor 18 verstärkt, während der andere Teil dieser Strahlung zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) mit einem Lithiumborat-Kristall (LBO) benutzt wird, um als festfrequenter Anregungspuls für die SFG-Spektroskopie zu dienen.

Mit dem größeren Teil der Strahlung aus dem Linearverstärker wird SHG-Strahlung mit einem LBO-Kristall erzeugt, die zum Betrieb eines optisch-parametrischen Erzeugers/Verstärkers (OPG/OPA) benutzt wird, der hauptsächlich aus zwei β -Bariumborat-Kristallen (BBO) und einem Reflexionsbeugungsgitters besteht. Die Idlerkomponente der erzeugten Strahlung liegt im Bereich von etwa 4800 - 8300 cm^{-1} und hat Pulsenergien bis etwa 17 μJ .

Da der uns interessierende Spektralbereich jedoch bei kleineren Frequenzen liegt, folgt ein optisch-parametrischer Verstärker (OPA) aus zwei Silberthiogallat-Kristallen (AgGaS_2). In diesen wird die parametrische Strahlung aus dem BBO-OPG/OPA mit dem anderen Teil der Strahlung aus dem Linearverstärker, die eine Verzögerungsstrecke durchlaufen hat, überlagert und verstärkt. Dabei wird durch Differenzfrequenzerzeugung (DFG) zwischen der parametrischen Strahlung und der 1064.1 nm Pumpstrahlung der zugängliche Spektralbereich bis in das mittlere Infrarot erweitert.

Insgesamt erhalten wir ein System, welches bei einem Durchstimmbereich von etwa 1200 - 8300 cm^{-1} , Pulsdauern von etwa 9 ps (FWHM) und Pulsenergien bis 0.16 mJ besitzt. Die Bandbreiten der erzeugten Strahlung liegen um etwa 4 cm^{-1} (FWHM) und sind damit deutlich

kleiner als die typischen Bandbreiten der uns interessierenden Adsorbatschwingungen der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche. Die um den Faktor 50 höhere Pulswiederholrate gegenüber dem 10 Hz Vorläufersystem ermöglicht Untersuchungen von Systemen mit kleineren Messsignalen und Prozessen, die auf einer Zeitskala von Minuten ablaufen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Leistungsfähigkeit des Lasersystems bei der Untersuchung der Adsorption von CO auf Pt(111) in einem wäßrigen Elektrolyten demonstriert. Die Messungen der SFG-Spektren erfolgten unter Dünnschichtbedingungen, d.h. zwischen dem aufliegenden Platin-Kristall und dem CaF₂-Prisma befand sich eine dünne Elektrolytschicht mit einer Schichtdicke von ungefähr 1.5 µm. Die CO-Adsorption auf der zunächst CO-freien Oberfläche geschah durch Sättigung des Elektrolyten mittels CO-Einleitung und anschließendem Absetzen des Platinkristalls auf das CaF₂-Prisma.

Wurde das CO bei 80 mV/RHE adsorbiert, waren im SFG-Spektrum Resonanzen bei ungefähr 1786 cm⁻¹ und 2066 cm⁻¹ sichtbar, welche den Streckschwingungen von CO auf dreifachen Loch- und Spitzenplätzen der (2 × 2)-3CO-Überstruktur zugeordnet werden. Nach einem anschließendem Potentialsprung auf 500 mV/RHE wurde beobachtet, daß der Übergang zur ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Überstruktur mit brückenplatzähnlichen (1847 cm⁻¹) und spitzenplatzähnlichen (2062 cm⁻¹) Adsorptionsplätzen in weniger als 9 Minuten abgeschlossen ist.

Adsorbierten wir CO hingegen bei einem Potential von 500 mV/RHE, beobachteten wir im ersten Spektrum Resonanzen bei ca. 1804 cm⁻¹ (dreifacher Lochplatz) und 2071 cm⁻¹ (Spitzenplatz). Schon im anschließenden Spektrum war kein CO auf Lochplätzen mehr nachweisbar, vielmehr wurden Resonanzen von CO auf Brückenplätzen (ca. 1849 cm⁻¹) und Spitzenplätzen (ca. 2062 cm⁻¹) beobachtet. Offensichtlich adsorbiert CO bei 500 mV/RHE zunächst in der (2 × 2)-3CO-Überstruktur, wechselt aber in weniger als 8 Minuten (Dauer der Aufnahme eines Spektrum) in die ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Überstruktur.

Bei einem Adsorptionspotential von 600 mV/RHE wurden in allen drei nach der Adsorption aufgenommenen Spektren nur die Resonanzen des auf Lochplätzen (ca. 1804 cm⁻¹) und Spitzenplätzen (ca. 2081 cm⁻¹) adsorbierten CO beobachtet. Aus diesem Verhalten schließen wir, daß bei diesem Potential CO direkt in der (2×2)-3CO-Überstruktur adsorbiert und innerhalb eines Meßzeitraumes von etwa 24 Minuten keine signifikante Änderung der Adsorptionsstruktur stattfindet. Allerdings besitzen beide Resonanzen eine kleinere Amplitude als bei 500 mV/RHE und zeigen einen deutlichen zeitlichen Abfall. Daraus kann geschlossen werden, daß eine

schwächere Adsorption als bei 500 mV/RHE stattfindet und diese im zeitlichen Verlauf eine Desorption zeigt.

Die durchgeführten SFG-Messungen sind nur eine der vielfältigen Möglichkeiten zur Anwendung des Lasersystems in der nichtlinear-optischen Grenzflächenspektroskopie. Möglich wäre z.B. eine andere Konfiguration, bei der ein dünner, auf einem für das nahe Infrarote durchlässigen Substrat (z.B. Saphir) aufgedampfter Platinfilm verwendet wird. Der anregende Laserstrahl im sichtbaren Bereich könnte dabei durch den Elektrolyten und der infrarote Strahl durch das Substrat auf die zu untersuchende Grenzfläche geleitet werden. Ein Vorteil dieser Konfiguration wäre, daß die Notwendigkeit der Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten wegfallen würde, in welchem es durch Verarmung bzw. Anreicherung von Spezies zu starken Beeinflussungen der Meßergebnisse kommen kann.

6 Anhang

6.1 Die Synchronisation der Komponenten des Lasersystems

Wie schon bei der Diskussion des Versuchsaufbaus erwähnt wurde, bedurfte es einer Elektronik zur Synchronisation der einzelnen Komponenten des Lasersystems. Die Wirkungsweise dieser Elektronik, die in der Elektronikwerkstatt des ISG 3 entwickelt wurde, wird anhand Abbildung 6.1 erklärt, in der die Verschaltung der Steuerelektronik mit den Komponenten des Lasersystems wiedergegeben ist.

