

Martin Ruge

Ultraschnelle kohärente Kontrolle und Spektroskopie
an kolloidalen Halbleiter Nanokristallen und
Lanthanid dotierten Calciumfluorid Nanokristallen
mit Femtosekunden-Laserpulsen

Martin Ruge

Ultraschnelle kohärente Kontrolle und Spektroskopie
an kolloidalen Halbleiter Nanokristallen
und Lanthanid dotierten Calciumfluorid Nanokristallen
mit Femtosekunden-Laserpulsen

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Naturwissenschaften der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Thomas Baumert

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Johann Peter Reithmaier

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

apl. Prof. Dr. Matthias Wollenhaupt

Prof. Dr. Burkhard Fricke

Tag der mündlichen Prüfung

12. Juni 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2013

ISBN 978-3-86219-628-9 (print)

ISBN 978-3-86219-629-6 (e-book)

URN: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-36294>

© 2013, kassel university press GmbH, Kassel

www.uni-kassel.de/upress

Druck und Verarbeitung: Print Management Logistics Solutions

Printed in Germany

Die Kräfte welche auf unser Leben wirken, die Einflüsse die uns formen und bilden, gleichen dem Wispern in einem fernen Zimmer, quälend undeutlich und nur schwer fassbar.

The Book Of Counted Sorrows

Inhaltsverzeichnis

1 Experimenteller Aufbau	5
1.1 Lasersystem	5
1.2 Pulsformer	6
1.2.1 Justage und Wellenlängenkalibrierung	8
1.2.2 Basischarakterisierung des Pulsformers	9
1.3 Versuchsanordnung für Halbleiter-Nanokristalle	11
1.4 Versuchsanordnung für Lanthanid-Systeme	13
1.5 Restphasenkompensation	15
2 Grundlagen der Systeme	17
2.1 Halbleiter Nanokristalle	18
2.1.0.1 Idealisierte Nanokristalle	18
2.1.0.2 Optische Eigenschaften	20
2.1.0.3 Auswahlregeln in Halbleiter Nanokristallen	21
2.1.1 Synthese	22
2.1.2 Charakterisierung	25
2.1.3 Ergebnisse der Charakterisierung von CdSe und CdS NCs	26
2.2 Lanthanid-Ionen in kondensierter Phase	27
2.2.1 Elektronische und optische Eigenschaften	27
2.2.2 Auswahlregeln in Lanthanid-Systemen	29
2.2.3 Einfluss der Matrix auf strahlungslose Relaxation	30
2.2.4 Synthese von Lanthanid dotierten Calciumfluorid Nanokristallen	31
2.2.5 Charakterisierung von Lanthanid Systemen	32
2.2.5.1 Röntgendiffraktometrie	32

2.2.5.2	Ergebnisse der Charakterisierung	33
2.2.5.3	Spektroskopie	36
3	Grundlagen der Femtosekundenoptik und Systemwechselwirkung	41
3.1	Mathematische Beschreibung von fs-Laserpulsen	41
3.2	Spektrale Phasenmodulation	43
3.3	Bandbreiteprodukt	44
3.4	Nichtlineare, nichtresonante Optische Prozesse	45
3.4.1	Einfluss Spektraler Phasenmodulation (SI)	46
3.5	Zeitliche Pulscharakterisierung	47
3.6	Zeitliche und spektrale Pulscharakterisierung (FROG)	49
3.7	Wechselwirkung	51
3.7.1	Modellierung durch Spektrale Interferenz	51
3.7.2	Modellierung mittels des N-Niveau-Formalismus	52
3.7.2.1	Die Schrödinger Gleichung für N-Niveau-Systeme	53
3.7.2.2	Dissipation	54
4	Phasenfunktionen und Charakterisierung	57
4.1	Allgemeine Phasenmodulationsfunktionen	58
4.1.1	Die θ -Sprung Funktion	58
4.1.2	Dispersionsphase zweiter- und dritter Ordnung	58
4.1.3	Die sinusförmige Phasenmodulationsfunktion	62
4.1.4	Doppelpulse via linearer Phasen	65
4.2	Experimentelle Ergebnisse	73
4.2.1	Integrierte nichtlineare Signale	73
4.2.2	PSD der zweiten Ordnung von geformten Pulsen	75
4.3	Spektral- und zeitaufgelöste nichtlineare Signale zweiter Ordnung	76
5	Kohärente Kontrolle von nicht resonanten Zweiphotonenübergängen in Halbleiter Nanokristallen	81
5.1	Stand der Forschung	81
5.2	Anregungsschema	82
5.3	Das Experiment	84

5.4	Ergebnisse und Diskussion	84
5.4.1	Simulationen	84
5.4.2	Vergleich von Experiment und Simulation	88
5.5	Schlussfolgerungen	91
6	Kohärente Kontrolle und Spektroskopie von Zweiphotonenübergängen in Lanthanid-Systemen	93
6.1	Stand der Forschung	93
6.2	Anregungsprozesse	94
6.3	Die Experimente	97
6.4	Doppelpulseexperimente und Fourier-Spektroskopie	98
6.4.1	Ergebnisse und Diskussion	99
6.5	Kontroll-Landschaften	115
6.6	Schlussfolgerungen	125
7	Zusammenfassung und Ausblick	127
A	Synthese für Halbleiter und Lanthanid dotierte Calciumfluorid NCs	131
B	Publikation der Ergebnisse	135
	Literaturverzeichnis	137
	Danksagung	147
	Erklärung	149

Einleitung

Die Fähigkeit der Menschen ihre Umwelt gezielt zu verändern und zu formen, ist ein Alleinstellungsmerkmal wodurch wir uns von anderen Lebewesen auf unserem Planeten unterscheiden. Grundlage dafür bildet das Vermögen natürliche Vorgänge, wie z.B. das Feuer nach einem Blitzschlag, für die Bedürfnisse des Lebens nutzbar zu machen. Dazu muss ausgehend von einer bekannten Grundlage (z.B. durch Beobachtung) und Probieren (Experiment) eine Erkenntnis auf einem „höheren Niveau“ als die ursprünglich gemachte Beobachtung erzielt werden. Diese kann dann z.B. dazu genutzt werden, das Feuer in Gang zu halten. In den Grundzügen entspricht das genau dem Verfahren, was heute ganz selbstverständlich als Wissenschaft bezeichnet wird. Auch die Triebfeder heutiger Wissenschaft speist sich aus dem Verlangen, die Welt um uns herum zu begreifen und ist seit der Entdeckung des Feuers vor 2.6 Millionen Jahren dieselbe geblieben.

Die moderne Chemie hatte als exakte Wissenschaft im heutigen Verständnis jedoch erst im 18. Jahrhundert ihren Anfang und wurde seitdem stetig weiterentwickelt. Als bald wurde erkannt, dass auch Licht als eine Art Reaktand eine chemische Wirkung entfalten kann und somit bildete sich ein neues Teilgebiet der Chemie, die Photochemie [1]. Eine Vielzahl von photochemischen Prozessen und die Grenzen denen diese unterliegen, gelten heute als gut untersucht und weitestgehend verstanden. Wie so oft können fundamentale Erkenntnisse und Entwicklungen aus anderen Teilgebieten der Wissenschaft, wie der Physik ein völlig neues Licht auf zu untersuchende Vorgänge werfen. So wurde mit der Entwicklung von Ultrakurzpuls-Laserquellen die heutzutage standartisiert Pulsdauern von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) liefern, Untersuchung von Prozessen auf extrem kurzen Zeitskalen möglich. Bereits in den 1970-er Jahren wurden in der Gruppe um Ahmed Zewail auf der Grundlage, dass Chemie auf mikroskopischer Ebene innerhalb eben dieser Zeitskala von statten geht, bahnbrechende Experimente mit bis dato unerreichter zeitlicher Auflösung durchgeführt [2, 3]. Fortan war es möglich Vibrationsdynamik innerhalb eines Moleküls, die mit dem Bruch einer chemischen Bindung in Zusammenhang steht, zu untersuchen oder gar zu manipulieren. Der Mechanismus der den Bindungsbruch zur Folge hat, basiert auf der Erzeugung und der Manipulation kohärenter molekularer Wellenfunktionen [3]. Diese bestehen zum Teil auch in flüssiger Umgebung, d.h. jener Phase in der Chemie vorwiegend abläuft, lange genug um mit speziellen Methoden beeinflusst werden zu können. Neben diesen sogenannten Vibrationskohärenzen [4] existieren auch solche, die zwischen elektronischen Zuständen eines Atoms oder eines Moleküls induziert werden können und in der Gasphase einige Pikosekunden erhalten bleiben [5]. Sobald ein Molekül bzw. Atom jedoch in Verbindung zu einer Umgebung steht, d.h. nicht isoliert ist, führt dies zu einer drastischen Verkürzung der Zeitskala, auf der sich das System kohärent verhält und somit (kohärent) manipuliert werden kann. Bringt man z.B. Alkali-Atome bzw. Ionen in eine Flüssigkeit ein, so führt dies zum Verlust elektronischer Kohärenz auf experimentell zugänglichen Zeitskalen. Die *Kohärente Kontrolle* langlebiger elektronischer Anregung, d.h. solche die deutlich länger als die Pulsdauer besteht wurde in praktisch relevanten Systemen und unter Umgebungsbedingungen bzw. in flüssiger Umgebung, bislang nicht demonstriert. Den-

noch wurde gezeigt, daß verschiedene Kontrollszenarien die mitunter sogar auf Starkfeldeffekten basieren [6, 7], möglich sind [8–11]. Eine Zusammenfassung derartiger Meilensteine findet sich in [12]. In Experimenten aus diesem Umfeld sowie dem, der kohärenten Spektroskopietechniken werden aber üblicherweise Maßnahmen¹ gegen Kohärenzverlust getroffen, um überhaupt kohärentes Verhalten, bzw. dessen Kontrolle beobachten zu können. Diese Arbeit verfolgt daher drei übergeordnete Ziele, von denen das Erste sowie das Zweite als „Engineering“- und das Dritte als Erkenntnisrelevant eingestuft werden können:

1. Die Entwicklung/Identifizierung von Systemen die bei Raumtemperatur sowie unter Anbindung an eine Umgebung mittels der *Kohärenten Kontrolle* manipuliert bzw., auf der Grundlage kohärenter Effekte spektroskopisch untersucht werden können.
2. Identifizierung von Anwendungsperspektiven mit naheliegender Umsetzungsmöglichkeit.
3. Die experimentelle Bestätigung der Generalität fundamentaler und etablierter Schwachfeld-Kontroll-Mechanismen in der Gegenwart von Kohärenzverlust.

Auf der Grundlage dieser Zielsetzung kann die Arbeit inhaltlich in drei Themengebiete unterteilt werden. Das Erste befasst sich mit den zum Einsatz kommenden und praktisch relevanten Modellsysteme (Halbleiter Nanokristalle und Lanthanid-Systeme), das Zweite mit der Ultrakurz-pulspulsphysik und das Dritte, mit der Interaktion von Systemen und ultrakurzen(fs)-Laserpulsen.

Der gemeinsame Berührungs punkt zwischen den Systemen und geformten Pulsen ist der experimentelle Aufbau und wird deshalb bereits zu Beginn dieser Arbeit behandelt. Der Aufbau umfasst den Femtosekunden(fs)-Oszillator sowie das eigentliche Herzstück der Versuchsanordnung(en), den Pulsformer für fs-Laserpulse, der für die Experimente angepasst, kalibriert und charakterisiert wurde sowie ein Spektrometer mit einer intensivierten CCD-Kamera. Die Versuchsanordnungen für beide Arten von Systemen enthalten die obigen Komponenten als feste Bestandteile und werden ebenfalls im Detail beschrieben. Daran schließt sich das Kapitel (2) an, welches den Charakteristika der Systeme gewidmet ist. Dazu ist dieses Kapitel in einen allgemeinen- und einen experimentellen Teil gegliedert. In Ersteren wird der Leser auf der Grundlage der Literatur in die Eigenschaften, Herstellung und Charakterisierung von Halbleiter Nanokristallen (Halbleiter NCs) sowie von Lanthanid dotierten Calciumfluorid ($\text{CaF}_2 : \text{La}$) Nanokristallen bzw. der Lanthanid-Ionen selbst, eingeführt. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der Synthese und Charakterisierung dieser Systeme vorgestellt und diskutiert. In Kapitel (3) erfolgt die Einführung in die mathematischen Grundlagen für eine adequate Beschreibung von fs-Laserpulsen und die im Rahmen von atomaren Systemen etablierten Wechselwirkungsmodelle. Vorgestellt wird ebenfalls die Strategie, mittels derer die Modelle an die Beschaffenheit bzw. die Eigenschaften der eingesetzten Systeme angepasst wurden. In Kapitel (4) wird der Einfluss spektraler Phasenmodulation und insbesondere deren Auswirkung auf nichtlineare und rein optische Prozesse analysiert. Im experimentellen Teil dieses Kapitels wird die akkurate Umsetzung der Phasenmodulation mittels der Zweiphotonenanregung eines Farbstoffes, bzw. via Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) ohne zeitliche Auflösung und schlussendlich in der *joint time-frequency* Domäne mittels *frequency resolved optical gating* (FROG) überprüft und Simulationen auf der Grundlage von nichtlinearer Optik gegenübergestellt. Nachdem die Eigenschaften sowohl des experimentellen Aufbaus inklusive Pulsformer, als auch die Charakteristika der Systeme genau bekannt sind, wird in Kapitel (5) das eigentliche Experiment mit geformten Pulsen an den Halbleiter NCs präsentiert. Die experimentellen Ergebnisse werden mit numerischen Simulationen aufbauend auf den

¹Vereinzelung der Systeme bzw. Techniken wie Photonecho zur Überwindung der Inhomogenität [13] in Kombination mit tiefen Temperaturen

in Kapitel (3) erläuterten Modellen sowie Literaturdaten, verglichen und diskutiert. Im ersten Teil von Kapitel (6) wird Zweiphotonen Fourier-Spektroskopie [14] an verschiedenen Lanthanid-Systemen angewendet und deren kohärente Eigenschaften untersucht. Im zweiten Teil werden Kontroll-Landschaften verschiedener Phasenfunktionen aufgenommen. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse der Doppelpulseexperimente bzw. die Kontroll-Landschaften mit den entsprechenden Simulationen verglichen, diskutiert und interpretiert.

Kapitel 1

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die Versuchsanordnungen für die Experimente mit geformten Femtosekunden (fs)-Laserpulsen an Halbleiter Nanokristallen (NCs) und an Lanthanid-Systemen vorgestellt. Dazu werden zunächst die Kenndaten wesentlicher Apparaturen des Aufbaus dokumentiert. Die Anpassung des zum Einsatz kommenden Pulsformers (PS) [15] an die Parameter des fs-Oszillators stellt einen wesentlichen Teil der experimentellen Vorbereitung für die eigentlichen Versuche dar und wird in Abschnitt (1.2) erläutert. Nach der Basischarakterisierung des Pulsformers wird auf das Zusammenwirken der Apparaturen in den Versuchsanordnungen (Abschnitte 1.3, 1.4) eingegangen. Abschließend wird das Verfahren zur Restphasencompensation vorgestellt.

1.1 Lasersystem

Da für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit nur geringe Pulsennergieen von Nöten sind, bietet sich ein unverstärktes Lasersystem, d.h. ein Femtosekunden-Oszillator an. Die hohe Repetitionsrate derartiger Geräte gewährleistet ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis, auch ohne die Verwendung von getriggerten Detektionssystemen.