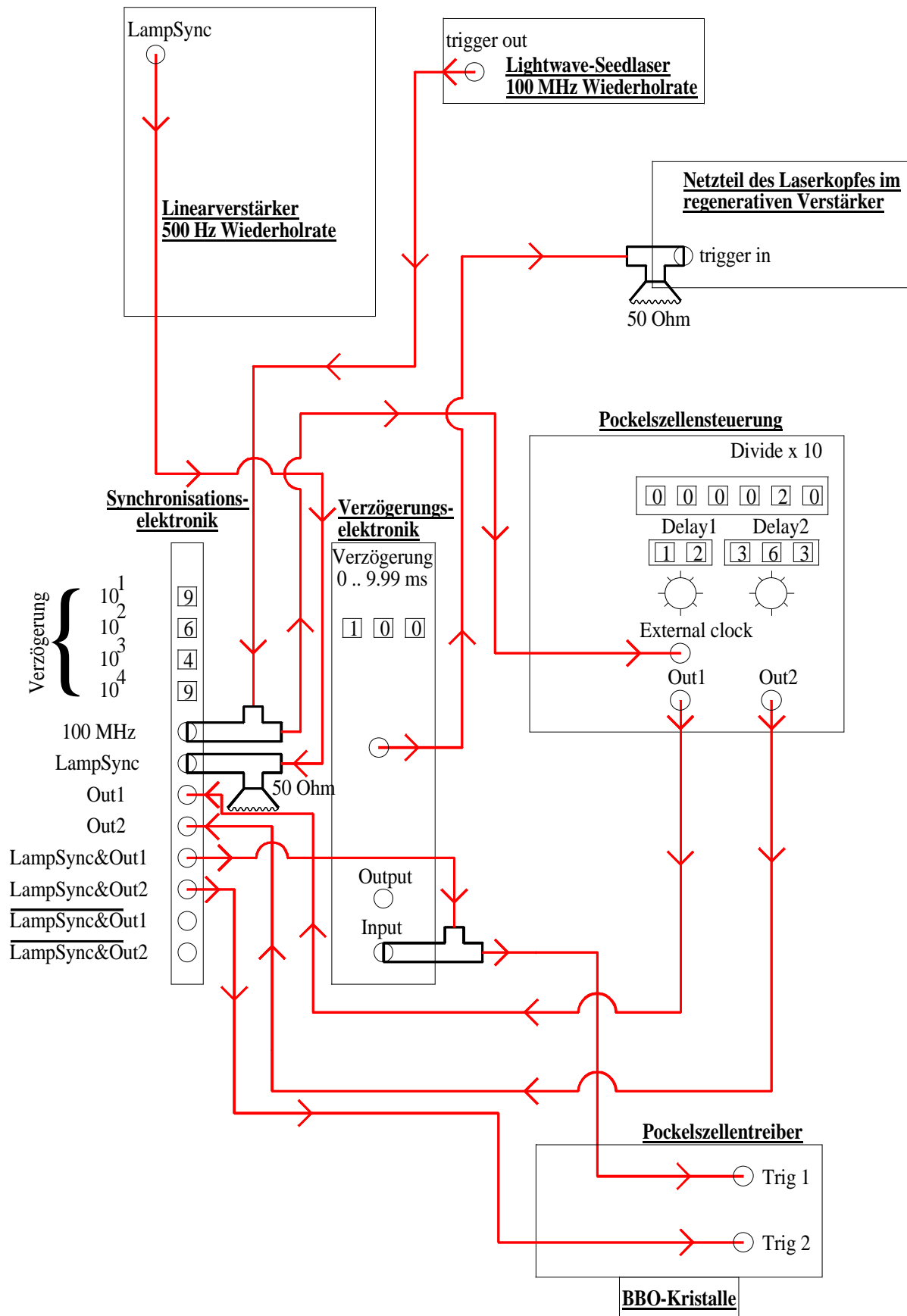


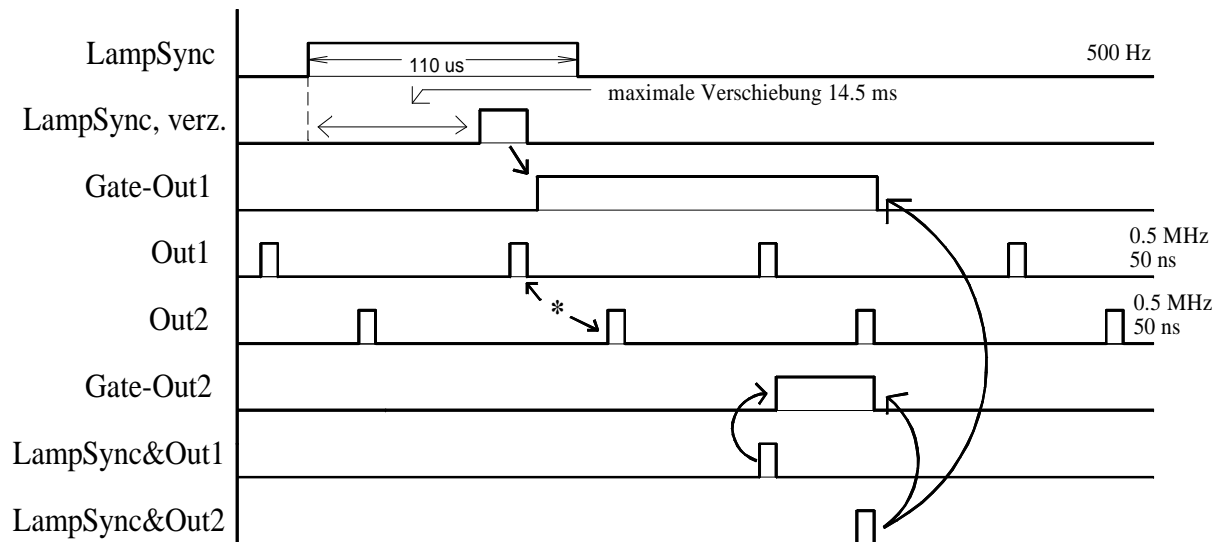
Abbildung 6.1: Verschaltung der in der Elektronikwerkstatt des ISG 3 entwickelten Synchronisationselektronik mit den Komponenten des Lasersystems.

Der Übersichtlichkeit halber sind in der Abbildung hauptsächlich die für das Verständnis der Wirkungsweise der Synchronisationselektronik wichtigen Anschlüsse und Verschaltungen abgebildet. Ausgangspunkt unserer Betrachtung ist der Linearverstärker, da dieser werksmäßig keine Möglichkeit zur externen Triggerung der Blitzlampen bietet und wir eine aufwendige Änderung der Elektronik des Verstärkers nicht in Betracht ziehen wollten. Diese Elektronik liefert Triggerpulse mit einer Wiederholrate von 500 Hz, die in den LampSync-Eingang der Synchronisationselektronik eingekoppelt werden. Die 100 MHz Triggerpulse des Seedlasers (rechts oben in der Abbildung) werden ebenfalls in die Synchronisationselektronik eingekoppelt und geben, da sie die höchste Pulswiederholrate aller verwendeten Geräte besitzen, den Takt der Elektronik vor. Über ein T-Stück werden die 100 MHz Triggerpulse gleichzeitig in die Pockelszellensteuerung eingekoppelt, wo die Wiederholrate intern durch den Faktor 200 dividiert wird und folglich die Pockelszellensteuerung mit einem Takt von 0.5 MHz betrieben wird.

Diese Pockelszellensteuerung liefert, wie bereits bei der Diskussion des regenerativen Verstärkers beschrieben, die Hochspannung für den in der Abbildung unten rechts abgebildeten Pockelszellentreiber. Aus Übersichtsgründen ist dieser Anschluß jedoch *nicht* mit eingezeichnet. Mit Dip-Schaltern (Delay1 und Delay2) und Feindrehverstellungen an der Pockelszellensteuerung können zwei Triggersignale (Out1 und Out2), die normalerweise zur direkten Steuerung des Pockelszellentreibers dienen, zeitlich im Bereich von 0 bis 999 ns gegeneinander verschoben werden. Diese Triggersignale werden ebenfalls in die Synchronisationselektronik eingekoppelt, weshalb dort diese Eingänge mit Out1 und Out2 bezeichnet werden.

Mit der Synchronisationselektronik werden zwei Triggersignale LampSync & Out1 und LampSync & Out2 erzeugt, die den Pockelszellentreiber im „richtigen“ Moment schalten. Zusätzlich wird der LampSync & Out1 Triggerpuls mittels eines T-Stücks in eine Verzögerungselektronik gegeben. Diese liefert ein um 1 ms (einstellbar) verzögertes Triggersignal zum Netzteil des Laserkopfes im regenerativen Verstärker und gewährleistet so eine Synchronisierung der Pumplaserdioden mit dem Systemtakt. Die invertierten Triggersignale $\overline{\text{LampSync \& Out1}}$ und $\overline{\text{LampSync \& Out2}}$ stehen zur wahlfreien Verwendung zur Verfügung und werden im derzeitigen Aufbau nicht benötigt.

Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise der Elektronik haben wir in Abbildung 6.2 eine vereinfachte Darstellung der Verknüpfung der Triggerpulse innerhalb der Elektronik dargestellt.

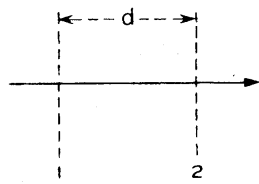


* Zeit zwischen Out1 und Out2 einstellbar (0 - 999 ns, Jitter < 1 ns)

Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Synchronisation von Seedlaser, Pockelszelle und Linearverstärker.

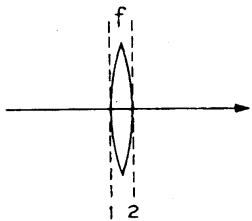
Der „Mastertrigger“ der Elektronik (die 100 MHz Triggerpulse aus dem Seedlaser) und die invertierten Triggersignale der Elektronik ($\overline{\text{LampSync \& Out1}}$ und $\overline{\text{LampSync \& Out2}}$) sind aus Übersichtsgründen nicht in Abbildung 6.2 berücksichtigt worden. Die Triggerpulse aus dem Linearverstärker (LampSync) werden in der Synchronisationselektronik mit den vorhandenen Dipschaltern verzögert (maximal 14.5 ms). Der verzögerte LampSync-Triggerpuls (LampSync, verz.) öffnet ein Gate-Out1. Sobald dieses Gate-Out1 gesetzt ist, generiert der nächste Triggerpuls Out1 mittels einer UND-Verknüpfung zwischen Gate-Out1 und Out1 einen Triggerpuls LampSync & Out1. Dieser Triggerpuls LampSync & Out1 öffnet gleichzeitig ein elektronisches Gate-Out2, welches den folgenden innerhalb Gate-Out2 liegenden Triggerpuls Out2 passieren läßt. Dadurch wird mittels einer UND-Verknüpfung zwischen Gate-Out2 und Out2 ein Triggerpuls LampSync & Out2 generiert. Dieser Triggerpuls LampSync & Out2 bewirkt gleichzeitig eine Schließung von Gate-Out1 und Gate-Out2, so daß schließlich mit einem neuen Triggerpuls LampSync des Linearverstärkers ein neuer Verstärkungszyklus im regenerativen Verstärker gestartet werden kann.

6.2 Einige Strahltransfermatrizen



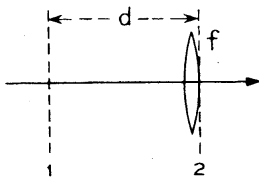
$$\begin{vmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Propagation der Strecke d



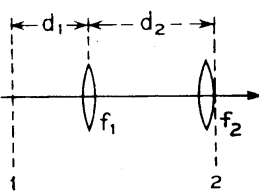
$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{vmatrix}$$

Dünne Linse der Brennweite f ($f < 0$: Streulinse; $f > 0$: Sammellinse)



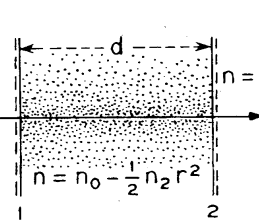
$$\begin{vmatrix} 1 & d \\ -\frac{1}{f} & 1 - \frac{d}{f} \end{vmatrix}$$

Propagation der Strecke d und anschließend dünne Linse mit Brennweite f



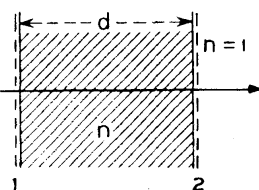
$$\begin{vmatrix} 1 - \frac{d_2}{f_1} & d_1 + d_2 - \frac{d_1 d_2}{f_1} \\ -\frac{1}{f_1} - \frac{1}{f_2} + \frac{d_2}{f_1 f_2} & 1 - \frac{d_1}{f_1} - \frac{d_2}{f_2} + \frac{d_1 d_2}{f_1 f_2} \end{vmatrix}$$

Propagation der Strecke d_1 , anschließend Linsenteleskop mit Linsen f_1 und f_2 im Abstand d_2



$$\begin{vmatrix} \cos d \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} & \frac{1}{\sqrt{n_0 n_2}} \sin d \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} \\ -\sqrt{n_0 n_2} \sin d \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} & \cos d \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} \end{vmatrix}$$

Medium mit quadratischem Indexprofil, wobei außerhalb der Brechungsindex $n = 1$ ist



$$\begin{vmatrix} 1 & d/n \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Durchgang durch Dielektrikum mit Brechungsindex n und Länge d

Abbildung 6.3: Strahltransfermatrizen einiger optischer Elemente (aus [Kogeb66]).