Die ultrakurzen Laserpulse werden durch einen Ti:Saphir Oszillator (12 fs, 815 nm, *Femtolasers Femtosource Scientific SPRO*) bei einer Repetitionsrate von 75 MHz bereitgestellt. Die maximale Pulsennergie bei optimaler Justage und ohne Verluste in peripheren Optiken beträgt 5 nJ. Der Oszillator wird seinerseits von einem frequenzverdoppelten Neodym-Yttrium-Vanadat (cw) Laser (*VERDI, Coherent*) bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 4.7 W gepumpt. Die Fußbreite (8% der Maximalintensität) des Laserspektrums beträgt direkt hinter der Austrittsapertur ca. 700-900 nm, wird aber hinter dem Pulsformer auf 720-860 nm reduziert¹. Die Polarisation der Laserstrahlung ist linear und horizontal ausgerichtet. Der Strahldurchmesser (bei 86% des räumlichen Intensitätsprofils) beträgt ca. 11 mm am Ort des Experimentes (unfokussiert).

¹Die Reduktion der Bandbreite ist die Folge einer reduzierten Gittereffizienz für Spektralkomponenten, die knapp unterhalb von 900 nm liegen.

Langzeitstabilität der Laserleistung

Die Detektion von besonders intensitätsschwachen Signalen (Photolumineszenz) bedingt lange Integrationszeiten und somit Messungen, die mehrere Stunden in Anspruch nehmen können. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, ist die Langzeitstabilität der Laserleistung eine Grundvoraussetzung für die Exaktheit von experimentell gewonnenen Daten. Deshalb wurde zu Beginn der Laborarbeiten die Laserleistung im Rahmen einer Diplomarbeit [16] genauer untersucht und eine Grundlage für weitere Charakterisierungsmaßnahmen (Kapitel 4) geschaffen.

Die Laserleistung wurde mit einem Power-Meter (Typ: NOVA, *Ophir*) gemessen, es zeigte sich, dass die Peak zu Peak Schwankungen in einem Zeitraum von mehr als 8 Stunden einen Maximalwert von 4% nicht überschritten, d.h. die Laserleistung 260 ± 5.2 mW beträgt. Dennoch wurde zur Sicherheit im Verlauf sämtlicher Experimente die Laserleistung permanent aufgezeichnet und nachträglich auf Konstanz geprüft. Eine Änderung der Strahlposition konnte in einem Zeitraum des Laserbetriebs (ohne Justage) und über mehrere Tage hinweg nicht festgestellt werden. Dieser Sachverhalt stellte sich im Verlauf der Messungen als ebenso bedeutsam dar, wie die langfristige Leistungsstabilität.

1.2 Pulsformer

Ultrakurze Laserpulse können nicht direkt im Zeitbereich manipuliert werden. Aus diesem Grund basieren alle bekannten Pulsformungstechniken auf der Modulation des spektralen elektrischen (Eingangs-) Feldes $\tilde{E}_{in}(\omega)$ durch eine lineare Maske $\tilde{M}(\omega)$, dies führt dann zu einem geformten spektralen Ausgangsfeld $\tilde{E}_{out}(\omega) = \tilde{M}(\omega) \tilde{E}_{in}(\omega)$ [17]. Dieses Feld korrespondiert mit einem geformten zeitlichen Ausgangsfeld $E_{out}(t)$. Beziiglich des mathematischen Unterbaus der Femtosekundenoptik und der Pulsformung wird der Leser auf das Kapitel (3) verwiesen und zunächst die experimentelle Realisierung in den Vordergrund gestellt. Es sei daher hier nur soviel erwähnt, dass die technische Umsetzung eines Pulsformers auf der optischen Fouriertransformation beruht. Dazu wird ganz allgemein ein ultrakurzer Laserpulse $E_{in}(t)$ von einem dispersiven Element (Gitter, Prisma) in seine Spektralkomponenten zerlegt, die dann mittels einer Linse oder eines Zylinderspiegels in eine Ebene (Fourierebene) fokussiert werden. In dieser liegen sie dann spektral getrennt voneinander vor. Mit anderen Worten, es besteht eine Beziehung zwischen der Ortskoordinate (entlang der Fourierebene) und der (Kreis-)Frequenz ω , d.h. $\omega(x)$. Wird dann ein geeigneter optischer Modulator (Flüssigkristall-Modulator, LC-SLM), der eine ortsabhängige Änderung des Brechungsindexes gezielt ermöglicht, in der Fourierebene platziert, so kann jede Spektralkomponente einzeln manipuliert, d.h. verzögert werden. Durch ein zweites dispersives Element sowie einen zweiten Spiegel die bezogen auf die Fourierebene spiegelbildlich angeordnet sind, wird eine inverse optische Fouriertransformation realisiert. Als deren Ergebnis wird ein spektral phasenmodulierter Laserpuls erhalten [17, 18].

In Abbildung (1.1) ist eine Skizze des Hochleistungspulsformers in Kompaktbauweise, der für die Experimente verwendet wurde, dargestellt. Dieses Gerät wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Andreas Prækelt [18] entwickelt und Details der Konstruktion und Justagestrategie in [15] veröffentlicht. Der Pulsformer wurde für die Verwendung mit dem oben beschriebenen Oszillator mit geeigneten Gittern ausgestattet, justiert und kalibriert. Im Folgenden wird die Konstruktionsweise dieses Geräts kurz erläutert und die abgewandelte Justageprozedur auf Grundlage von [15] beschrieben.

Die Komponenten aus denen der Pulsformer besteht, wurden auf einer Grundplatte installiert.

Auf der untersten Ebene befinden sich mit Mikrometerschrauben versehene Verschiebetische, auf denen die eigentlichen Optiken montiert wurden. Für die Montage dieser Komponenten (Gitter, Zylinderspiegel, Rechteckspiegel) wurden jeweils zwei aufeinander fixierbare Adapter verwendet. Die Höhe der aktiven Fläche des LC-SLM legt den geeigneten Strahldurchmesser vor dem Pulsformer (2 mm) fest. Die Brennweite der Zylinderspiegel wurde so gewählt, dass die resultierende Strahltailli den Abmessungen eines Pixels (0.1 mm) entspricht. Für die geplanten Experimente mit dem fs-Oszillator wurden Reflexionsgitter (*Thermo RGL Richardson Grating Laboratory*) mit 830.3 Linien/mm ausgewählt. Jedes der Pixel des in der Fourier-Ebene befindlichen Displays deckt einen Spektralbereich von ungefähr 1.1 nm des Laserspektrums ab.

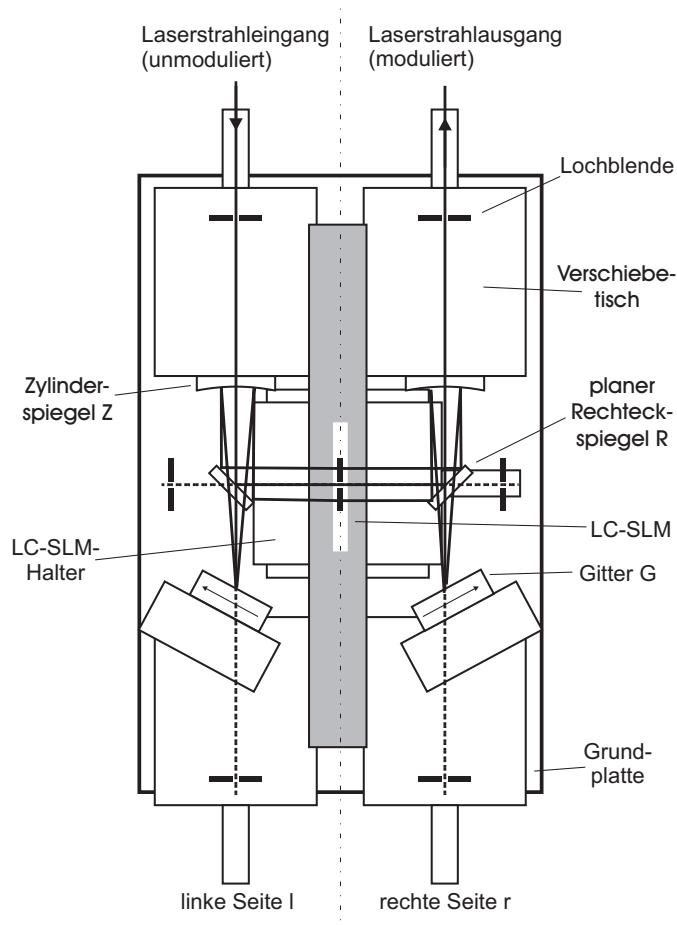


Abbildung 1.1: Skizze des in der Arbeitsgruppe konstruierten und im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Pulsformers, die Abmessungen der Grundplatte betragen 130 x 200 mm. Relevante Freiheitsgrade können über Verschiebetische angepasst werden, welche mit Mikrometerschrauben ausgestattet sind. Der unmodulierte Laserstrahl tritt auf der linken Seite (l) entlang der Strahlachse in den Aufbau ein, um anschließend von dem ersten Gitter (G) spektral aufgespalten zu werden (Die Blaze-Richtung wird durch die Pfeile kenntlich gemacht). Die Spektralkomponenten werden durch einen Zylinder-Spiegel (Z) sagittal nach unten fokussiert. Nach der Reflexion an dem als Faltungsspiegel ausgeführten planaren Rechteck-Spiegel (R) propagieren sie entlang der horizontalen Achse, wodurch der Fokus (sagittal) in der Fourierebene (Mitte) zu liegen kommt. Der ursprüngliche Strahl wird mittels der spiegelbildlichen Anordnung rekonstruiert und tritt entlang der zweiten vertikalen Achse (rechte Seite) aus dem Aufbau aus. Der eigentliche Flüssigkristallmodulator (LC-SLM) wird entlang der Fourierebene platziert. Zur routinemäßigen Einkopplung in den Pulsformer wurden zwei zusätzliche Lochblenden installiert (Abbildung übernommen aus [15]).

1.2.1 Justage und Wellenlängenkalibrierung

Die im Folgenden gemachten Orientierungsangaben (links, rechts, etc.) beziehen sich auf Abbildung (1.1). Vor dem Einbau der Gitter wurde das LC-SLM (*Cambridge Research & Instrumentation Inc. SLM-128-NIR-PHS*) zunächst aus der Fourierebene entfernt und an dessen Stelle ein Schirm platziert. Dann wurden die Gitter befestigt und die Justage direkt mit dem fs-Oszillator unter Zuhilfenahme eines Infrarot-Sichtgerätes vorgenommen. Dazu wurde der vom ersten Gitter gebeugte Strahl durch die Gitterneigung (in Richtung der Tisch-Ebene) auf den (linken) Zylinderspiegel abgebildet. Der von dort aus reflektierte Strahl gelangt dann über den (linken) Rechteckspiegel in die Fourierebene, wo er als nahezu horizontal ausgerichteter „Strich“ auf den Schirm trifft. Nachfolgend wurde das Gitter so justiert, dass der „Strich“ möglichst perfekt waagerecht ausgerichtet wurde. Der Winkel zwischen dem (ersten) Gitter und der Achse des Eingangsstrahls (links) wurde so angepasst, dass alle Spektralkomponenten den Bereich des später montierten Displays abdecken. Nachdem der Schirm entfernt wurde, war es möglich den Winkel (bezüglich der Achse des Laserstrahlaustritts) und die Neigung des zweiten Gitters so zu justieren, dass der rekonstruierte Strahl den Pulsformer durch die obere Lochblende auf der rechten Seite verlässt. Darauffolgend wurde das Profil des austretenden Strahls mit dem des Eingangsstrahls verglichen. Die Justage wurde iterativ solange fortgesetzt, bis beide Strahlprofile identisch waren. Zur Untersuchung des Profils auf einen sog. *räumlichen Chirp*² [15] wurde der austretende Strahl über eine längere Distanz auf einen weiteren Schirm gerichtet. Dieser wurde mit einer WebCam aufgenommen und nacheinander verschiedene Spektralkomponenten in der Fourierebene ausgeblendet (geblockt). Eine als Folge dieses Vorgehens erkennbare Asymmetrie im Farbeindruck des WebCam-Bildes, ist ein Indiz für einen räumlichen Chirp. Die Justage der Gitter wurde daraufhin solange optimiert bis keine Anzeichen für eine ungleichmäßige Spektralverteilung innerhalb des Profils erkennbar war. Erst nach dem Abschluss der geometrischen Justage wurde zur Charakterisierung des Ausgangspulses mittels fs-Diagnostik (FROG s.a. Kapitel 3) übergegangen. Der Nulldispersionskompressor (Pulsformer ohne LC-SLM) wurde mit den Mikrometerschrauben (linke und rechte Seite, unten) eingestellt, bis der kürzeste Puls (\approx 30-40 fs) nachgewiesen werden konnte.

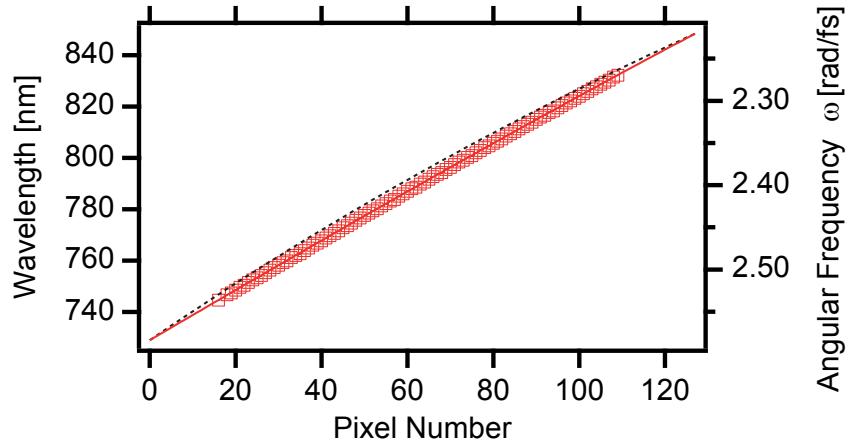


Abbildung 1.2: Wellenlängenkalibrierung des Flüssigkristalldisplays für die Verwendung mit dem fs-Oszillator. Die Quadrate stellen Messpunkte und die durchgezogene Linie das Ergebnis der linearen Kurvenanpassung (Pixel gegen Wellenlänge) dar. Hingegen ist die gestrichelte Linie eine in ω lineare Funktion.

²Bezeichnet eine Ortsabhängigkeit der Frequenz bzw. Wellenlänge innerhalb des rekonstruierten Strahlprofils.

Für die darauffolgende Wellenlängenkalibrierung (Abbildung 1.2) wurde das LC-SLM in der Fourierebene platziert und der Ausgangspuls erneut via FROG charakterisiert. Die Position des LC-SLM wurde dabei so gewählt, dass die Zentralfrequenz des Laserspektrums auf die Mitte des Displays abgebildet wird. Mittels zweier Polarisatoren die zu beiden Seiten des LC-SLM in den optischen Weg eingebracht wurden, konnte das Gerät dann im Amplitudenmodulations-Modus betrieben werden. Durch Spannungsänderungen können individuelle Pixel auf maximale bzw. minimale Transmission gesetzt werden, dadurch kann eine Wellenlängenkalibrierung bewerkstelligt werden. Wird ein einzelnes Pixel auf „Durchlass“ geschaltet, während für alle anderen Pixel minimale Transmission herrscht, erscheint das Spektrum des Ausgangsstrahls in der Form einer „spektralen Spitze“. Die Wellenlänge dieser Spur entspricht der Wellenlänge, die vom jeweiligen Pixel abgedeckt wird. Werden alle Pixel sukzessive angesteuert und die zugehörigen Wellenlängen ermittelt, kann die Kalibrierkurve (Abbildung 1.2) erstellt werden. Jedes der vorhandenen Pixel deckt ungefähr einen Spektralbereich von 1.1 nm ab.