6.3 Photographische Abbildungen des Systems

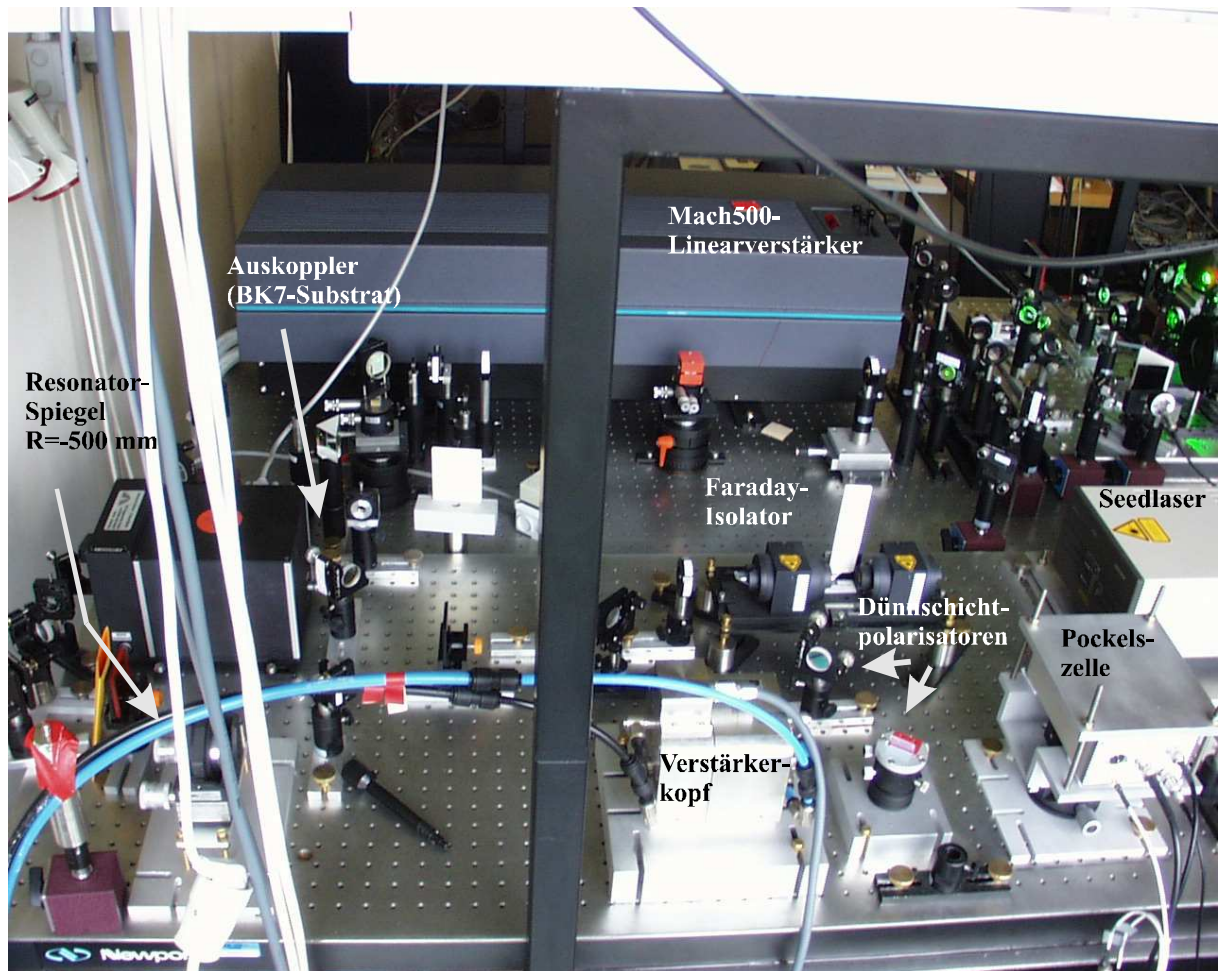


Abbildung 6.4: Teil des regenerativen Verstärkers mit Seedlaser, Faraday-Isolator und einigen Elementen im Resonator. Oben links ist im Bild der Linearverstärker zu erkennen.

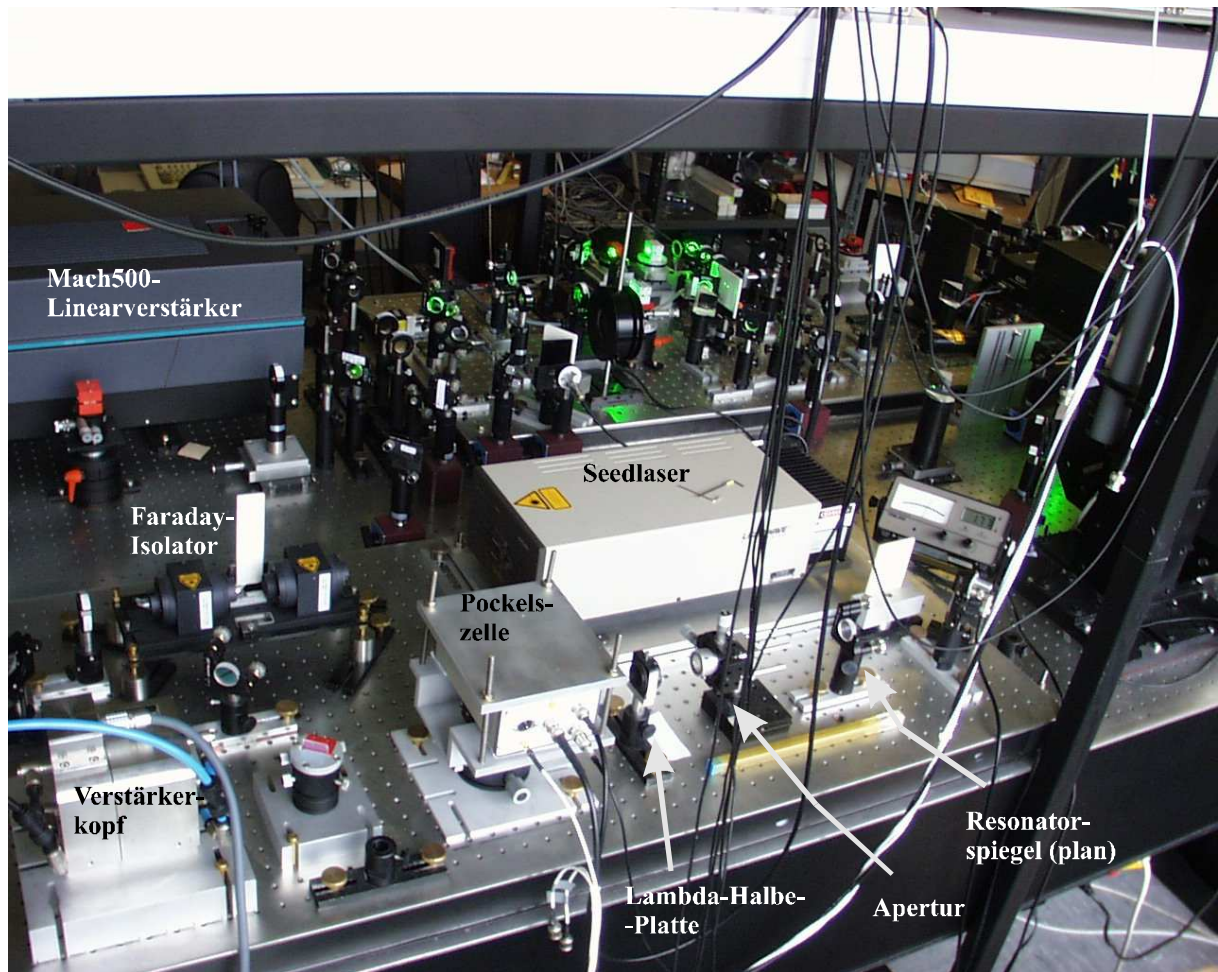


Abbildung 6.5: Teil des regenerativen Verstärkers (ergänzend zu Abbildung 6.4). Zusätzlich ist die $\lambda/2$ -Platte, die Apertur und der plan-parallele Resonatorspiegel zu erkennen.