Zu diesem Zweck wurde eine analytische Anpassung an die Datenpunkte, d.h. Pixelnummer vs. Wellenlänge gemäß der Funktion [18]:

$$\text{Pixelnr.}(\lambda) = \text{Pixelnr.}(\lambda_0) + \frac{f}{b} \tan \left(\arcsin \left(\frac{\lambda}{d} - \sin \alpha_{in} \right) - \alpha_{out}(\lambda_0) \right) \quad (1.1)$$

vorgenommen. Mit der Brennweite f der Spiegel, der Breite eines Pixels b , dem Gitterlinienabstand d sowie Einfalls- α_{in} und Ausfallswinkel α_{out} bzgl. des Gitters.

1.2.2 Basischarakterisierung des Pulsformers

In Abbildung (1.3) ist das Laserspektrum (schwarze Kurve) welches hinter dem Pulsformer gemessen wurde, dargestellt. Da die Sensitivität von Spektrometern eine signifikante Wellenlängenabhängigkeit aufweist, wurde das Spektrometer (*Avantes, USB-Spektrometer*) welches für die Messung des Laserspektrums benutzt wurde, intensitätskalibriert. Zu diesem Zweck wurde die Sensitivitätskurve des Spektrometers aufgenommen, die durch einen Anstieg im relevanten Spektralbereich (700-900 nm) gekennzeichnet ist (rote Kurve, gestrichelt). Um diese zu erhalten wurde zunächst das Spektrum einer Halogen-Kalibrierlampe (*HL-2000-CAL Radiometric Calibration Standard, Ocean Optics*) gemessen und durch das vom Hersteller der Lampe gelieferte Spektrum dividiert. Die Multiplikation des (unkorrigierten) Laserspektrums mit der auf diese Weise gewonnenen Kurve, liefert die reale Intensitätsverteilung der Spektralkomponenten (rote Kurve, durchgezogen).

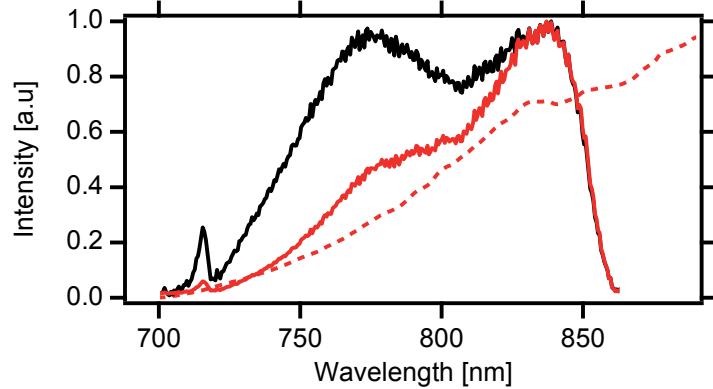


Abbildung 1.3: Laserspektrum am Ort des Experimentes. Die schwarze Kurve stellt das experimentell gemessene Spektrum an der Position der Linse (L1) bzw. am Ort des Objektives (Obj.) in den Versuchsanordnungen (Abbildungen 1.5 und 1.6) dar. Die gestrichelte Kurve ist die (normierte) Sensitivitätskurve des Spektrometers, mittels derer das korrigierte Laserspektrum (rote Kurve, durchgezogen) erhalten wird.

In Abbildung (1.4, links) ist die FROG-Spur des Laserpulses nach dem Pulsformer und nach der Justage des Nulldispersionskompressors dargestellt. Der Einbau des LC-SLM hat nahezu keine Auswirkungen zur Folge, sofern die zusätzlich eingeführte Dispersion kompensiert wird. Nach erfolgter Restphasenkompenstation gleicht die experimentelle FROG-Spur der, die aus dem gemessenen und intensitätskorrigierten Laserspektrum (Abbildung 1.3) berechnet wurde (Abbildung 1.4, rechts)

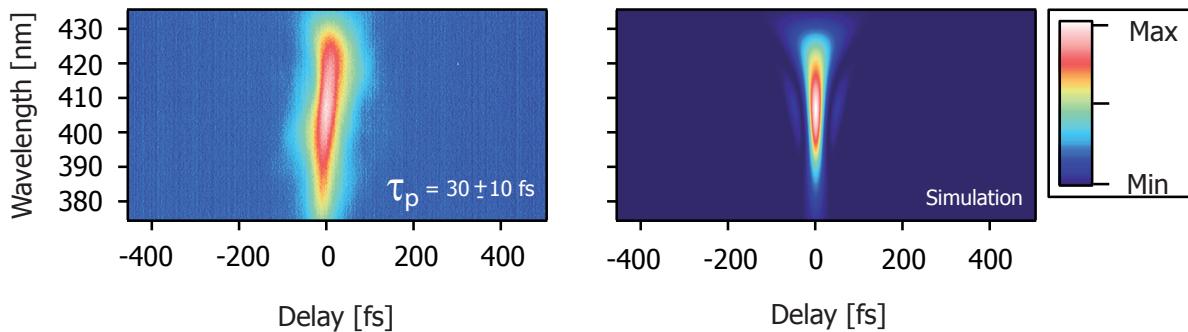


Abbildung 1.4: Experimentelle FROG-Spur (Spektrogramm) des komprimierten Laserpulses (links), gemessen an der Position der Linse (L1) bzw. am Ort des Objektives (Obj.) (Abbildungen 1.5 und 1.6). Aus dem gemessenen und korrigierten Laserspektrum berechnete FROG-Spur (rechts). Für die Aufnahme der FROG-Spuren bleibt die Dispersion des zusätzlichen Glasweges (Linse, Küvette) unberücksichtigt, d.h. die Spektrogramme entsprechen dem kürzesten Puls der ohne den zusätzlichen Glasweg durch Kompensation erzielt werden konnte.

Spektrometer

Die Photolumineszenz (PL) von Halbleiter Nanokristallen (NCs) und Lanthanid-Systemen wird mit einem abbildenden Spektrographen (*Oriel MS 260i*) in Kombination mit einer gekühlten CCD-Kamera (1024x128 Pixel, *Andor DB 4010 UV*) detektiert. Das Licht gelangt über ein Glasfaserbündel zum Spektrographen und wird mit einem Gitter (600 Linien/mm) spektral aufgespalten und auf den Chip der CCD-Kamera abgebildet.

1.3 Versuchsanordnung für Halbleiter-Nanokristalle

In den durchgeführten Experimenten bilden der fs-Oszillator, der Pulsformer und im weitesten Sinne auch das Spektrometer die zentralen Komponenten der Versuchsanordnungen. Die Art und Weise, wie diese in den Aufbau integriert wurden, hängt davon ab, welches der Systeme (Halbleiter NCs bzw. Lanthanid-Systeme) Gegenstand der Untersuchungen ist. Da die Photolumineszenz von Halbleiter NCs als Folge des großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitts [19, 20] als verhältnismäßig intensiv einzustufen ist, wird kein Aufbau benötigt, der besonders auf Lichtausnutzung zugeschnitten ist. Eine gut umsetzbare Strategie Photolumineszenz bei gleichzeitiger Unterdrückung von (Laser) Streulicht zu detektieren, besteht in einer orthogonalen Anordnung von Anregungs- und Detektionspfad. Im Folgenden wird die Versuchsanordnung vorgestellt, die für Experimente an CdS und CdSe NCs benutzt wurde (Abbildung 1.5).

Der Laserstrahl welcher vom Ti:Saphir Oszillatator (Abschnitt 1.1) emittiert wird, gelangt über ein Periskop (nicht dargestellt) auf 13.5 cm Höhe (relativ zum optischen Tisch). Der Strahl passiert dann die Eingangsapertur des Pulsformers (PS) (Abbildungen 1.1, 1.5). Hinter dem Pulsformer wird mittels eines Strahlteilers (BS) 1% der Laserleistung für die kontinuierliche Überwachung der Langzeitstabilität abgegriffen und mit einer Photodiode (PD) gemessen. Dadurch, dass diese hinter dem Pulsformer angeordnet wurde, können neben Laserschwankungen auch solche detektiert werden, die vom Pulsformer selbst (Streuverluste) herführen.

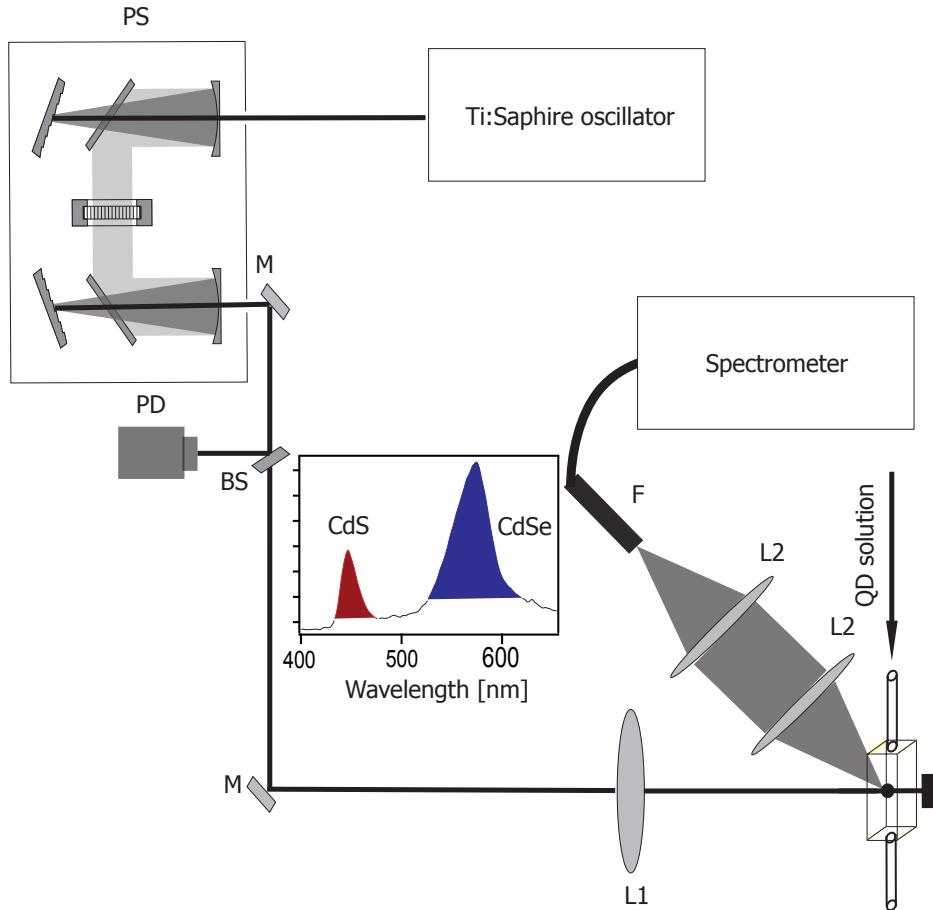


Abbildung 1.5: Versuchsanordnung für die experimentelle Zweiphotonenanregung von kolloidalen CdSe und CdS Nanokristallen mit phasenmodulierten fs-Laserpulsen. Die durch Elektron-Loch-Rekombination hervorgerufene Photolumineszenz beider Sorten von Nanokristallen wird gleichzeitig mit einem Spektrometer detektiert. Die farbigen Bereiche des Insets stellen den spektral integrierten Bereich für CdSe- (Blau) und CdS (Rot) Nanokristalle dar. Die Laserstrahlung passiert zunächst einen Pulserformer (PS), wobei die Laserleistung fortlaufend mittels einer Photodiode (PD) detektiert wird. Hierfür wird ein Bruchteil der Laserstrahlung mittels eines Strahlteilers (BS) separiert. Der Strahlengang wurde unter Verwendung von Dielektrische Spiegeln (M) realisiert. Eine Linse (L1) wird zum Fokussieren der Laserstrahlung in die Durchfluszküvette, welche von einer die Nanokristalle enthaltenden Lösung durchflossen wird, benutzt. Die Fluoreszenz wird orthogonal zur einfallenden Strahlung mit zwei Linsen (L2) gesammelt und auf die Eingangsapertur eines Faserbündels (F) abgebildet. Dieses ist mit einem Spektrometer verbunden, welches seinerseits mit einer intensivierten CCD Kamera ausgestattet ist.

Die Laserstrahlung wird mit einer Linse ($L_1, f = 200 \text{ mm}$) in eine Fluoreszenz-Durchfluss-Küvette (Quarz $1 \times 1 \text{ cm}^2$, Fensterstärke 1 mm) fokussiert (berechneter Strahldurchmesser $10.2 \mu\text{m}$) und ergibt bei bandbreitenbegrenzten Pulsen eine Spitzenintensität von 66 GW cm^{-2} (d.h. Maximalwert der Intensität für das räumliche und zeitliche Gaussprofil (FWHM) eines 30 fs Laserpulses) bei einer mittleren Leistung von 260 mW bzw. einer Pulsenergie im Interaktionsgebiet von $3.5 \pm 0.07 \text{ nJ}$. Durch die Fokussierung in ein Medium mit höherem Brechungsindex (Glas, Flüssigkeit) kommt es zwar zu Abweichungen von den Fokussierungsbedingungen gegenüber denen in Luft, diese betreffen jedoch nur den axialen Fokusdurchmesser. Der laterale hingegen, bleibt unbeeinflusst [21] und somit auch die Spitzenintensität innerhalb der Küvette. Darüberhinaus kann kein Licht aus anderen Ebenen (axial) als der Fokusebene zum Detektor gelangen, da dieses

bedingt durch die Zweiphotonenanregung gar nicht erst entsteht. Zusätzlich gewährleistet die Eingangsapertur der Spektrometer-Faser in sich eine konfokale Detektion. Die Photolumineszenz (PL) aus dem Fokusbereich wird mit zwei Linsen (L2, $f = 100$ mm) kollimiert und auf die optische Faser (F) abgebildet, die an das Spektrometer gekoppelt ist. Die in n-Hexan dispergierten NCs werden mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe durch die im Interaktionsgebiet befindliche Küvette geleitet. Die Justage des optischen Aufbaus, d.h. des Detektionsweges kann direkt mit der NC-Photolumineszenz erfolgen. Alternativ kann die im nächsten Abschnitt erläuterte Prozedur unter Verwendung von verdünnten Farbstofflösungen zum Einsatz kommen. Nach Abschluss der Messreihe wurden UV-VIS-Spektren der Probenlösung untersucht, um Degradation der NCs auszuschließen. Für die Aufnahme der SHG-Spektren von phasenmodulierten Pulsen wurde die Küvette gegen einen β -Bariumborat-Kristall (0.1 mm) getauscht. Die Apertur des Faserbündels wurde durch einen Filter (BG39) vor Streulicht der Fundamentalen geschützt und hinter dem Kristall in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls platziert.

1.4 Versuchsanordnung für Lanthanid-Systeme

Diese Versuchsanordnung ist für die Detektion von intensitätsarmen Photolumineszenz-Signalen konzipiert. Diesbezüglich wurde auf der Grundlage von Erfahrungswerten eine kollineare Anregungs- und Detektionsgeometrie (Abbildung 1.6) gewählt, wie sie in der Fluoreszenz-Mikroskopie zum Einsatz kommt. Die Strahlführung selbst bleibt in großen Teilen, d.h. bis zum Strahlteiler (BS) in Abbildung (1.5) erhalten.

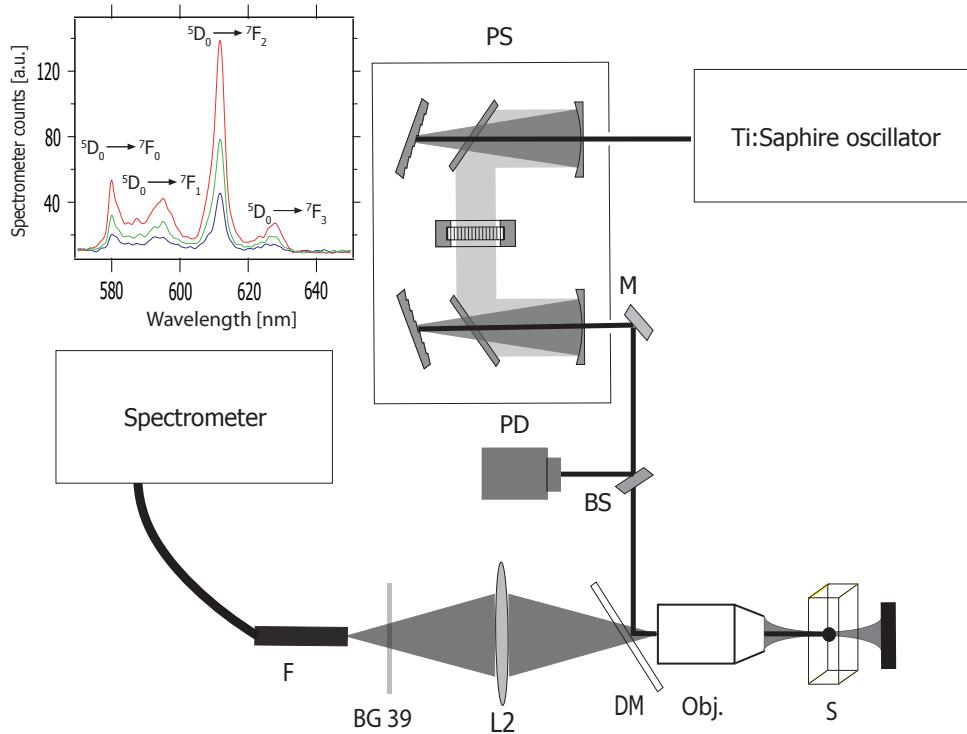


Abbildung 1.6: Versuchsanordnung für die experimentelle Zweiphotonenanregung von Lanthanid-Systemen. Der dargestellte Aufbau unterscheidet sich bis auf den Detektionsteil nicht von dem, der für Halbleiter Nanokristalle verwendet wird. In diesem Fall ist der Detektionspfad für die emittierte Photolumineszenz jedoch koaxial zur Anregung und daher vergleichbar mit der Strahlführung in einem Fluoreszenzmikroskop. Der an der Rückapertur des Mikroskopobjektives (Obj.) befindliche Spiegel fungiert gleichermaßen als dichroitischer Strahlteiler (DM). Über diesen gelangt die (sichtbare) Photolumineszenz zunächst zu einer Linse (L2) um nach Entfernung von residualem Streulicht (BG39) mit dem Spektrometer detektiert werden zu können. Das Inset zeigt typische Photolumineszenzspektren von Europium dotierten CaF_2 -Nanokristallen, wie sie im Verlauf einer Messung aufgenommen werden.

Die zur Fokussierung der Laserstrahlung verwendete Linse (L1, Abbildung 1.5) wird in diesem Aufbau durch ein Objektiv (10x/0.3 Zeiss Neofluar) ersetzt, was zu einer Reduktion des Fokusdurchmessers im Interaktionsgebiet auf $1.6 \mu\text{m}$ führt. Der Maximalwert der Intensität in Bezug auf ein räumliches sowie zeitliches Gaussprofil erhöht sich auf 10 TW cm^{-2} bei gleichbleibender Pulsenergie (s.o.). Da das Objektiv für optimale Fokussierung überfüllt wird, stehen im Wechselwirkungsgebiet dieses Aufbaus praktisch jedoch nur 150 mW bzw. Spitzenintensitäten von 6.3 TW cm^{-2} zur Verfügung. Im Anschluß an den Strahlteiler (BS) wird die Anregungsstrahlung mittels eines dielektrischen Spiegels (DM) der als dichroitischer Strahlteiler fungiert, der Rückapertur des Objektives zugeführt. Bei diesem Spiegel handelt es sich um den selben Typ dielektrischen Spiegels (Fa. Eksma), der bereits im restlichen Strahlengang eingesetzt wird. Da sich diese Art von Spiegel durch eine gute Transmission von sichtbarem Licht (VIS) bei einer hohen Reflektivität von nahem infraroten Licht (NIR) auszeichnet, ist dieser Typ Spiegel für die Verwendung als dichroitischer Strahlteiler gut geeignet.

Die als Folge der Laseranregung im Fokus generierte Photolumineszenz wird zunächst vom Objektiv gesammelt und passiert dann den dichroitischen Strahlteiler. Die Linse (L2, $f = 100 \text{ mm}$) fokussiert die divergente Photolumineszenz auf die Eingangsapertur des Faserbündels, welches in diesem Aufbau an einem Verschiebetisch (x, y, z -positionierbar) fixiert ist. Zur Entfernung

von residualem Streulicht wird ein Standard-Farbglassfilter (BG 39, *Schott*) genutzt. Da die Lanthanid-Photolumineszenz schwach ist, empfiehlt es sich, den Aufbau mit einer Farbstofflösung (Rhodamin 6G in Ethanol) zu justieren, die sukzessive verdünnt wird. Die Ausgangskonzentration der Lösung ist nicht kritisch. Auf das Volumen einer Küvette (Quarz, 1x1 cm) werden 2 mg des Farbstoffes eingewogen. Diese Konzentration entspricht in etwa der, die für Farbstofflaser empfohlen wird. Die aus dem Fokusgebiet emittierte Photolumineszenz sollte demnach sogar bei mäßiger Vorjustage den Detektor des Spektrometers sättigen. Nach der Optimierung der Justage wird ca. die Hälfte der Lösung verworfen, die Küvette mit Ethanol aufgefüllt und die Justage (auf maximales Signal) optimiert. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis die Photolumineszenz im abgedunkelten Raum und mit bloßem Auge kaum noch auszumachen ist. Das Signal sollte dennoch bei einer moderaten Integrationszeit von 300 ms zu ungefähr 500 „Counts“ führen.

1.5 Restphasenkompenstation

In Bezug auf die Femtosekundendiagnostik können die Aufbauten bis zu den Spiegeln, die sich unmittelbar vor der Linse L1 in Abbildung (1.5) bzw. vor dem Objektiv (Abbildung 1.6) befinden, mit einem FROG charakterisiert werden. Um die nachfolgenden Komponenten (Linse, Objektiv und Küvette) bzw. deren Einfluss auf die Laserpulse ebenfalls der Charakterisierung und der damit verbundenen Kompensation zugänglich zu machen, bedarf es einer Technik, die auch bei mitunter starker Fokussierung eingesetzt werden kann. In diesem Zusammenhang können nichtlineare Prozesse (Kapitel 3) für die Kompensation genutzt werden, da eine Restphase eine Zunahme der Pulsdauer zur Folge hat. Diese wiederum bewirkt, dass die Effizienz eines solchen Prozesses reduziert wird. So kann beispielsweise die zweiphotonisch induzierte Fluoreszenz eines Farbstoffes (Rhodamin 6G) als Indikator für eine relative Pulsdauer-Zunahme (Reduzierung des Signals) bzw. Abnahme (Maximierung des Signals) dienen. Um auf der Grundlage einer relativen Signaländerung absolute Werte für eine Restphase zu gewinnen, haben sich in der Ultrakurzpulsphysik adaptive Optimierungsverfahren, die auf evolutionären Algorithmen [22, 23] beruhen, etabliert. Diese benötigen ein geeignetes Rückkopplungssignal (z. B. Fluoreszenz) sowie den Zugriff auf die Ansteuerung des Pulsformers. Ist beides gewährleistet, wird die spektrale Phase mittels des Pulsformers variiert und die Auswirkungen auf das Signal im nächsten Iterationsschritt berücksichtigt. Für die Kompensation der Restphase wird eine parametrisierte spektrale Phasenfunktion der Form

$$\varphi_C(\omega) = \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi_3(\omega - \omega_0)^3 + A \sin(T(\omega - \omega_0) + \phi) \quad (1.2)$$

verwendet. Dabei sind ϕ_2 , ϕ_3 die Koeffizienten eines quadratischen bzw. kubischen Anteils der Phase (Gleichung 1.2) und ω_0 ist die Referenzfrequenz bezüglich derer die Phasenfunktion entwickelt wird. Die Parameter A , T , ϕ sind Amplitude, Frequenz und Phase einer sinusförmigen Phasenmodulationsfunktion, die den letzten Term bildet. Derartige Parameter werden in Bezug auf einen evolutionären Algorithmus auch als Gene bezeichnet. Die einzelnen Phasenfunktionen, die Gleichung (1.2) ausmachen, werden ausführlich in den Kapiteln (3) und (4) behandelt. Voraussetzung für den Einsatz einer parametrisierten Funktion ist, dass die tatsächliche Restphase durch die zu Grunde liegende Funktion hinreichend gut angenähert werden kann. Es stellte sich heraus, dass die Einbeziehung weiterer Terme in Gleichung (1.2) nicht zielführend ist, da bei langerer Iterationsdauer keine signifikante Verbesserung erzielt wird. Das Gleiche gilt für eine „freie Evolution“ bei der jedem Pixel des LC-SLM ein Gen zugeordnet ist. In Tabelle (1.1) sind typische Parameterbereiche für die evolutionäre Restphasenkompenstation zusammengestellt. Bevor

die Evolution durchgeführt wird, empfiehlt es sich den Gitterkompressor des Pulsformers manuell, d.h. mit den Mikrometerschrauben so zu justieren, dass die Fluoreszenz maximiert wird. Durch dieses Vorgehen wird die benötigte Kompensationsphase minimiert und ein größtmöglicher Dynamikbereich des LC-SLM für die eigentliche Phasenmodulation gewährleistet. Nach der

Gen	Min	Max
ϕ_2	-2000 fs^2	2000 fs^2
ϕ_3	$-15\ 000 \text{ fs}^3$	$15\ 000 \text{ fs}^3$
A	0 rad	1 rad
T	0 fs	100 fs
ϕ	0 rad	$2\ \pi$

Tabelle 1.1: Typische Parameterbereiche der Gene für die Restphasenkompen-sation

Konvergenz des Algorithmus und somit keiner weiteren Signaloptimierung wird die Evolution abgebrochen und die ermittelte Kompensationsphase $\varphi_C(\omega)$ in der eigentlichen Phasenmodulation (s.a. Kapitel 3, Gleichung 3.20) berücksichtigt.

Unter Einbeziehung der Kompensationsphase wird abschließend die Pulsdauer im Wechselwirkungsgebiet mittels einer interferometrischen Autokorrelation der zweiten Ordnung (Kapitel 3.5) bestimmt. Die benötigte Pulssequenz wird mit Hilfe eines spektralen Phasenkamms [24] realisiert. Details zu dieser Technik, sowie die experimentell bestimmte Autokorrelationsspur (Abbildung 4.8 d) sind Kapitel (4) zu entnehmen. Die analytische Anpassung der Einhüllenden (Gleichung 3.34) liefert die Pulsdauer im Interaktionsgebiet von typ. $\tau_p = 30 \pm 3 \text{ fs}$ und einem spektralen Chirp von 50 fs^2 . Im Folgenden wird die Farbstofflösung bzw. die gesamte Küvette gegen die Probe mit Lanthanid-Ionen bzw. Nanokristallen ersetzt und zum eigentlichen Experiment übergegangen. Bei den durchgeführten Experimenten wird stets die Photolumineszenz dieser Systeme als Funktion der Parameter verschiedener Phasenfunktionen gemessen. Da diese sich für die einzelnen Experimente unterscheiden, wird das individuelle Mess-Prozedere im Ergebnisteil dargelegt.

Fazit

Für die Messungen stehen zwei Versuchsanordnungen zur Verfügung, die an die Photolumineszenz-Eigenschaften der verschiedenen Systeme angepasst sind. Das Herzstück der Versuchsanordnung, der Pulsformer wurde für die Verwendung mit dem fs-Oszillatator mit geeigneten Gittern ausgestattet, justiert und kalibriert. Die räumliche sowie die zeitliche Pulskonstruktion ist gegeben und Letztere liefert eine Pulsdauer von typisch $\tau_p = 30 \pm 3 \text{ fs}$, obwohl der Oszillatator prinzipiell für kürzere Pulsdauern geeignet sein sollte. Ursächlich für die längere Pulsdauer ist die Reduzierung der Laserbandbreite, die ihrerseits durch die Beugungsgitter des Pulsformers bedingt ist, bzw. durch einen getroffenen Kompromiss zwischen Bandbreite und stabilen Betriebsverhalten. Dennoch stellen Oszillatator und Pulsformer einen gut komprimierten Laserpuls bereit, der frei von Vorpulsen ist. Durch die zusätzliche Nutzung der Zwei-Photonen-Fluoreszenz von Rhodamin 6G steht vor Beginn eines jeden Experiments eine standartisierte Methode für die Restphasenkompen-sation auf der Grundlage einer evolutionären Optimierung sowie für die Pulsdauerbestimmung zur Verfügung. Durch diese Vorgehensweise ist der Status Quo des optischen Aufbaus bestmöglich bekannt und kann bei der Interpretation bzw. der konkreten numerischen Simulation experimenteller Daten berücksichtigt werden.

Kapitel 2

Grundlagen der Systeme

Dieses Kapitel behandelt zwei Klassen von Systemen, deren Wechselwirkung mit geformten fs-Laserpulsen im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Dabei handelt es sich um kolloidale Halbleiter Nanokristalle (NCs)¹ und solche, die aus einer dotierten CaF_2 Matrix bestehen ($CaF_2 : La$ NCs). Anhand eines einfachen quantenmechanischen Modells werden die wesentlichen Eigenschaften der Halbleiter NCs erläutert und aufgezeigt, wie diese im Rahmen der Synthese gezielt beeinflusst werden können. Detaillierte quantitative Angaben zu den Synthesen werden auf Grund der Vielzahl von Prozessparametern in den Anhang ausgelagert. Neben der Synthese werden Techniken zur Charakterisierung vorgestellt und anschließend die Ergebnisse der experimentellen Umsetzung präsentiert.