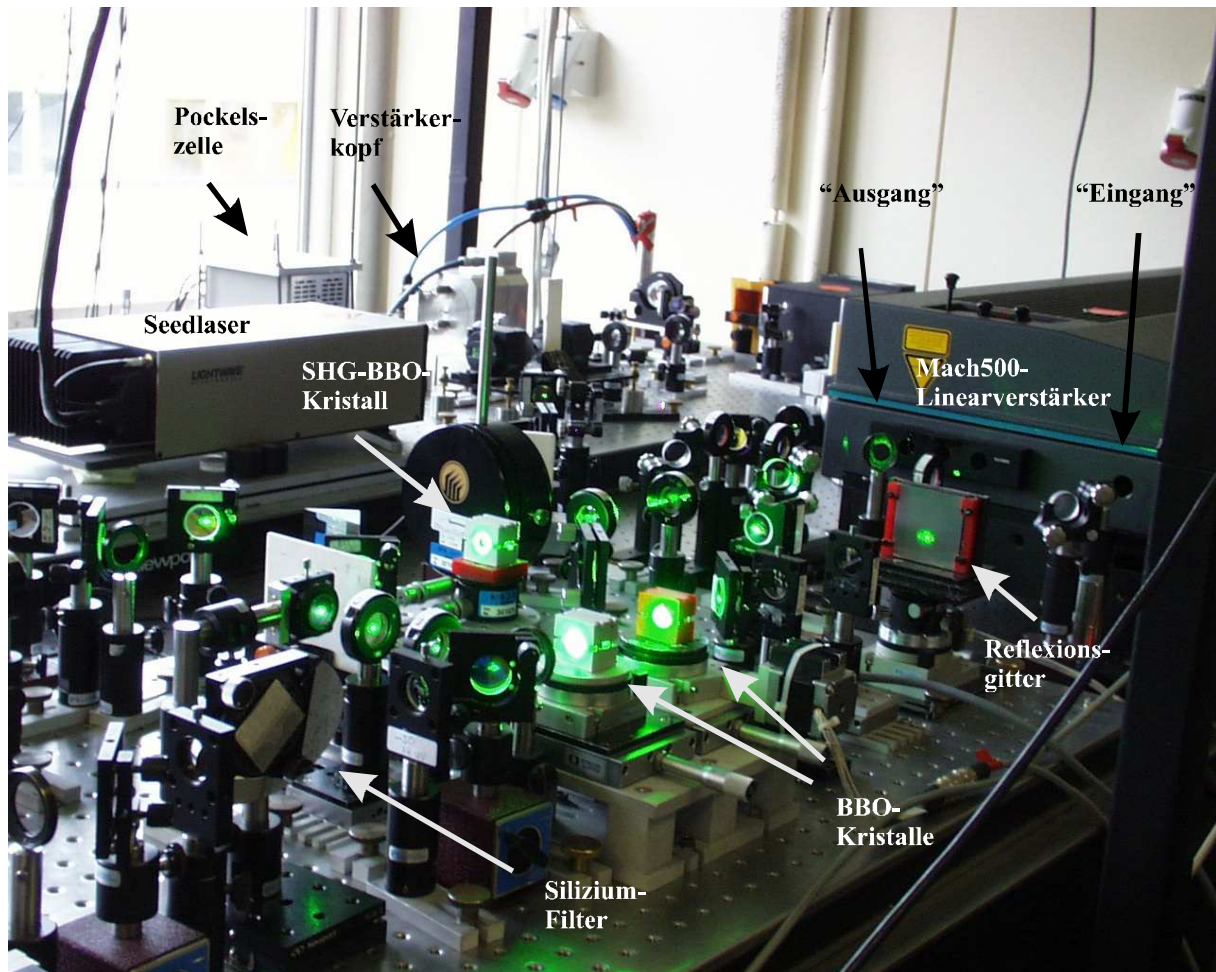


Abbildung 6.6: *Abbildung der BBO-Kristalle des parametrischen Erzeugers/Verstärkers mit ihren Drehverstellungen. Weiter erkennt man das Reflexionsbeugungsgitter des Erzeugers/Verstärkers, den Linearverstärker, den Silizium-Filter (unter dem Brewsterwinkel eingebaut) und im Hintergrund Teile des regenerativen Verstärkers.*

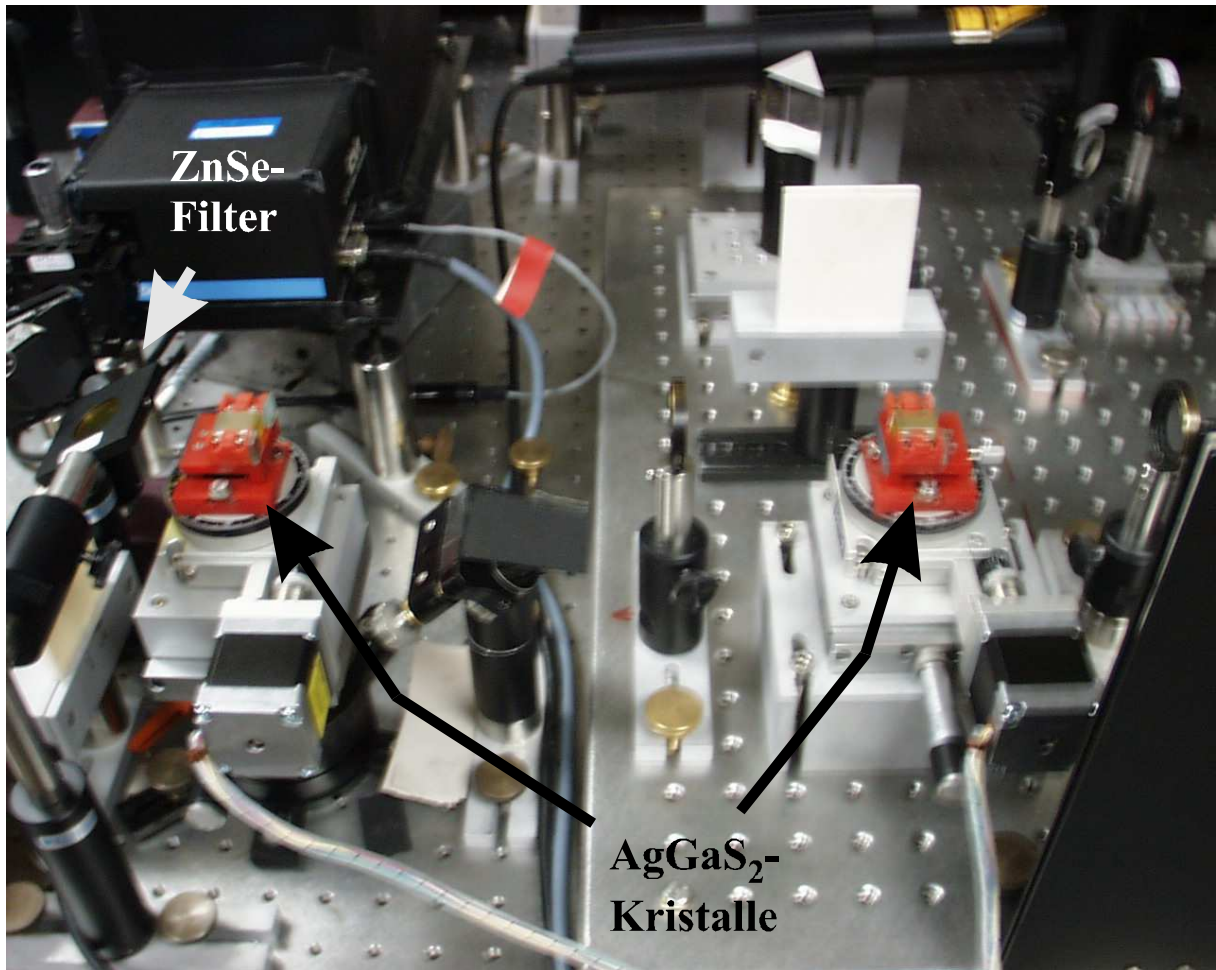


Abbildung 6.7: *In dieser Abbildung sind die AgGaS₂-Kristalle des parametrischen Verstärkers für das mittlere Infrarot und der nachfolgende ZnSe-Strahlteiler zu sehen.*

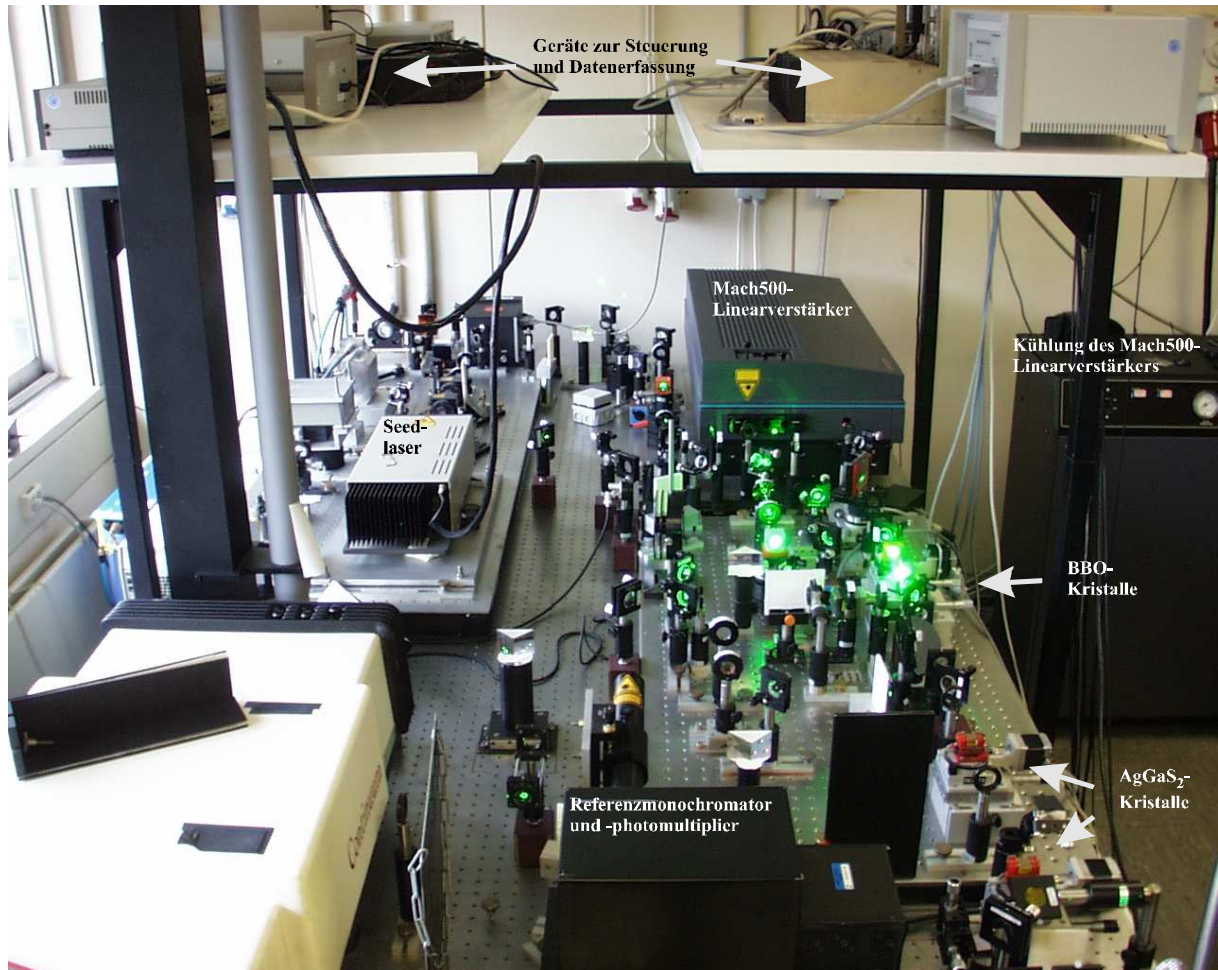


Abbildung 6.8: *Übersichtsphoto des Lasersystems mit regenerativem Verstärker, Linearverstärker, parametrischem Erzeuger/Verstärker aus BBO-Kristallen und parametrischem Verstärker für das mittlere Infrarot aus AgGaS₂-Kristallen. Im Vordergrund erkennt man den Referenzmonochromator mit eingebautem Photomultiplier.*

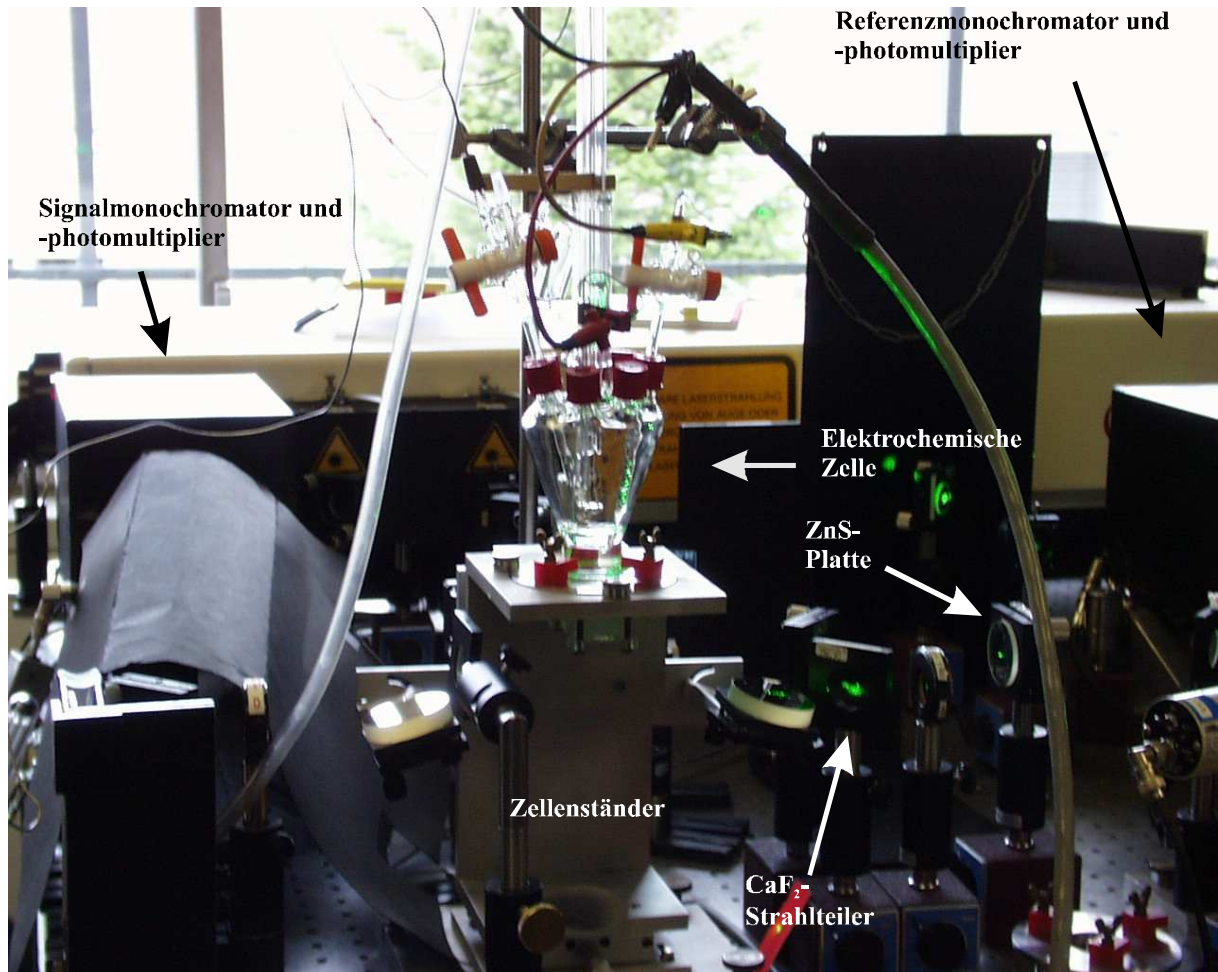


Abbildung 6.9: Die elektrochemische Zelle mit Zellenständer und einigen optischen Elementen des Aufbaus.

7 Literaturverzeichnis

- [Agra89] Agrawal, G.P.: *Nonlinear Fiber Optics*. Academic, London 1989.
- [Akem98] Akemann, W., Friedrich, K.A., Linke, U., Stimming, U.: *The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide at the Platinum/Electrolyte Interface Investigated by Optical Second Harmonic Generation (SHG): Comparison of Pt(111) and Pt(997) Electrode Surfaces*. *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 571-575.
- [Akem2000] Akemann, W., Friedrich, K.A., Stimming, U.: *Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solutions: Evidence for a site selective charge transfer*. *J. Chem. Phys.* **113** (16) (2000) 6864-6874.
- [Akhm68] Akhmanov, S.A., Sukhonukov, A.P., Chirkin, A.S.: *Nonstationary nonlinear optical effects and ultrashort light pulse formation*. *IEEE J.* **QE-4** (1968) 139.
Tomlinson, W.J., Stollen, R.H., Shank, C.V.: *Compression of optical pulses chirped by self-phase modulation in fibers*. *J. Opt. Soc. Am.* **B 1** (1984) 1653.
- [Arms62] Armstrong, J.A., Bloembergen, N., Ducuing, J., Pershan, P.S.: *Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*. *Phys. Rev.* **127** (6) (1962) 1918-1939.
- [Bela74] Belanger, P.A., Boivin, J.: *New Mode-Locking Technique; A Gigawatt TEA CO₂ Laser*, *Phys. Can.* **30** (1974) 47
- [Berg98] Bergelin, M., Feliu, J.M., Wasberg, M.: *Study of carbon monoxide adsorption and oxidation on Pt(111) by using an electrochemical impinging jet cell*. *Electrochem. Acta* **44** (1998) 1069-1075.
- [Berg99] Bergelin, M., Herrero, E., Feliu, J.M., Wasberg, M.: *Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients*. *J. Electroanal. Chem.* **467** (1999) 74-84.
- [Blyh64] Blyholder, G.: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. *J. Phys. Chem.* **68**, (10) (1964) 2772-2778.
- [Born83] Born, M., Wolf, E.: *Principles of Optics*, Pergamon Press, 6. Auflage (1983).
- [Cara91] Caram, J.A., Gutiérrez, C.: *An Electrochemical and UV-Visible Potential-Modulated Reflectance Study of the Electrooxidation of Carbon Monoxide on Oxide-Free Platinum. Part 1. Results in 0.5 M HClO₄*. *J. Electroanal. Chem.* **305** (1991) 259-274.

- [Cars48] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C.: *Conduction of Heat in Solids*. Oxford Univ. Press, London p.191 (1948).
- [Chab88] Chabal, Y.J.: *Surface Infrared Spectroscopy*. Surf. Sci. Rep. **8** (1988) 211.
- [Chan90a] Chang, S.C., Weaver, M.J.: *Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparison with adsorption in corresponding metal-vacuum environments*. J. Surf. Sci. **238** (1990) 142-142.
- [Chan90b] Chang, S.C., Weaver, M.J.: *Coverage-Dependent Dipole Coupling for Carbon Monoxide Adsorbed at Ordered Platinum (111)-Aqueous Interfaces: Structural and Electrochemical Implications*. J. Chem. Phys. **92** (7) (1990) 4582.
- [Chan91] Chang, S.C., Jiang, X., Roth, J.D., Weaver, M.J.: *Influence of Potential on Metal-Adsorbate Structure: Solvent-Independent Nature of Infrared Spectra for Pt(111)/CO*. J. Phys. Chem. **95** (1991) 5378-5382.
- [Clav80] Clavilier, J., Faure, R., Guinet, G., Durand, R.: *Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes*. J. Electroanal. Chem. **107** (1980) 205-209.
- [Clav90] Clavilier, J., El Achi, K., Petit, M., Rodes, A., Zamakhchari, M.A.: *Electrochemical monitoring of the thermal reordering of platinum single-crystal surfaces after metallographic polishing from the early stage to the equilibrium surfaces*. J. Electroanal. Chem. **295** (1990) 333-356.
- [Clav92] Clavilier, J., Albalat, R., Gomez, R., Orts, J.M., Feliu, J.M.: *Study of the charge displacement of adsorbed iodine on platinum single-crystal electrodes by irreversible adsorption of CO at controlled potential*. J. Electroanal. Chem. **330** (1992) 489.
- [Daum98] Daum, W., Dederichs, F., Müller, J.E.: *Covalent Bonding of CN to the Pt(111) Surface*. Phys. Rev. Lett. **80** (4) (1998) 766-769.
- [Dede99] Dederichs, F.: *Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an der Platin/Flüssigkeit-Grenzfläche*, Dissertation, RWTH Aachen (D82) (1999).
- [Dede2000] Dederichs, F., Friedrich, K.A., Daum, W.: *Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of CO Adsorption on Pt(111) and Pt(110) Electrode Surfaces in Perchloric Acid Solution: Effects of Thin-Layer Electrolytes in Spectroelectrochemistry*, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 6626-6632.