Die Gliederung des Kapitels sieht zunächst in Abschnitt (2.1.0.1) die theoretische Beschreibung der elektronischen Struktur eines idealisierten Halbleiter NCs vor. Darauf aufbauend werden optische Übergänge insbesondere im Hinblick auf spektroskopische Auswahlregeln und deren Ursprung eingeführt. In Abschnitt (2.1.1) werden Herstellungsmethoden von Halbleiter NCs mit Fokus auf das Heißinjektionsverfahren beschrieben. In Abschnitt (2.1.3) wird die Größe von CdSe und CdS NCs sowie deren Konzentration in der Probe bestimmt. Dieser Teil der Vorarbeiten zu den eigentlichen Experimenten in Kapitel (5) wurde neben dem Zusammentragen hier relevanter Literaturstellen bezüglich Halbleiter NCs von Roland Wilcken im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Abschnitt (2.2.1) skizziert die theoretische Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Lanthanid-Ionen. Basierend auf der Energieniveaustuktur des „Freien-Ions“ wird die Aufhebung der energetischen Entartung durch Elektron-Elektron-, Spin-Bahn- sowie Kristallfeldwechselwirkung erläutert. Darauf aufbauend wird sich den spektroskopischen Auswahlregeln sowie Matrixeinflüssen zugewandt. Unter Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse wird eine Synthesestrategie für $CaF_2 : La$ NCs vorgestellt. In Abschnitt (2.2.5) wird aufgezeigt, wie wichtige Parameter dieser NCs wie Gitterkonstante und Kristallitgröße zu bestimmen sind. Im letzten Abschnitt werden Lösungen der Trichloride von Europium und Terbium durch lineare Spektroskopie untersucht. Anhand von Literaturdaten werden die verschiedenen paritätsverbotenen Übergänge identifiziert.

Das Übergeordnete Ziel dieses Kapitels ist die Synthese und Charakterisierung anwendungsrelevanter Quantensysteme, d.h. solche deren Anregung in fester oder sogar flüssiger Umgebung kohärent manipuliert werden kann. Dazu werden bereits bekannte Synthesen eingesetzt, die nicht oder nur geringfügig abgewandelt wurden.

¹Diese werden häufig auch als Quantenpunkte bezeichnet

2.1 Halbleiter Nanokristalle

2.1.0.1 Idealisierte Nanokristalle

Bestrahlt man einen Halbleiterkristall mit Licht einer geeigneten Frequenz ω , so kommt es zur Ladungstrennung. Dabei wird ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt. Im Valenzband verbleibt ein Loch, dem eine positive Ladung zugeordnet wird (Abbildung 2.1 a). Da das Elektron eine negative Ladung besitzt, erfahren beide Ladungsträger eine attraktive Kraft, welche durch die Coulomb-Wechselwirkung verursacht wird. Das entstandene Quasiteilchen (gebundener Zustand von Elektron und Loch) wird als Exciton bezeichnet. Es kann analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden, indem ein zusätzlicher Term im Hamilton-Operator berücksichtigt wird [25]:

$$V_{e-h} = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (2.1)$$

Dabei ist ε_0 die Influenzkonstante, ε_r die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials, e die Elementarladung und $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$ die Ortsvektoren von Elektron und Loch. Die Excitonen können in zwei Gruppen eingeteilt werden, bei stark gebundenen (lokalisierten) Excitonen spricht man von Frenkel- bei schwach gebundenen (delokalisierten) von Wannier-Mott-Excitonen. In Halbleitern liegen in erster Linie die schwach gebundenen Wannier-Mott-Excitonen vor [26].

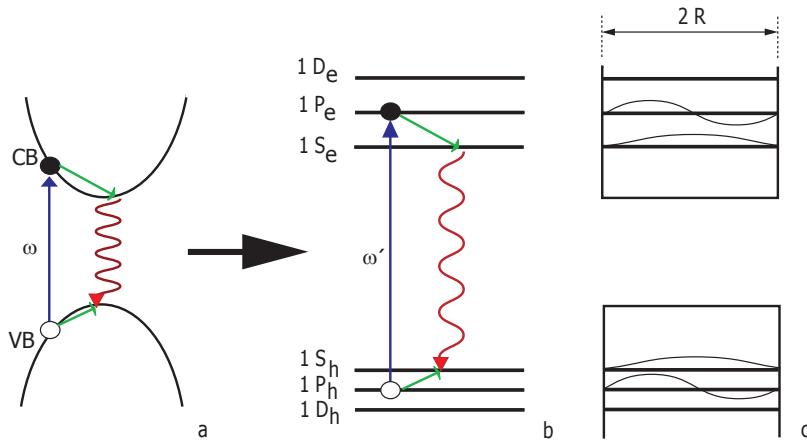


Abbildung 2.1: (a,b) Übergang vom Makrokristall zum Nanokristall (NC). In einem makroskopischen Festkörper halten sich die Ladungsträger (Elektronen bzw. Löcher) im Valenz- bzw. im Leitungsband auf. Die Absorption eines Photons der Frequenz ω erzeugt ein Elektron-Loch-Paar im Halbleiter. Die aufgenommene Energie kann nach Relaxation des Elektrons (des Lochs) in Form von Strahlung (Photolumineszenz) abgegeben werden. In einem Nanokristall wird in Folge des Einschlusspotentials die Energiedifferenz vergrößert, ergo findet die Absorption bei größeren (Kreis) Frequenzen ω' statt. Im Gegensatz zum Makrokristall halten sich Elektronen bzw. Löcher nicht in einem Energiekontinuum sondern in nahezu diskreten Zuständen auf. (c) s- (p-) artige Envelop-Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern (nach [27]).

Wird die Größe eines Halbleiterkristalls in der Weise reduziert, dass Kristallite mit Abmessungen im Nanometer-Bereich entstehen (Abbildung 2.1 b), so erhalten diese zusätzliche Eigenschaften. Die wichtigste dieser Eigenschaften ist die Ausbildung von diskreten Energieniveaus, deren Lage von der Kristallgröße abhängt. Insbesondere bei kolloidalen NCs bietet sich auf Grund der sphärischen Symmetrie ein bewährtes quantenmechanisches Modell an. Dabei handelt es sich um das particle-in-a-sphere-Modell, welches sich vom wohlbekannten particle-in-a-box-Modell

(Teilchen im Potentialkasten) ableitet. Da kolloidale NCs von einer dielektrischen Ligandenhülle umgeben sind, ist es realistisch das Einschlusspotential der Breite² $2R$ als unendlich anzunehmen [28]:

$$V_{e-h} = \begin{cases} 0, & \text{falls } |\mathbf{r}_e| \leq R \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.2)$$

Bei dem in Abbildung (2.1 a) dargestellten, parabolischen Verlauf von Leitungs- und Valenzband ist der Hamiltonoperator für die einhüllende Wellenfunktion von Elektron und Loch gegeben durch:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + V_h(\mathbf{r}_h) + V_e(\mathbf{r}_e) - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}. \quad (2.3)$$

Neben den Energien von Elektron und Loch wird in Gleichung (2.3) auch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen beiden Ladungsträgern berücksichtigt. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung können für diesen Potentialverlauf analytisch berechnet werden. Dies gelingt über den Separationsansatz, bei dem zunächst jedoch die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt wird. Man erhält für die Envelop-Wellenfunktion:

$$\phi_{n,l,m}^{e,h}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3} \frac{J_l(k_{n,l} \frac{\mathbf{r}}{R})}{J_{l+1}(k_{n,l})}} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (2.4)$$

Wobei J_l die sphärischen Bessel-Funktionen, $Y_{l,m}$ die Kugelflächenfunktionen und $k_{n,l}$ die n-te Wurzel der l-ten Ordnung der Bessel-Funktionen darstellen. Die Indizes können dabei folgende Werte annehmen: $n = 1, 2, 3, \dots$ und $-l \leq m \leq l$ sowie $l = 1, 2, 3, \dots$. Demnach wird die gleiche Notation verwendet, wie bei atomaren Systemen. Beispielsweise wird der Grundzustand $n = 1, l = 0$ mit 1S oder der Zustand $n = 1, l = 1$ mit 1P bezeichnet. Ein tiefgestelltes e, h lässt erkennen ob ein Elektron- oder Lochzustand gemeint ist. Mit der Bedingung, dass im unendlichen Potentialtopf die Wellenfunktion die Barriere nicht penetriert (Abbildung 2.1 c), da also

$$\Psi(|\mathbf{r}| = R) = 0 \quad (2.5)$$

gilt, können die Energieniveaus berechnet werden:

$$E_{n,l}^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} \frac{k_{n,l}^2}{R^2} \quad (2.6)$$

Dabei sind $m_{e,h}^*$ die Effektiven Massen von Elektron und Loch. Es handelt sich hierbei um Korrekturfaktoren die auf die Masse des freien Elektrons angewendet werden, sie spiegeln die Krümmung im Valenz- bzw. Leitungsband wieder. Unter Verwendung eines störungstheoretischen Ansatzes kann die Coulomb-Wechselwirkung inkludiert werden:

$$E_{n_e,l_e,n_h,l_h} = E_g + \frac{\hbar^2}{2R^2} \left[\frac{k_{n_e,l_e}^2}{m_e^*} + \frac{k_{n_h,l_h}^2}{m_h^*} \right] - E_{Coulomb} \quad (2.7)$$

Die Korrektur des excitonischen Grundzustands, d.h. ein Loch (Elektron) im $1S_h$ ($1S_e$)-Zustand beträgt $1.8 \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R}$. Für energetisch höhere Zustände existieren individuelle Korrekturen. Aus Gleichung (2.7) ist erkennbar, dass die Energieniveaus mit $\frac{1}{R^2}$ skalieren. Mit steigendem Kristallradius wird die Energiedifferenz des excitonischen Grundzustands kleiner, was dazu führt, dass die Fluoreszenz- und Absorptions-Wellenlänge größer wird [29]. Die mit der elektronischen Struktur der NCs assoziierten optischen Eigenschaften werden im nächsten Abschnitt gesondert behandelt. Wie Eingangs angedeutet, unterliegt das Valenzband der Cadmium-Chalkogenide (hier CdS, CdSe) einer Aufspaltung in zwei zusätzliche Zustände, die mit der Magnetquantenzahl m unterschieden werden. Eine ausführliche Beschreibung der Bandstruktur findet sich in [28].

²Gleichbedeutend mit dem Durchmesser des NCs.

2.1.0.2 Optische Eigenschaften

Für die optische Absorption in NCs die zu einem Fluoreszenzprozess im sichtbaren Spektralbereich führen kann, sind die zuvor beschriebenen Übergänge zwischen Elektronen- und Lochzuständen verantwortlich, die auch als Interbandübergänge bezeichnet werden. Neben diesen gibt es eine zweite Form von Übergängen³ an denen jeweils nur einer der Ladungsträgertypen (Elektron oder Loch) beteiligt ist. Diese Übergänge werden als Intrabandübergänge bezeichnet. Die Absorptionsspektren von NCs ähneln denen der makroskopischen Halbleiter, welche aus einer breiten Bande mit ansteigender Absorption im Bereich höherer Energie bestehen. In Abbildung (2.2 a) sind Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS und CdSe NCs dargestellt, die später in den Zweiphotonenexperimenten verwendet werden. Zusätzlich macht sich

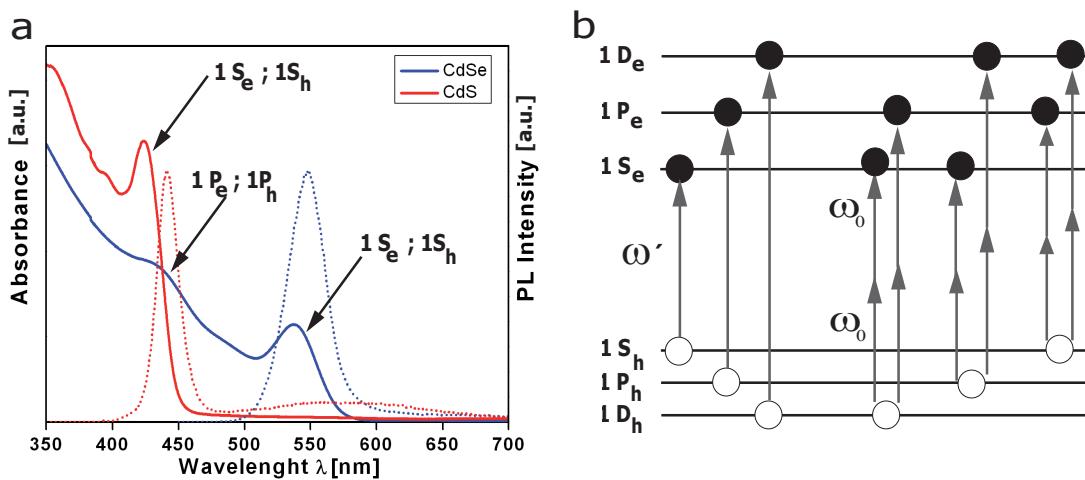


Abbildung 2.2: Einphotonen-Absorptions- (durchgezogene Linien) und Photolumineszenz (PL) Spektren (gestrichelte Linien) von synthetisierten CdS und CdSe NCs mit den Durchmessern 4.2 nm und 2.9 nm. Die Schulter im PL-Spektrum der CdS NCs (gestrichelte rote Linie) überspannt einen Spektralbereich von ca. 470-670 nm und ist auf Defektzustände zurückzuführen. Die einphotonischen Interband Übergänge sind durch Pfeile in den Absorptionsspektren gekennzeichnet (a). Vereinfachtes Energieniveaudiagramm eines Halbleiter NCs mit der Darstellung von Elektronen- und Lochzuständen [30]. Ein- ω' und zweiphotonische $2\omega_0$ Übergänge adressieren unterschiedliche Zustände in NCs (b).

allerdings das Confinementpotential in einer Blauverschiebung sowie in einer zusätzlichen Modulation der Bande bemerkbar. Letztere ist eine direkte Folge der Energiequantisierung. Die Spektren unterliegen homogener und inhomogener Linienverbreiterung, die eine Auflösung der einzelnen Übergänge erschwert. Die Absorptionsspektren können durch eine Summe von Gauß-Funktionen beschrieben werden. Die Halbwertsbreite dieser Funktionen ist größtenteils durch die statistische Streuung der NC Durchmesser (typ. 10%) bedingt. Hingegen zeigt die Fluoreszenz in der Regel⁴ nur ein einzelnes Signal, welches zu kleineren Energien verschoben ist. Typische Halbwertsbreiten für die Fluoreszenzemission liegen bei Raumtemperatur im Bereich um 30 nm und sind auf homogene- wie inhomogene Verbreiterungsmechanismen zurückzuführen. Auch der Hauptbeitrag der Halbwertsbreite des Emissionsmaximums ist in der Größenverteilung innerhalb des NC-Ensembles zu suchen.