- [Demt96] Demtröder, W.: *Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation*, 2nd edition, Springer, Berlin (1996).
- [Dick76] Dickertmann, D., Koppitz, F.D., Schultze, J.W.: *Eine Methode zum Ausschluß von Randeffecten bei elektrochemischen Messungen an Einkristallen*. *Electrochem. Acta* **21** (1976) 967-971.
- [DiDo64] DiDomenico, M. Jr.: *Small Signal Analysis of Internal Modulation of Lasers*. *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2870.
- [Du93] Du, Q., Superfine, R., Freysz, E., Shen, Y.R.: *Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interface*. *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2313 – 2316.
- [Eime87] Eimerl, D., Davies, L., Velsko, S., Graham, E.K., Zalkin, A.: *Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate*. *J. Appl. Phys.* **62** (5) (1987) 1968.
- [Ertl77] Ertl, G., Neumann, M., Streit, K.M.: *Chemisorption of CO on the Pt(111) Surface*. *Surf. Sci.* **64** (1977) 393
- [Fan84] Fan, Y.X., Eckhardt, R.C., Byer, R.L., Route, R.K., Feigelson, R.S.: *AgGaS₂ infrared parametric oscillator*. *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 313-315.
- [Fran61] Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G.: *Generation of Optical Harmonics*, *Phys. Rev. Lett.* **7** (4) (1961) 118.
- [Frie97] Friedrich, K.A., Akemann, W., Stimming, U.: *Potential-Induced Transition of the CO Adstructure on a Pt(111) Electrode Observed by Optical Second Harmonic Generation (SHG) and IR Spectroscopy*. The 1997 Joint International Meeting of the Electrochemical Society and the International Society of the Electrochemistry, 31.08- 05.09.1997, Paris, France.
- [Froi77] Froitzheim, H., Hopster, H., Ibach, H., Lehwald, S.: *Adsorption Sites of CO on Pt (111)*. *Appl. Phys.* **13** (1977) 147-151.
- [Funt95] Funtikov, A.M., Linke, U., Stimming, U., Vogel, R.: *An in-situ STM study of anion adsorption on Pt(111) from sulfuric acid solutions*. *Surf. Sci.* **324** (1995) L343-L348.
- [Giff92] Gifford, M., Weingarten, K.J.: *Diode-pumped Nd:YLF regenerative amplifier*. *Opt. Lett.* **17** (1992) 1788.

- [Golz86] Al Jaaf-Golze, K., Kolb, D.M., Scherson, D.: *On the Voltammetry Curves of Pt(111) in Aqueous Solutions*. J. Electroanal. Chem. **200** (1986) 353-362.
- [Guyo87] Guyot-Sionnest, P., Hunt, J.H., Shen, Y.R.: *Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film: study of molecular orientation of a two-dimensional system*. Phys. Rev. Lett. **59** (14) (1987) 1597-1600.
- [Hake70] Haken, H.: *Laser Theory, Handbuch der Physik XXV/2c*. Springer, Berlin (1970).
- [Harg64] Hargrove, L.E., Fork, R.L., Pollack, M.A.: *Locking of He-Ne Laser Modes Induced by Synchronous Intracavity Modulation*. Appl. Phys. Lett. **5** (1964) 4.
- [Harr87] Harris, A.L., Chidsey, C.E.D., Levinos, N.J., Lioacono, D.N.: *Monolayer vibrational spectroscopy by infrared-visible sum generation at metal and semiconductor surfaces*. Chem. Phys. Lett. **141** (4) (1987) 350-356.
- [Hell61] Hellwarth, R.W.: *Advances in Quantum Electronics* (ed. J.R. Singer). New York: Columbia Univ. Press (1961) p.334.
- [Hell66] Hellwarth, R.W.: *Q Modulation of Lasers*. in *Lasers* Vol. 1 (ed. A.K. Levine), New York: Marcel Dekker (1966) p.253.
- [Hu67] Hu, Chia-Lun: *Linear Electro-Optic Retardation for the Twenty Classes of Linear Electro-Optic Crystals and their Applications*. J. Appl. Phys. **38** (1967) 3275-3584.
- [Hunt87] Hunt, J.H., Guyot-Sionnest, P., Shen, Y.R.: *Observation of C-H stretch vibrations of monolayers of molecules optical sum-frequency generation*. Chem. Phys. Lett. **133** (1987) 189-192.
- [Ibac94] Ibach, H.: *Electron energy loss spectroscopy: the vibration spectroscopy of surfaces*. Surf. Sci. **299/300** (1994) 116.
- [Igar95] Igarashi, H., Fujino, T., Watanabe, M.: *Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide*. J. Electroanal. Chem. **391** (1995) 119-123.
- [Ito75] Ito, H., Naito, H., Inaba, H.: *Generalized Study of angular dependence of induced second-order nonlinear optical polarizations and phase matching in biaxial crystals*. J. Appl. Phys. **46** (1975) 3992.

- [Iwas97] Iwasita, T., Nart, F.C.: *In Situ Infrared Spectroscopy at Electrochemical Interfaces*. Prog. Surf. Sci. **55** (4) (1997) 271-340.
- [Kami66] Kaminow, I.P., Turner, E.H.: *Electro-optic light modulators*. Opt. **54** (1966) 1374.
- [Kita87] Kitamura, F., Takeda, M., Takahashi, M., Ito, M.: *CO adsorption on Pt(100) single crystal surfaces in aqueous solutions studied by infrared reflection-absorption spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **142** (5) (1987) 318-322.
- [Kita89] Kitamura, F., Takahashi, M., Ito, M.: *Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single-crystal electrode surface studied by infrared reflection-absorption spectroscopy*. Surf. Sci. **223** (1989) 493-508.
- [Klün96] Klünker, C., Balden, M., Lehwald, S., Daum, W.: *CO stretching vibrations on Pt(111) and Pt(110) studied by sum-frequency generation*. Surf. Sci. **360** (1996) 104-111.
- [Koec88] Koechner, W.: *Solid-State Laser Engineering, Second Completely Revised and Updated Edition* : Springer Series in Optical Sciences (1988).
- [Koge65] Kogelnik, H.: *Imaging of optical mode-Resonators with internal Lenses*. Bell Syst. Tech. J. **44** (1965) 455-494.
- [Koge66] Kogelnik, H. Li, T.: *Laser Beams and Resonators*. Appl. Opt. **5** (10) (1966) 1550-1567.
- [Krau93a] Krause, H.-J., Daum, W.: *High-Power Source of Coherent Picosecond Light Pulses Tunable from 0.41 to 12.9 μm* . Applied Physics B **56** (1993) 8-13.
- [Krau93b] Krause, H.-J.: *Nichtlineare optische Spektroskopie an Grenzflächen*. Dissertation, RWTH Aachen (D82) (1993).
- [Kuni86] Kunimatsu, K., Seki, H., Golden, W.G., Gordon, J.G., Philpott, M.R.: *Carbon Monoxide Adsorption on a Platinum Electrode Studied by Polarization-Modulated FT-IR Reflection-Absorption Spectroscopy. 2. CO Adsorbed at a Potential in the Hydrogen Region and its Oxidation in Acids*. Langmuir **2** (1986) 464-468.
- [Lang22] Langmuir, I: *The mechanism of the catalytic of platinum in the reaction $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$* . Trans. Faraday Soc. **17** (1922) 621-654.

- [Lamb96] Lambert, D.K.: *Vibrational stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces*. *Electrochim. Acta* **41** (5) (1996) 623-630.
- [Leng66] Lengyel, B.A.: *Introduction to Laser Physics*. Wiley, New York (1966).
- [Lowd80] Lowdermilk, W.H., Murray, J.E.: *The multipass amplifier: Theory and numerical analysis*. *J. Appl. Phys.* **51** (5) (1980) 2436-2444.
- [Luca99] Lucas, C.A., Marković, N.M., Ross, P.N.: *The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation*. *Surf. Sci.* **425** (1999) L381-L386.
- [Luo93] Luo, J.S., Tobin, R.G., Lambert, D.K.: *Electric field screening in an adsorbed layer: CO on Pt(111)*. *Chem. Phys. Lett.* **204** (1993) 445.
- [Mark99] Marković, N.M., Grgur, B.N., Lucas, C.A., Ross, P.N.: *Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions*. *J. Phys. Chem. B* **103** (3) (1999) 487-495.
- [McCl62] McClung, F.J., Hellwarth, R.W.: *Giant optical pulsations from ruby*. *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 828-829.
- [Milo88] Miloni, P.W., Eberly, J.H.: *Lasers*. John Wiley&Sons, New York (1988).
- [Mora95] Morallón, E., Rodes, A., Vázquez, J.L., Pérez, J.M.: *Voltammetric and in-situ FTIR spectroscopic study of the oxidation of methanol on Pt(hkl) in alkaline media*. *J. Electroanal. Chem.* **391** (1995) 149-157.
- [Müll89] Müller, J.E.: *Interaction of H₂O, CO, and H₂ with Pt(111) and Pt(111)+K Surfaces*. *Appl. Phys. A* **49** (6) (1989) 681-690.
- [Müll97] Müller, J.E.: *Theory of Coadsorption of H₂O and CO with K on the Pt(111) Surface*. In: King, D.A., Woodruff, D.P. (Hrsg.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Elsevier (1997) S. 29-49.
- [Murr80] Murray, J.E., Lowdermilk, W.H.: *Nd:YAG regenerative amplifier*. *J. Appl. Phys.* **51** (7) (1980) 3548-3555.
- [Oda93] Oda, I., Inukai, J., Ito, M.: *Compression Structures of Carbon-Monoxide on a Pt(111) Electrode Surface Studied by Insitu Scanning Tunneling Microscopy*. *Chem. Phys. Lett.* **203** (1993) 99-103.