³bei geringerer Energie, im infraroten Spektralbereich

⁴Defektzustände innerhalb der Bandlücke treten bevorzugt bei sehr kleinen Kristallitdurchmessern auf und führen zu einer breitbandigen Emission

2.1.0.3 Auswahlregeln in Halbleiter Nanokristallen

Nicht alle existierenden Übergänge werden auch in den optischen Spektren beobachtet, der Grund dafür sind die spektroskopischen Auswahlregeln, anhand derer Übergänge als „erlaubt“ oder „verboten“ klassifiziert werden. Aufschluss über die Auswahlregeln für einen Übergang von einem Anfangszustand $|\Psi_A\rangle$ zu einem Endzustand $|\Psi_B\rangle$ gibt das Dipolmatrixelement $\langle\Psi_A|\hat{\mathbf{r}}|\Psi_B\rangle$. Dabei sind $\Psi_A(\mathbf{r})$ und $\Psi_B(\mathbf{r})$ die Wellenfunktionen von Anfangs- bzw. Endzustand und $\hat{\mathbf{r}}$ der Ortsoperator. Ein Übergang ist erlaubt, wenn das Produkt $\langle\Psi_A|\hat{\mathbf{r}}|\Psi_B\rangle$ gerade Parität besitzt, verboten wenn es ungerade Parität aufweist [31]. In einfachen Systemen, d.h. beispielsweise in atomaren Einelektronensystemen reicht um dies herauszufinden häufig eine Symmetriebetrachtung der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände aus. Betrachtet man einen Übergang von einem „s“-Anfangs- zu einem „s“-Endzustand, so besitzen beide Zustände gerade Parität. Der Ortsoperator $\hat{\mathbf{r}}$ ist ein polarer Operator, besitzt demnach ungerade Parität, das Produkt $\langle\Psi_A|\hat{\mathbf{r}}|\Psi_B\rangle$ muss also ebenfalls ungerade Parität aufweisen. Folglich ist der Übergang verboten. Besitzt hingegen der Endzustand „p“-Charakter, d.h. ungerade Parität, weist obiges Produkt gerade Parität auf und der Übergang ist erlaubt. Für die Auswahlregel in diesem Fall gilt $\Delta l = \pm 1$. Der Sachverhalt, das in NCs Übergänge der Form $1S_e \leftarrow 1S_h$, d.h. $\Delta l = 0$ erlaubt sind, führt im Hinblick auf obige Erkenntnis zur Irritation. Auch wenn NCs Atomen in mancherlei Hinsicht ähneln, so sind es doch Festkörper, wenn auch keine makroskopischen in denen die Ladungsträger von einem Gitterperiodischen Potential beeinflusst werden. Die Bezeichnung „s“, „p“,.... bezieht sich nur auf die Envelop-Wellenfunktionen $\phi_{n,l}^{e,h}(\mathbf{r})$, welche durch das Einschlusspotential der NCs zu Stande kommt. Die Gesamtwellenfunktion für ein Elektron (Loch) in einem NC ist das Produkt aus der Envelop-Wellenfunktion und dem Gitterperiodischen Potential für den jeweils betrachteten Ladungsträgertyp, d.h. für Leitungs- bzw. Valenzband $u_{CB}(\mathbf{r})$ und $u_{VB}(\mathbf{r})$. Das Gitterperiodische Potential weist für beide Bänder verschiedene Symmetrie auf. Die Leitungsbandorbitale sind sp^3 -hybridisiert, die Valenzbandorbitale hingegen s-förmig. Betrachtet man den Übergang $1S_e \leftarrow 1S_h$ so ist das zugehörige Matrixelement $\langle\phi_{1,s}^h u_{VB}|\hat{\mathbf{r}}|\phi_{1,s}^e u_{CB}\rangle$. Die Funktion $\phi_{1,s}^h(\mathbf{r})u_{VB}(\mathbf{r})$ ist ungerade $\phi_{1,s}^e(\mathbf{r})u_{CB}(\mathbf{r})$ ist gerade, das Matrixelement weist somit gerade Parität auf. Der Übergang ist erlaubt und die Auswahlregel für Interbandübergänge in NCs ist demzufolge $\Delta l = 0, \pm 2$ [27, 32].

Neben der Möglichkeit, dass ein Photon an der Licht-Materie Wechselwirkung beteiligt ist, können auch zwei Photonen mit geringerer Energie als die Band-Lücke absorbiert werden. Dieser Prozess kann ebenfalls störungstheoretisch beschrieben werden. Neben den Matrixelementen für die Interbandübergänge müssen zusätzlich die Matrixelemente für die Intrabandübergänge berücksichtigt werden. Dies ist darin begründet, dass bei jedem zweiphotonischen Interbandübergang automatisch Intrabandübergänge auftreten. Eine ausführliche theoretische Behandlung der Zweiphotonenanregung sowie der Modellierung der zweiphotonischen Anregungsspektren von CdS und CdSe NCs findet sich in [19]. Durch rechnerische Auswertung der Matrixelemente findet man, dass für die Zweiphotonenanregung in NCs die Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1, \pm 3$ gelten [33, 34]. Für Zweiphotonenexperimente mit NCs haben die Auswahlregeln die Konsequenz, dass die experimentell leicht zugänglichen Einphotonenanregungsspektren bedeutungslos sind, da völlig verschiedene Zustände adressiert werden. Die Einphotonenanregungsspektren welche identisch mit den Absorptionsspektren sind können daher nur zur Kontrolle des Syntheseerfolgs (Größenverteilung) und zur Bestimmung der NC-Größe verwendet werden. Mit diesen Informationen wiederum können die Zweiphotonenanregungsspektren Literaturdaten entnommen werden. In Abbildung (2.3) sind diese für CdS und CdSe NCs dargestellt.

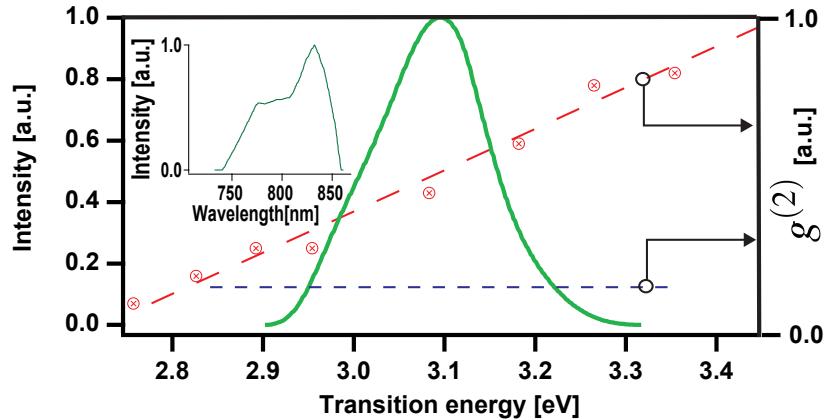


Abbildung 2.3: Quantitative Darstellung der Zweiphotonenanregung von CdS und CdSe NCs im Spektralbereich um $2\omega_0$. Das Laserspektrum zweiter Ordnung des Bandbreite-begrenzten Laserpulses $\tilde{S}(\omega - 2\omega_0)$ (grün) wurde aus dem Intensitätskalibrierten Laserspektrum (Inset) berechnet und zum Vergleich dargestellt. Das Zweiphotonenanregungsspektrum $g^{(2)}(\omega)$ von CdS (Marker) wurde aus [20] entnommen und einer linearen Kurvenanpassung unterzogen (rote Linie). CdSe NCs (unterbrochene blaue Linie) weisen gleichförmige Zweiphotonenabsorption innerhalb der Bandbreite des Laserspektrums auf, CdS NCs hingegen zeigen eine erhöhte Anregbarkeit im höherenergetischen Teil des Laserspektrums.

2.1.1 Synthese

Zur Herstellung von Halbleiter NCs existieren zwei übergeordnete Strategien, die als *Bottom-Up*- bzw. *Top-Down-Verfahren* bezeichnet werden. Beim *Top-Down-Verfahren* wird von einer makroskopischen Materialprobe ausgegangen, die z.B. durch Ablation (Laser-, Elektronen-, Ionenstrahlung) oder sogar durch mechanisches Zerkleinern Partikel mit nanoskopischen Dimensionen liefert. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass die produzierten NCs eine erhebliche Größenverteilung aufweisen. Diese Polydispersität kann im Extremfall dazu führen, dass sich die optischen Eigenschaften der NC-Ensembles nur unmerklich von denen der makroskopischen Festkörper unterscheiden oder nicht alle zu erwartenden Eigenschaften aufweisen. So zeigen auch die ansonsten stark modulierten einphotonischen Absorptionsspektren der auf diese Weise produzierten NCs, häufig keine Peaks [35]. Die fehlende Oberflächenstabilisierung begünstigt darüber hinaus die Agglomeration zu größeren Partikeln, bishin zum Verlust der Confinement-Effekte. Beim *Bottom-Up*-Verfahren wird von molekularen Vorläufern oder den molekularen Halbleiterbestandteilen (z.B. bilden Gallium und Arsen Galliumarsenid) ausgegangen. Für optoelektronische Anwendungen kommen meistens verschiedene Epitaxieverfahren zum Einsatz, diese liefern NCs (hier allerdings eher als Quantenpunkte bezeichnet) die in der Gasphase auf ein Halbleitersubstrat aufgewachsen werden. Diese Art von NCs weisen ein endliches Einschlusspotential auf. Die erste kontrollierte Synthese von NCs mit einem unendlichen Einschlusspotential wurde von Ekinov und Efros [36] durchgeführt. Diese NCs wurden innerhalb einer dielektrischen Glasmatrix abgeschieden. Matrixunabhängige NCs besitzen jedoch ein erheblich größeres Anwendungspotential, weshalb die Entwicklung der Flüssigphasen-Synthese voran getrieben wurde. Die erste Synthese von NCs in flüssiger Phase erfolgte durch Abscheidung aus einer Lösung, welche das Metall-Ion (Zn, Cd, In, o.ä.) enthielt, durch die Zugabe des entsprechenden Chalkogen (S, Se, Te) Hydroxids. Organische Liganden wurden Zwecks der Oberflächenstabilisierung nachträglich zugegeben [37].

Das heute meist verbreitetste Verfahren ist das sogenannte Heißinjektionsverfahren. Dieses geht

auf Murray et al. [38] zurück und lieferte NCs von bis dato unerreichter Monodispersität. Weiterentwickelt wurde das Verfahren von Peng et al. [39–41], diese Arbeiten hatten weniger das Ziel die Qualität der NCs, als die Sicherheit und Skalierbarkeit der Synthese zu verbessern. Die ursprüngliche Synthese basierte auf der exothermen Zersetzung von Dimethylcadmium (Im Fall von CdE NCs mit E = S, Se, Te) und barg daher schon bei moderaten Ansatzgrößen ein erhebliches Risiko. Die Synthese wurde in der Weise weiterentwickelt, dass die Lösemittel, die gleichermaßen als Liganden fungierten (Trioctylphosphinoxid und Trioctylphosphin) gegen 1-Octadecen ersetzt wurden [39, 41, 42]. An Stelle von Trioctylphosphinoxid konnte z.B. Ölsäure eingesetzt werden. Vor Allem aber konnte Dimethylcadmium durch das ungefährliche Cadmiumoxid substituiert werden, welches sich in einer ruhig verlaufenden Reaktion mit Ölsäure umsetzt. Da Lösemittel und Ligand nun zwei getrennt voneinander dosierbare Reaktanden waren, erhielt man über die Ligandenkonzentration eine weitere „Stellschraube“ für mitunter relevante NC-Eigenschaften, wie z.B. die Kristallitgröße [40, 43–45]. Durch geschickte Wahl der Halbleiter-Vorläufer und somit des resultierenden NC-Materials, wird die Bandlücke E_g beeinflusst. Das Materialsystem CdS eignet sich für NCs mit Übergangsenergien im höherenergetischen Teil des sichtbaren Spektrums. CdSe deckt den intermediaten- und PbS den niederenergetischen Teil des Spektrums ab. Der Spektralbereich, welcher mit dem jeweiligen Materialsystem erreicht werden kann, ist in Abbildung (2.4) dargestellt. Innerhalb der angedeuteten spektralen Fenster kann die Übergangsenergie

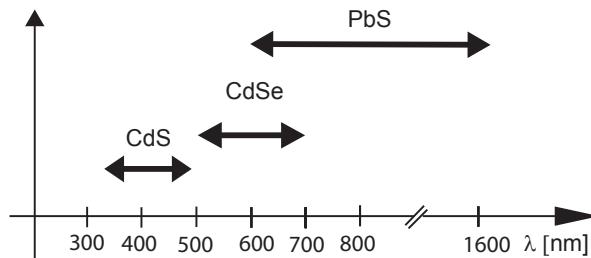


Abbildung 2.4: Durch Verwendung verschiedener Halbleitermaterialien bzw. deren Vorläuferverbindungen können künstliche Quantensysteme (Nanokristalle) geschaffen werden, deren Übergangsenergien (Absorptionen) innerhalb eines großen Spektralbereiches einstellbar sind.

nahezu stufenlos über die Variation der NC-Größe eingestellt werden.

Für die Synthese nach dem Heißinjektionsverfahren wird als erstes eine Stammlösung hergestellt. Zu diesem Zweck wird je nach gewünschtem Halbleiter CdO oder PbO bei höherer Temperatur mit Ölsäure umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt mit 1-Octadecen als Lösemittel entweder in einem Schlenk-Kolben (nicht dargestellt) oder direkt im Dreihalsrundkolben unter Vakuum. Die Evakuierung der Reaktionsgefäß verschiebt das Gleichgewicht zu Gunsten der Bildung entsprechender Metallolate, da das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird. Für die Injektionslösung wird eine Chalkogen-Quelle mit Trioctylphosphin umgesetzt. Zur Herstellung von CdSe NCs wird das Selen direkt mit Trioctylphosphin zur Reaktion gebracht. Sind hingegen PbS NCs gewünscht, wird der Schwefel nicht elementar sondern in Form von Trimethylsilylsulfid zugesetzt. Letzteres setzt bei Erwärmung effektiv Schwefel-Anionen frei [46]. Die so erhaltene Lösung wird bei hoher Vorlagentemperatur in den Kolben injiziert (Abbildung 2.5). Dies hat zur Folge, dass die Vorlagentemperatur abrupt sinkt und die Lösung übersättigt wird. Die Übersättigung, welche von der Bildung des Halbleiters (CdS, CdSe, o. ä) begleitet wird, erzeugt eine große Anzahl von Kristallisationskeimen. Dieses Konzept der schlagartigen Keimbildung (engl. *burst-nucleation*) stammt bereits aus der Zeit der 1940er Jahre. Die Grundlegenden Arbeiten dazu gehen auf LaMer und Mitarbeiter zurück, welche die Bildung von Ölaerosolen und Schwefelhydrosolen untersuchten [48]. Später wurde dieses Konzept auf die Synthese von monodispersen NCs übertragen. Ausschlaggebend ist, dass bei diesem Prozess eine große Anzahl

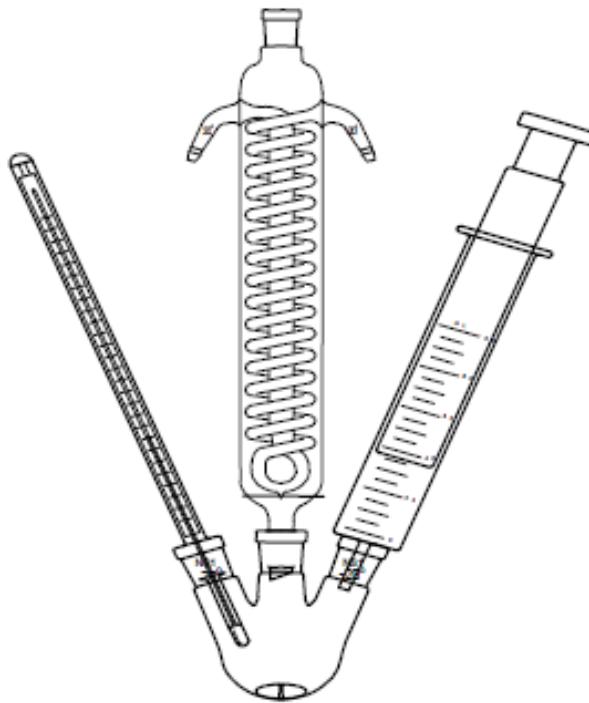


Abbildung 2.5: Aufbau zur Durchführung einer NC-Synthese nach dem Heißinjektionsverfahren. In den Rundkolben wird eine Komponente des Halbleiters (Pb- oder Cd-Vorläufer) mit Liganden sowie Lösungsmittel eingebracht und erhitzt. Eine Mischung, welche die zweite Komponente des Halbleiters E (S, Se, Te) sowie ebenfalls Lösungsmittel und Liganden enthält, befindet sich zunächst in einer Spritze. Schnelle Injektion führt zur Bildung der NCs. Aus [47]

an Kristallisationskeimen zeitgleich gebildet werden. Diese wachsen im Anschluss, aber ohne daß eine weitere Keimbildung auftritt. Aus diesem Grund nukleieren alle Partikel fast gleichzeitig und das Wachstum verläuft parallel. Dieses Prinzip wird als *Trennung von Keimbildung und Wachstum* bezeichnet und durch das *LaMer-Diagramm* (Abbildung 2.6) veranschaulicht. LaMer verwendete einen homogenen Keimbildungsprozess um diese Trennung zu gewährleisten. Dieser eignet sich daher, weil die Energiebarriere für den Übergang eines Systems von einer homogenen zu einer heterogenen Phase sehr hoch ist. In der I Phase dieses Prozesses nimmt die Monomerkonzentration kontinuierlich zu. Wegen der hohen Energiebarriere, findet in dieser Phase trotz Übersättigung noch keine Fällung statt. In der II Phase erreicht die Übersättigung einen kritischen Wert, die Energiebarriere der Keimbildung wird überschritten und es bilden sich stabile Kristallisationskeime. Die III Phase wird durch die Depletion des Monomers eingeleitet. Keimbildung und einsetzendes Wachstum verbrauchen das Monomer schneller, als das es nachgeliefert werden kann, sodass die Keimbildungsgeschwindigkeit auf null sinkt und ausschließlich Wachstum stattfindet [37].

Während dieser Phase kann die Reaktion zu jedem Zeitpunkt durch Injektion von Lösungsmittel bzw. Probenentnahme abgebrochen werden. Der Zeitpunkt zu dem der Abbruch vorgenommen wird, legt im Fall von CdE NCs deren Größe fest. Bei der Synthese von PbS spielt der Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs keine wesentliche Rolle. In diesem Fall wird die Größe zuvor über das Ölsäure/1-Octadecen Verhältnis eingestellt.

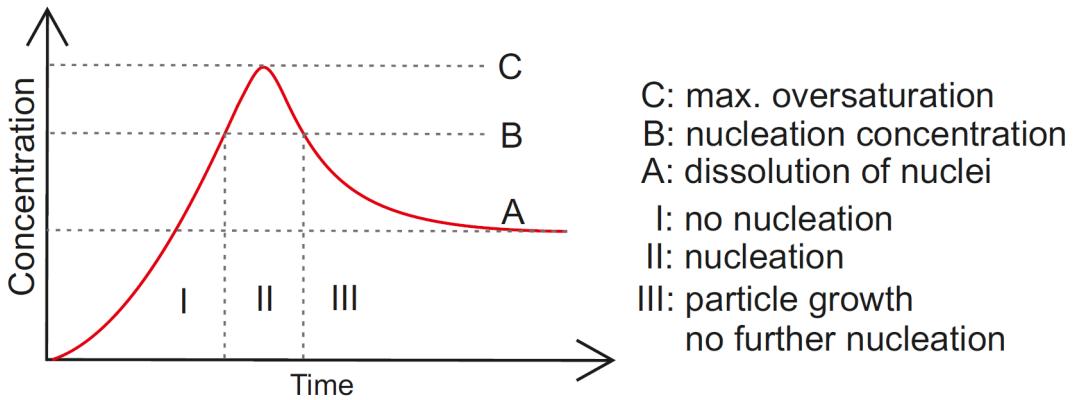


Abbildung 2.6: La Mer Diagramm der Bildung kolloidaler Partikel entnommen aus [16] nach [48]. Bei der Synthese kolloidaler Partikel (Halbleiter-Nanokristalle, nanoskaligen Polymerpartikeln usw.) muß die Keimbildungsphase von der Wachstumsphase getrennt werden. Die Monomerkonzentration steigt zunächst sprunghaft an (I), übersteigt die Sättigungskonzentration einhergehend mit der Bildung einer großen Anzahl von Nukleationskeimen (II) um schließlich in die Wachstumsphase (III) einzutreten. In dieser Phase findet keine Nukleation mehr statt.

2.1.2 Charakterisierung

Eine Reihe von Verfahren eignen sich für die Charakterisierung von NCs. Durch direkte Methoden wie die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) kann die Form und die Größe der NCs ermittelt werden. Für die Praxis relevant sind wegen ihrer Einfachheit aber auch indirekte Verfahren wie die UV-Vis-Spektroskopie. Der Einfluß der Kristallitgröße auf die Blauverschiebung des Absorptionspeaks eignet sich ebenfalls zur Größenbestimmung. Das Verfahren ist nicht sensitiv auf die Form der NCs, d.h. prinzipiell könnten auch andere als die gewünschte sphärische Geometrie vorliegen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NC-Synthesen sind jedoch gut untersuchte Verfahren und bezüglich der Form synthetisierter NCs hinreichend robust.

Bei einer von Yu et. al. [49] entwickelten Methode werden NCs aus verschiedenen Halbleitermaterialien und mit jeweils verschiedenen Kristallitgrößen zunächst mit HR-TEM vermessen. Proben derselben NC-Fraktionen wurden im Anschluß daran spektroskopiert (UV-Vis) und die Lage des Grundzustandabsorptionspeaks mit den zuvor bestimmten Kristallitgrößen korreliert. Auf diese Weise wurden Eichfunktionen für verschiedene Materialsysteme erhalten, mittels derer die Kristallitgröße d aus den UV-Vis-Spektren von NCs unbekannter Größe bestimmt werden kann [50]. Die Funktionen für die Materialsysteme CdSe und CdS entsprechen den Gleichungen (2.8) und (2.9). Der in der Literatur angegebene Fehler für eine Größenbestimmung nach dieser Methode beläuft sich auf ± 0.1 nm.

$$d_{CdSe} = (1.63 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\text{nm}^3})\lambda^4 - (2.86 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{nm}^2})\lambda^3 + (1.89 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{nm}})\lambda^2 - 0.55 \cdot \lambda + 59.61 \text{ nm} \quad (2.8)$$

$$d_{CdS} = (-6.65 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{nm}^2})\lambda^3 - (1.96 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{nm}})\lambda^2 + (9.24 \cdot 10^{-2})\lambda - 13.29 \text{ nm} \quad (2.9)$$

Neben der Größe der NCs kann anhand der UV-Vis-Spektren auch die molare Konzentration bestimmt werden. Zu diesem Zweck bedarf es allerdings zusätzlich der Kenntnis des Extinktionskoeffizienten ϵ in $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$. Hier konnte ebenfalls auf empirische Zusammenhänge für die

Materialsysteme CdSe (Gleichung 2.10) und CdS (Gleichung 2.11) zurückgegriffen werden [49]:

$$\epsilon_{1S} = 155507 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} + 6.671 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{E_{1S}}{0.10551 \text{ eV}}} \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (2.10)$$

$$\epsilon_{1S} = 5500 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{eV} \cdot \text{cm} \cdot 10^{-9}} \cdot E_{1S} \cdot D^{2.5} \quad (2.11)$$

Dabei ist E_{1S} die Übergangsenergie des Grundzustand-Excitons $1S_e \leftarrow 1S_h$ in eV (Gleichung 2.10), in Gleichung (2.11) wird diese jedoch in nm angegeben, daher gilt die Umrechnung:

$$E_{1S}[\text{eV}] = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda [\text{m}]} , \quad (2.12)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Vakuumlichgeschwindigkeit und e die Elementarladung ist. Der Bezug zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Konzentration c der NCs wird über das Lambert-Beer'sche Gesetz $A = \log \frac{I_0}{I} = L \cdot \epsilon \cdot c$ hergestellt. Für die Materialsysteme CdSe und CdS folgen die Gleichungen (2.13) und (2.14)

$$c = \frac{V \cdot A}{L \cdot \epsilon_{1S}} \cdot \frac{\Delta E_{1S,HWHM}}{0.06 \text{ eV}} \quad (2.13)$$

und

$$c = \frac{V \cdot A}{\epsilon_{1S} \cdot L} \quad (2.14)$$

wobei A die Absorption, V die Verdünnung, L die Länge der Küvette und $\Delta E_{1S,HWHM}$ die halbe Halbwertsbreite (in eV) des $1S_e \leftarrow 1S_h$ Peaks im Absorptionsspektrum ist. Ferner werden die folgenden Korrekturen für die Absorption verwendet:

$$A = \frac{A_m \cdot \Delta E_{1S,HWHM}}{K} \quad (2.15)$$

mit der unkorrigierten, gemessenen Absorption A_m sowie einer Konstanten K die für CdSe und CdS die Werte 14 bzw. 11 nm annimmt.

2.1.3 Ergebnisse der Charakterisierung von CdSe und CdS NCs

Die Charakterisierung der NCs wurde auf der Grundlage von UV-Vis Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie durchgeführt. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Perkin Elmer Lambda 40 UV/Vis- sowie ein Perkin Elmer LS500 Lumineszenz-Spektrometer verwendet. Die im Anschluss an die Synthese gereinigten NCs wurden in n-Hexan gelöst und entsprechend verdünnt. Die Absorptionsspektren (Abbildung 2.2) zeigen für beide Materialsysteme ausgeprägte Peaks, die Interbandübergängen zugeordnet werden können. Das Photolumineszenzspektrum der CdSe NCs besteht aus einem einzigen Peak, mit einer Zentralwellenlänge von 575 nm. Im Gegensatz dazu zeigen die CdS NCs einen intensiven Peak bei 441 nm, der ebenfalls einem Interbandübergang zugeordnet werden kann, sowie eine schwächere Bande. Diese erstreckt sich von 380-680 nm und ist somit auf Defektzustände zurückzuführen, die innerhalb der Bandlücke liegen.

Mittels des empirischen Zusammenhangs (Gleichungen 2.13, 2.14) wurde ausgehend von der energetischen Lage des $1S_e \leftarrow 1S_h$ Übergangs der Durchmesser von CdSe NCs zu $d_{\text{CdSe}} = (2.9 \pm 0.1) \text{ nm}$ sowie der Durchmesser von CdS NCs zu $d_{\text{CdS}} = (4.2 \pm 0.1) \text{ nm}$ bestimmt. Mit dem

Extinktionskoeffizienten (Gleichungen 2.10, 2.11) wurde die Partikelkonzentration zu $c_{\text{CdSe}} = (28 \pm 4) \mu\text{M}$ und $c_{\text{CdS}} = (13 \pm 2) \mu\text{M}$ bestimmt.

Für die eigentlichen Experimente mit geformten fs-Laserpulse wurde eine Probe hergestellt, die beide NC-Sorten (CdSe und CdS) enthält. Dazu wurden die zuvor charakterisierten NC-Lösungen in der Weise gemischt, dass in der Probe eine Konzentration von $c_{\text{CdSe}} = (0.6 \pm 0.1) \mu\text{M}$ bzw. $c_{\text{CdS}} = (13 \pm 2) \mu\text{M}$ vorliegt. Die Herstellung einer gemischten Probe gewährleistet das CdSe und CdS eine Anregung mit identischen Pulsen erfahren. Die NC Konzentration wurde so gewählt, dass die geringere Quantenausbeute der CdS NCs durch die höhere Partikeldichte kompensiert wird. Im Photolumineszenz(PL)-spektrum der Probe sind nach Zweiphotonenanregung die nahezu untergrundfreien Signale von CdSe und CdS NCs sichtbar.

2.2 Lanthanid-Ionen in kondensierter Phase

Die Lanthanide (La) sind die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 bis 71, die zusammen mit Scandium und Ytrrium die 3. Gruppe des Periodensystems bilden. Sie werden auch als „Seltene Erden“ bezeichnet, obwohl ihr Vorkommen in der Erdkruste gemessen an anderen Metallen wie Zinn oder Molybdän nicht selten ist. Allerdings kommen sie kaum in größeren Lagerstätten, in Form von für die Industrielle Gewinnung gut geeigneten Mineralien, vor. Die einzigartigen spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanide haben ihnen ein breites Einsatzgebiet in der Technik, die uns in unserem alltäglichen Leben umgibt, eröffnet. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen zeigen die Absorptionsspektren auch im Festkörper schwache dafür aber sehr scharfe Linien. Auch für die Fluoreszenzspektren ist das Auftreten sehr scharfer Linien charakteristisch, aus diesem Grund werden sie als fluoreszierende Komponente in verschiedensten Leuchtmitteln (Leuchtstoff-, Energiesparlampen und weiße LED's) sowie als Sicherheitsmarkierungen in Geldscheinen (treffender Weise wird der Euro u.a. mit Europium markiert) bis heute alternativlos eingesetzt. Die schwachen Absorptionslinien der Lanthanide sind auf verschiedene paritätsverbotene, elektronische Übergänge innerhalb der nicht vollständig besetzten 4f- bzw. 5f-Schalen zurückzuführen [51, 52].

2.2.1 Elektronische und optische Eigenschaften

Die 4f- bzw. 5f-Schalen der Lanthanide nehmen nicht an der chemischen Bindung (z.B. im Kristall) teil. Dies bergründet sich darin, dass ihre räumliche Ausdehnung geringer ist, als die der gefüllten 5s- und 5p-Schalen. Somit wird die Wechselwirkung des Lanthanid-Ions mit der Umgebung auf eine elektrostatische beschränkt und die spektroskopisch aktiven Elektronen effektiv abgeschirmt. Als Multielektronensystem spielt in den Lanthaniden die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander bzw. die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Rolle. Zusätzlich zu den f-f-Übergängen treten in den Spektren auch f-d Übergänge auf, diese sind für die vorliegende Arbeit jedoch nicht von Bedeutung. Für ein Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanide ist eine genauere Beschreibung der elektronischen Struktur hilfreich.

Auch wenn auf den ersten Blick die spektroskopischen Eigenschaften Lanthanid dotierter Festkörper denen von Atomen ähneln, muß bei der Beschreibung der elektronischen Struktur zwischen dem „freien Ion“ und dem „Ion im Kristallfeld“ differenziert werden. Für die Berechnung der Energieniveaus des freien Lanthanid-Ions, werden nur f-Elektronen berücksichtigt. Die übrigen Schalen weisen sphärische Symmetrie auf und bewirken somit keine Verzerrung der f-Schalen.

Informationen über die Lage und die Abfolge der Energieniveaus können durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung gewonnen werden. Der Hamilton-Operator für die 4f-Schale des freien Lanthanid-Ions lässt sich schreiben als [53]:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{\mathbf{r}_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(\mathbf{r}_i) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (2.16)$$

mit der Anzahl der 4f-Elektronen $N = 1, \dots, 14$, der abgeschirmten Kernladung Ze , der Spin-Bahn-Kopplungsfunktion $\zeta(\mathbf{r}_i)$ und dem Spin \mathbf{s}_i bzw. dem Bahndrehimpuls \mathbf{l}_i sowie dem Ortsvektor \mathbf{r}_i des i-ten Elektrons.

Der erste Term des Hamilton-Operators repräsentiert die kinetische Energie der 4f-Elektronen, der Zweite die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern. Die nächsten beiden Terme beschreiben die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander bzw. die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die ersten beiden Terme führen nicht zur Aufhebung der Entartung der 4f-Niveaus, da die von ihnen beschriebene Wechselwirkungen sphärische Symmetrie aufweisen. Die Aufhebung der Entartung wird hingegen von den letzten beiden Termen bewirkt, die maßgeblich für die Multiplettstruktur der Spektren verantwortlich sind. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Lösung von Gleichung (2.16) mathematisch sehr aufwendig ist. Um die Lage der Energieniveaus zu berechnen, wird das Eigenwertproblem in der Einelektronennäherung gelöst [53]. Die Aufhebung der Entartung der f-Niveaus durch die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander bedeutet, dass der Elektronenspin der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtspin $S = \sum \mathbf{s}_i$ und der Bahndrehimpuls zu einem Gesamtbahndrehimpuls $L = \sum \mathbf{l}_i$ koppeln. Das führt zur Aufspaltung in ^{2S+1}L bzw. unter Beachtung der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer weiteren Aufspaltung in $^{2S+1}L_J$ Zustände [54].