- [Olse88] Olsen, C.W., Masel, R.I.: *An infrared study of CO adsorption on Pt(111)*. Surf. Sci. **201** (1988) 444-460.
- [Orts92] Orts, J.M., Fernández-Vega, A., Feliu, J.M., Aldaz, A. Clavilier, J.: *Electrochemical Behavior of CO Layers Formed by Solution Dosing at Open Circuit on Pt(111) - Voltammetric Determination of CO Coverages at Full Hydrogen Adsorption Blocking in Various Acid Media*. J. Electroanal. Chem. **327** (1-2) (1992) 261-278.
- [Pere94a] Peremans, A., Tadjeddine, A.: *Spectroscopic investigations of Pt-methanol interface in perchloric acid medium by sum-frequency generation*. Chem. Phys. Lett. **220** (1994) 481-485.
- [Pere94b] Peremans, A., Tadjeddine, A.: *Vibrational spectroscopy of electrochemically deposited hydrogen on platinum*. Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 3010.
- [Pers81] Persson, B.N.J., Ryberg, R.: *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Phys. Rev. B **24** (12) (1981) 6954-6970.
- [Sae90] Saeed, M., Kim, D., DiMauro, L.F.: *Optimization and characterization of a high repetition rate, high intensity Nd:YLF regenerative amplifier*. Appl. Opt. **29** (1990) 1752.
- [Sala80] Sala, K.L., Kenney-Wallace, A., Hall, G.E.: *CW Autocorrelation Measurements of Picosecond Laser Pulses*. IEEE J. Quantum Electr. **QE-16** (9) (1980) 990-996.
- [Schw89] Schweizer, E., Persson, B.N.J., Tüshaus, M., Hodge, D., Bradshaw, A.M.: *The potential energy surface, vibrational phase relaxation and the order-disorder transition in the adsorption system Pt(111)-CO*. Surf. Sci. **213** (1989) 49-89.
- [Shen84] Shen, Y.R.: *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York (1984).
- [Selk94] Selker, M.D., Afzal, R.S., Dallas, J.L., Yu, A.W.: *Efficient, diode-laser-pumped, diode-laser-seeded, high-peak-power Nd:YLF regenerative amplifier*. Opt. Lett. **19** (8) (1994) 551-553.
- [Size88] Sizer, T., II, Duling, I.N, III: *Neodymium lasers as a source of synchronized high-power optical pulses*. IEEE J. Quantum Electron. **QE-24** (1988) 404.
- [Thur86] Thurston, R.N., Heritage, J.P., Weiner, A.M., Tomlinson, W.J.: *Analysis of Picosecond Pulse Shape Synthesis by Spectral Masking in a Grating Pulse*

- Compressor. IEEE Journal of Quantum Electronics.* **QE-22** (5) (1986) 682-696.
- [Vill94] Villegas, I., Weaver, M.J.: *Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy.* J. Chem. Phys. **101** (2) (1994) 1648-1660.
- [Walk94] Walker, D.R., Flood, C.J., van Driel, H.M., Greiner, U.J., Klingenberg, H.H.: *High Power diode-pumped Nd:YAG regenerative amplifier for picosecond pulses.* Appl. Phys. Lett. **65** (16) (1994) 1992-1994.
- [Wang99] Wang, R.L.C., Kreuzer, H.J., Jakob, P., Menzel, D.: *Lateral interactions in coadsorbate layers: Vibrational frequency shifts.* J. Chem. Phys. **111** (5) (1999) 2115-2122.
- [Wiec95] Wieckowsky, A., Rubel, M., Gutiérrez, C.: *Reactive Sites in Bulk Carbon Monoxide Electro-Oxidation on Oxide-Free Platinum(111).* J. Electroanal. Chem. **382** (1995) 97-101.
- [Yari65] Yariv, A.: *Internal Modulation in Multimode Laser Oscillations.* J. Appl. Phys. **36** (1965) 388.
- [Yari89] Yariv, A.: *Quantum Electronics.* Wiley & Sons, New York (1989).
- [Yosh96] Koichiro Yoshimi, Moon-Bong Song, Masatoki Ito: *Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: coadsorption of CO with water on Pt(111).* Surf. Sci. **368** (1996) 389-395.
- [Zhu87] Zhu, X.D., Suhr, H., Shen, Y.R.: *Surface-vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation.* Phys. Rev. B **35** (6) (1987) 3047-3050.

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1:** *Aufbau des regenerativen Verstärkers (Aufsicht) mit den gemessenen Werten für Pulsdauer, spektrale Bandbreite und Pulsenergie.* **7**
- Abbildung 2.2:** *Variation des Strahlradius eines Gaußstrahls bei der Propagation entlang der z-Achse [Milo88].* **15**
- Abbildung 2.3:** *Aufbau des Resonators mit Laserstab, Dünnschichtpolarisator (unter dem Brewsterwinkel von 56°), Pockelszelle und $\lambda/4$ -Platte im Strahlengang.* **17**
- Abbildung 2.4:** *Brennweite f des Nd:YAG-Laserstabes in Abhängigkeit vom Strom der Pumplaserdioden im passiven Betrieb, d.h. eine Lasertätigkeit wurde durch ein Hindernis im Resonator unterdrückt. Bei dieser Messung wurden die Pumplaserdioden kontinuierlich betrieben.* **19**
- Abbildung 2.5:** *Strahlradius im Resonator des reg. Verstärkers bei einer thermischen Linse von 337 mm und den in Abbildung 2.3 gegebenen Maßen.* **20**
- Abbildung 2.6:** *Aufbau zur Nachverstärkung der Pulse aus dem regenerativen Verstärker mittels einfachem Durchgang durch einen blitzlampengepumpten Nd:YAG-Verstärker.* **24**
- Abbildung 2.7:** *Erzeugung der zweiten Harmonischen mit einem LBO-Kristall zur Summenfrequenzerzeugung an den zu untersuchenden Proben.* **28**
- Abbildung 2.8:** *Autokorrelations- und Bandbreitenmessung der Seedlaserstrahlung.* **30**
- Abbildung 2.9:** *Momentaufnahmen der durch Spiegel 2 des regenerativen Verstärkers transmittierten Strahlung, die mit einer Silizium-Photodiode detektiert und mit einem Digitalspeicheroszilloskop abgebildet wurde. Bei diesen Messungen betrug der Diodenstrom 27.2 A und die Pumpdauer der Laserdioden 1.43 ms.* **32**
- Abbildung 2.10:** *Momentaufnahmen des Pulses im regenerativen Verstärker und seiner Auskoppelung. Wie in Abbildung 2.9 ist der Diodenstrom 27.2 A und die Pumpdauer 1.43 ms.* **34**
- Abbildung 2.11:** *Autokorrelationsmessung und Bandbreitenmessung der Strahlung aus dem regenerativen Verstärker* **35**
- Abbildung 2.12:** *Autokorrelationsmessung und Bandbreitenmessung der mit dem ausgekoppelten Puls aus dem regenerativen Verstärker erzeugten SHG-Strahlung.* **37**
- Abbildung 2.13:** *Autokorrelationsmessung und Bandbreitenmessung der durch den Linearverstärker verstärkten Pulse.* **38**
- Abbildung 3.1:** *Aufbau zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung mittels optisch-parametrischer Erzeugung und Verstärkung in zwei BBO-Kristallen.* **39**
- Abbildung 3.2:** *Autokorrelations- und Bandbreitenmessung der nach dem Linearverstärker erzeugten SHG-Strahlung.* **40**

- Abbildung 3.3:** *Wirkung des Reflexionsbeugungsgitters auf die Bandbreite der parametrischen Strahlung aus dem BBO-OPG/OPA. Das Reflexionsbeugungsgitter stand bei der Messung einmal in Beugungsordnung und einmal in 0-ter Beugungsordnung (0° -Reflexionswinkel). Die Anpassungen erfolgten mit Gaußfunktionen.* **42**
- Abbildung 3.4:** *Durchstimmkurve von BBO für den Prozeß 532 nm \Rightarrow Signal + Idler. Die horizontalen Balken geben die gemessene Verstärkungsbandbreite (FWHM) bei der jeweiligen Wellenlänge wieder. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit der Sellmeiergleichung (3.28) an die Meßdaten. Zusätzlich sind Kurven eingetragen, die mit Sellmeiergleichungen aus der Literatur (punktiert, [Eime87]) bzw. vom Lieferanten unserer BBO-Kristalle (gestrichelt, Firma CASTECH Crystals) berechnet wurden.* **44**
- Abbildung 3.5:** *Verstärkungsbandbreite von BBO für den Prozeß 532 nm \Rightarrow Signal + Idler. Bei der Messung befand sich nur ein BBO-Kristall im Strahlengang und das Reflexionsgitter war auf einen Reflexionswinkel von 0° fixiert. Die durchgezogene Linie in der Abbildung dient lediglich zur Augenführung.* **45**
- Abbildung 3.6:** *Autokorrelationsmessung der Strahlung aus dem BBO-OPG/OPA bei 2100 cm^{-1} . Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung mit der Funktion (2.22).* **46**
- Abbildung 3.7:** *Pulsenergie der Strahlung aus dem parametrischen Erzeuger/Verstärker mit zwei BBO-Kristallen.* **47**
- Abbildung 3.8:** *Aufbau zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung für das mittlerer Infrarot mittels eines optisch-parametrischen Verstärkers aus zwei AgGaS₂-Kristallen. Die Komponenten des BBO-Erzeugers/Verstärkers sind aus Gründen der Übersicht grau unterlegt.* **48**
- Abbildung 3.9:** *Autokorrelationsmessungen und Übersicht über Pulsdauern der Parametrischen Pulse des AgGaS₂-OPA.* **49**
- Abbildung 3.10:** *Bandbreitenmessung und Übersicht über Bandbreiten des AgGaS₂-OPA.* **50**
- Abbildung 3.11:** *Gemessene IR-Pulsenergien des aktuellen Systems für einige Frequenzen des Idlers. Die vertikale Linie bei 4000 cm^{-1} verdeutlicht den Beginn der Absorption des Germanium-Filters.* **51**
- Abbildung 4.1:** *Übersicht über das System zur Summenfrequenzerzeugung, bestehend aus regenerativem Verstärker, Linearverstärker, parametrischen BBO-Erzeuger/Verstärker und AgGaS₂-Verstärker.* **54**
- Abbildung 4.2:** *Aufbau des Experiments zur Summenfrequenzerzeugung an der Fest/Flüssig-Grenzfläche (leicht abgeändert aus [Dede99]).* **57**
- Abbildung 4.3:** *a) Die elektrochemische Dünnschichtzelle. b) Skizze des Strahlenverlaufes zwischen CaF₂-Prisma, Elektrolyt und Platin-Probe. Beide Abbildungen aus [Dede99].* **58**
- Abbildung 4.4:** *Zyklisches Voltamogramm einer sauberen und wohlorientierten Pt(111)-Oberfläche in Kontakt mit einer 0.5 molaren Schwefelsäure (Vorschub: 50 mV/sec).* **61**

- Abbildung 4.5:** *Messung der durch ca. 30 cm Luft transmittierten Infrarot-Strahlung des durchstimmbaren Lasersystems.* **6**
- Abbildung 4.6:** *Verschiedene Adsorptionsmöglichkeiten des CO-Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche, wobei die Adsorption auf dreifachen Lochplätzen auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen nicht stattfindet. Die hellen Kugeln in der Mitte symbolisieren die Sauerstoffatome.* **65**
- Abbildung 4.7:** *bei der Bindung eines CO-Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche.* **66**
- Abbildung 4.8:** *Realraummodelle von auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiertem CO in einem 0.1 molaren HClO₄-Elektrolyten, welcher mit CO gesättigt ist (aus [Vill94]).* **67**
- Abbildung 4.9:** *Summenfrequenzspektren von der Pt(111)/Elektrolyt-Grenzfläche. Die zeitliche Abfolge ist von unten nach oben und die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen mit der Funktion (4.1). Als Elektrolyt wurde eine 0.5 molare Schwefelsäure (H₂SO₄) verwendet.* **72**
- Abbildung 4.10:** *SFG-Spektren nach CO-Adsorption bei 500 mV.* **77**
- Abbildung 4.11:** *SFG-Spektren nach CO-Adsorption bei 600 mV.* **79**
- Abbildung 6.1:** *Verschaltung der in der Elektronikwerkstatt des ISG 3 entwickelten Synchronisationselektronik mit den Komponenten des Lasersystems.* **86**
- Abbildung 6.2:** *Schematische Darstellung der Synchronisation von Seedlaser, Pockelszelle und Linearverstärker.* **88**
- Abbildung 6.3:** *Strahltransfermatrizen einiger optischer Elemente (aus [Koge66]).* **89**
- Abbildung 6.4:** *Teil des regenerativen Verstärkers mit Seedlaser, Faraday-Isolator und einigen Elementen im Resonator. Oben links ist im Bild der Linearverstärker zu erkennen.* **90**
- Abbildung 6.5:** *Teil des regenerativen Verstärkers (ergänzend zu Abbildung 6.4). Zusätzlich ist die $\lambda/2$ -Platte, die Apertur und der plan-parallele Resonatorspiegel zu erkennen.* **91**
- Abbildung 6.6:** *Abbildung der BBO-Kristalle des parametrischen Erzeugers/Verstärkers mit ihren Drehverstellungen. Weiter erkennt man das Reflexionsbeugungsgitter des Erzeugers/Verstärkers, den Linearverstärker, den Silizium-Filter (unter dem Brewsterwinkel eingebaut) und im Hintergrund Teile des regenerativen Verstärkers.* **92**
- Abbildung 6.7:** *In dieser Abbildung sind die AgGaS₂-Kristalle des parametrischen Verstärkers für das mittlere Infrarot und der nachfolgende ZnSe-Strahlteiler zu sehen.* **93**
- Abbildung 6.8:** *Übersichtphoto des Lasersystems mit regenerativem Verstärker, Linearverstärker, parametrischem Erzeuger/Verstärker aus BBO-Kristallen und parametrischem Verstärker für das mittlere Infrarot aus AgGaS₂-Kristallen. Im Vordergrund erkennt man den Referenzmonochromator mit eingebautem Photomultiplier.* **94**
- Abbildung 6.9:** *Die elektrochemische Zelle mit Zellenständer und einigen optischen Elementen des Aufbaus.* **95**

Danksagung

Ich danke ...

... Herrn Prof. Dr. Winfried Daum für die Ermöglichung dieser Arbeit. Ohne seine Idee dieses Lasersystem zu bauen und ohne seine fachliche/tatkräftige Unterstützung wäre dieses Projekt nicht erfolgreich zum Abschluß gebracht worden,

... Herrn Prof. Dr. Harald Ibach für die Übernahme des Koreferates und die Möglichkeit zur Promotion am Institut für Schicht- und Grenzflächen 3 (ISG 3) im Forschungszentrum Jülich,

... Herrn Dr. Stefan Bergfeld für die Zusammenarbeit bei den CO-Messungen, die in Zusammenarbeit mit ihm erfolgten und die gute Kameradschaft in der Gruppe. Ganz besonders möchte ich ihm für das „Probelesen“ der Arbeit und die hilfreiche Kritik bedanken,

... Herrn Dr. Frank Dederichs für das gute Klima in der Arbeitsgruppe und die „Vorarbeit“ in Sachen Elektrochemie, ganz besonders der CO-Spektroskopie auf Platin, die er noch mit dem „alten“ 10 Hz Lasersystem durchführte,

... Herrn Dr. Christoph Steimer für die Aufmunterung, Motivation und Gesellschaft an den vielen Wochenenden und Abenden im Institut,

... der elektronischen Werkstatt unter Herrn Rausch, die die Synchronisationselektronik entwickelten und in vielen Fragen weiterhelfen konnten,

... der mechanischen Werkstatt unter Herrn Strobel, die sehr viele Bauteile anfertigten und dabei mit meinen technischen Zeichnungen zurechtkommen mußten,

... Herrn Udo Linke für die hervorragende Präparation der Einkristalle und vielen Tips im Laufe der Promotion,

... Herrn Karl Hieble für die vielen Tips und Hilfestellungen, die mir ermöglichten mein Fahrrad halbwegs betriebsbereit zu halten und so rechtzeitig zur Arbeit zu kommen,

... Herrn „Jupp“ Ziemons, der vor allem in der Anfangszeit mit vielen Tips und in praktischen Dingen weiterhalf,

... allen anderen Mitarbeitern des Institutes und des Forschungszentrums die ich nicht erwähnt habe, die für eine angenehme Atmosphäre im Institut sorgten und stets hilfsbereit waren,

... ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, ohne deren Unterstützung Studium und Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Michael Kuß

geboren am 19.11.1968 in Duisburg als Sohn der Eheleute
Hans-Peter Kuß und Ute Kuß, geb. Hövelmann

Schulbildung

1979 - 1985 Städtische Gemeinschaftshauptschule Ottostraße in Duisburg
1985 - 1989 Elly-Heuss-Knapp-Gymnasium in Duisburg/Marxloh
03.1989 Abschluß: Abitur

Wehrdienst

06.1989 - 09.1990 Grundwehrdienst in Husum, Luftwaffensicherungstruppe

Studium

10.1990 - 02.1996 Studium Physik, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg
Nebenfach: Theoretische Chemie
Vertiefungsfächer: Laserphysik, Festkörperoptik
Diplomarbeit: „Ramanstreuung am dotierten Quantenparaelektrikum $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ “
Betreuer: Prof. Dr. W. Kleemann am Fachbereich für Angewandte Physik

Promotion

08.1996 - 04.2001 Aufbau eines durchstimmbaren 500 Hz Lasersystems zur Summenfrequenzschwingungsspektroskopie.
Betreuer: Prof. Dr. W. Daum, Institut für Schichten und Grenzflächen 3 (ISG 3), Forschungszentrum Jülich.
Promotionsprüfung am 22.02.2002 an der RWTH-Aachen

Beschäftigungen

05.2001 - 06.2001 Firma Spectra Physics LAS GmbH, Ruhlsdorfer Straße 95, 14532 Berlin (Stahnsdorf)
07.2001 - 07.2002 Physikalisch technische Bundesanstalt (PTB) Berlin, Abbestraße 2 - 12, 10587 Berlin