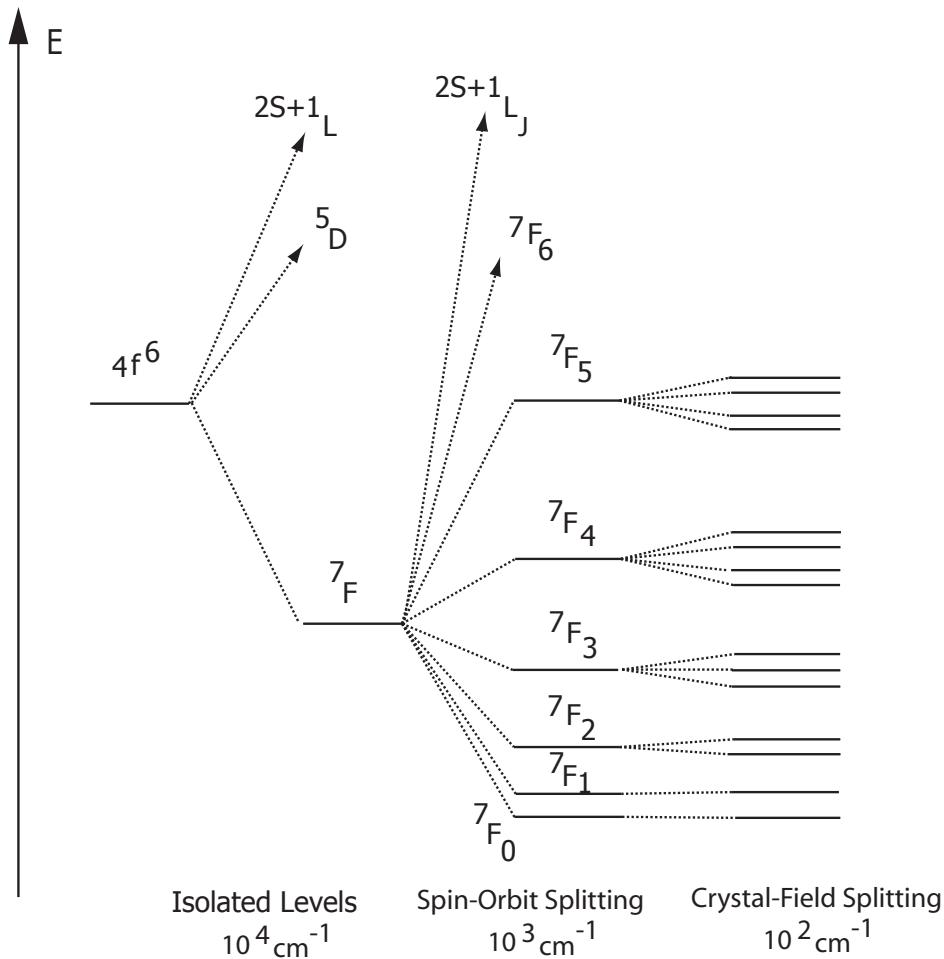


Abbildung 2.7: Darstellung der Termaufspaltung am Beispiel von trivalentem Europium in einem oktaedrischen Ligandenfeld in Anlehnung an [55]. Linksseitig ist modellhaft ein einzelnes Niveau dargestellt, die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander (Mehrelektronensystem) führt zu einer energetischen Aufspaltung des (der) f-Niveaus in $2S+1L$ isolierte Zustände. Diese werden ihrerseits weiter durch die Spin-Bahn Wechselwirkung in $2S+1L_J$ Zustände aufgespalten. Eine weitere Aufspaltung tritt durch die Kristallfeldwechselwirkung zu Tage, welche durch die Matrix des Ions bestimmt wird, da sie von der lokalen Symmetrie abhängig ist.

Wird das Ion in ein Kristall oder eine andere Matrix eingebracht, so erfährt es ein inhomogenes elektrisches Feld, das so genannte Kristallfeld. Es wird durch eine Ladungsverteilung um das Ion verursacht und hebt in Abhängigkeit seiner Symmetrie die Entartung der Energieniveaus des freien Ions auf, d.h. führt zu einer weiteren Aufspaltung in Kristallfeldniveaus, die jedoch vergleichsweise gering ist. Neben dieser Aufspaltung kommt es zur Beimischung von Zuständen unterschiedlicher Parität. Dieser Sachverhalt hat eine wichtige Konsequenz für die spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanidionen in kondensierter Phase.

2.2.2 Auswahlregeln in Lanthanid-Systemen

Wie bereits im Rahmen der Halbleiter NCs angeführt, sind (einphotonische) Elektrische Dipolübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität Laporte verboten, d.h. $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2l$, $\Delta J \leq 2l$ [53]. Diese Auswahlregel wird durch die Kristallfeldwechselwirkung soweit gelockert, dass auch Übergänge mit $\Delta l = 0$ auftreten. Das diese Übergänge prin-

zipiel einphotonisch (Dipol-) „verboten“ sind äussert sich in ihrer geringen Übergangswahrscheinlichkeit bzw. molaren Absorbtivität von typ. $10 \text{ mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$. Diese Übergänge werden auch als induzierte elektrische Dipolübergänge bezeichnet. Für diese gelten die Auswahlregeln: $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 6$, $|\Delta J| \leq 6$, $|\Delta J| = 2, 4, 6$ wenn $J = 0$ [56]. Die Spinauswahlregel kann leicht durch die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung gebrochen werden [57], was dazu führt, dass die entsprechenden Übergänge auch in einphotonischen Spektren beobachtet werden können.

Wie bei den Halbleiter NCs kann ein Übergang auch durch zeitgleiche Absorption von zwei Photonen, deren Gesamtenergie der Übergangsenergie entspricht, induziert werden. Da der Zweiphotonenabsorptionsprozess der Einphotonenabsorption ähnelt, können auch die Auswahlregeln von denen der Einphotonenabsorption abgeleitet werden. Erlaubt ist die Einphotonenabsorption (ohne weitere Wechselwirkungen) wenn sich der Bahndrehimpuls des Elektrons um ± 1 ändert. Werden an Stelle eines Photons jedoch zwei absorbiert, so kann das eine Photon einen Drehimpuls von +1 oder -1 und das Zweite ebenfalls einen Drehimpuls von +1 oder -1 besitzen. Somit kann sich der Bahndrehimpuls des Elektrons um +2 oder 0 ändern ($\Delta l = 0, \pm 2$, $\Delta J = 0, \pm 2$, $\Delta L = 0, \pm 2$, $\Delta S = 0$). Bei der Zweiphotonenabsorption sind Übergänge zwischen zwei Zuständen gerader bzw. zwischen zwei Zuständen ungerader Parität wie f-f-Übergänge erlaubt [58]. Um einen Zweiphotonenabsorptionsprozess festzustellen wird üblicherweise die in Folge auftretende Fluoreszenz detektiert. Diese wird jedoch innerhalb einiger Matricees durch strahlungslose Relaxation nahezu vollständig unterdrückt, weshalb die Wahl einer geeigneten Matrix von großer Bedeutung ist.

2.2.3 Einfluss der Matrix auf strahlungslose Relaxation

Verschiedene Matricees eignen sich für Lanthanid-Ionen. Die erste zu erfüllende Voraussetzung ist die Gewährleistung der Transparenz der Matrix im relevanten Spektralbereich. Neben dieser trivial erscheinenden Eigenschaft müssen jedoch noch zwei weitere berücksichtigt werden. Dabei handelt es sich um die Koordinationsgeometrie des Ions innerhalb der Matrix, da diese über das lokale Kristallfeld Einfluss auf die Struktur der Spektren hat und die Phononenenergie, die so gering wie möglich sein sollte. Aus diesem Grund erscheint CaF_2 mit einer Phononenenergie von ca. 800 cm^{-1} als am geeignetsten. Für Lanthanide deren fluoreszierende Niveaus durch eine größere Energiedicke vom Grundzustand getrennt sind (Sm, Eu, Tb, Dy) kommen auch H_2O und D_2O als Matrix in Betracht. Die Phononenenergie bzw. die Energie der OH-Schwingung beträgt 3400 cm^{-1} und die der OD-Schwingung 2500 cm^{-1} . Aus diesem Grund kann die Energiedicke der Lanthanidionen in H_2O mit fünf Phononen und in D_2O mit acht Phononen strahlungslos überwunden werden. Die Fluoreszenz wird daher in H_2O stärker als in D_2O gequencht. Die verbleibenden Lanthanide zeigen auf Grund ihrer geringeren Energiedicke keine Fluoreszenz in obigen Lösemitteln. Für diese kommt deshalb nur CaF_2 bzw. andere Kristalle oder Gläser als Matrix in Frage.

Frühe Arbeiten zu den spektroskopischen Eigenschaften Lanthanid dotierter (Makro) Kristalle gehen auf Carnall et. al. zurück. In CaF_2 nimmt das La^{3+} Ion den Gitterplatz des Ca^{2+} Ions ein, somit kommt es zur Bildung von in erster Linie tetragonalen Zentren, allerdings sind auch kubische und trigonale Zentren beobachtet worden [60].

In neuerer Zeit werden auch La^{3+} dotierte Calciumfluorid Nanokristalle untersucht, zu Confinementeffekten kommt es allerdings nur in Bezug auf Phononen. Ein Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Lage elektronischer Energieniveaus besteht nicht. Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften kann daher nur über die Wahl des optisch aktiven Lanthanid Ions, bzw. wenn auch in geringerem Ausmaß durch das Matrix-Material genommen werden.

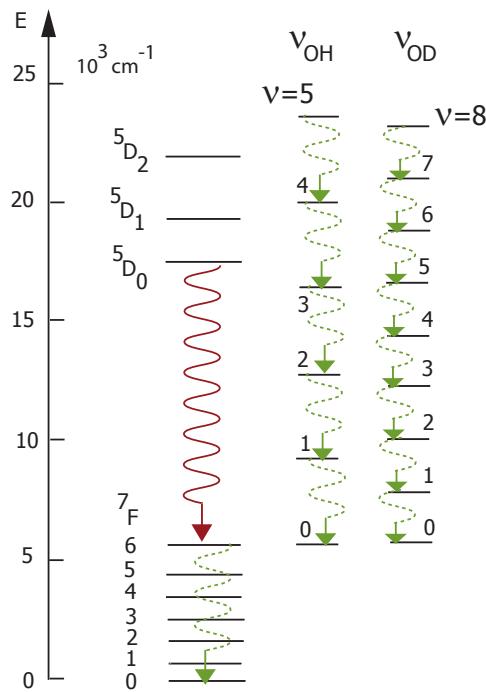


Abbildung 2.8: Strahlungslose Desaktivierung am Beispiel von Eu^{3+} in Wasser und Deuteriumoxid. Die Fluoreszenz findet beim Übergang von D nach F statt (durchgezogene Linie). Durch die Wechselwirkung mit einer Matrix ergeben sich Verlustkanäle, die ihrerseits durch Multiphononenrelaxation verursacht werden. Da die Energie der -OD Schwingung geringer als die Energie der -OH Schwingung ist, werden zur Desaktivierung in D_2O mehr Phononen benötigt als in H_2O , was die Wahrscheinlichkeit für den Prozess reduziert (in Anlehnung an [55, 59]).

2.2.4 Synthese von Lanthanid dotierten Calciumfluorid Nanokristallen

Die Synthese von Lanthanid dotierten Calciumfluorid Nanokristallen ($CaF_2 : La$ NCs) ist vergleichsweise leichter zu bewerkstelligen [61], als die der Halbleiter NCs weil nicht unter Vakuum gearbeitet werden muß. Die $CaF_2 : La$ NCs können prinzipiell durch Kokristallisation des entsprechenden Trichlorids $LaCl_3$ mit Calciumfluorid gewonnen werden. Calciumfluorid ist nahezu unlöslich, daher wird es in einer Umsetzung von Ca^{2+} mit F^- Ionen in situ gebildet. Die Ionen werden ihrerseits durch Dissoziation geeigneter Salze wie Calciumchlorid ($CaCl_2$) und Ammoniumfluorid (NH_4F) bereitgestellt. Um nun $CaF_2 : La$ NCs zu erhalten, wird $CaCl_2$ mit der

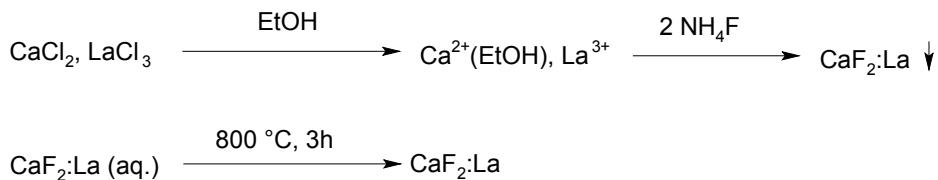


Abbildung 2.9: Reaktionsgleichung für die Bildung von Calciumfluorid-Nanokristallen mit nachgeschalteten „Annealing“. Calciumchlorid wird in Gegenwart des Trichlorids des jeweiligen Lanthanides zunächst in Ethanol gelöst, nach der Zugabe von Ammoniumfluorid fallen die dotierten Nanokristalle aus. Erhitzung des Niederschlags entfernt koordiniertes Wasser und führt zum Kristallwachstum.

entsprechenden Menge $LaCl_3$ in ein Kunststoff-Becherglas⁵ mit Ethanol gegeben. Die Konzentration der Metallkationen wurde so eingestellt, das sie $0.04 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$ nicht übersteigt. Bei der Mengenberechnung muß für die Kompensation der überschüssigen Ladung des Lanthanidions gesorgt werden. Aus diesem Grund wurde ein Überschuss von Fluoridionen gemäß $Ca_{1-x}F_{2+x} : Eu_x$ zugesetzt, wobei x dem molaren Anteil des Dotanden entspricht. Nach 10 minütigen Röhren wurde der Mischung NH_4F zugegeben, nach weiteren 12 Stunden wurden die $CaF_2 : La$ NCs abzentrifugiert. Nach mehrfachem Waschen in deionisiertem Wasser und Alkohol folgte 4 stündiges Erhitzen (Annealing) auf 800°C im Muffelofen um koordiniertes Lösemittel zu entfernen. Nach dem Erkalten wurde der im Tiegel verbliebene Kuchen (Nanokristalle) in einem kleinen Mörser pulverisiert. Die nach dieser Methode produzierten $CaF_2 : La$ NCs tragen keine Liganden an ihrer Oberfläche. Aus diesem Grund sind sie nicht löslich bzw. dispergierfähig in Lösemitteln. Eine geeignete Synthese für derartige Nanopartikel mit Liganden findet sich z.B. in [62]. Für die Experimente mit geformten fs-Laserpulsen werden die synthetisierten $CaF_2 : La$ NCs in eine Matrix aus Polymethylmethacrylat eingebettet, was einen freistehenden Film ergibt.

2.2.5 Charakterisierung von Lanthanid Systemen

Zur Bestimmung der Kristallitgröße kann im Fall der $CaF_2 : La$ NCs nicht auf die optische Absorptionsspektroskopie zurückgegriffen werden. Daher bedarf es eines geeigneteren Verfahrens, wie der Röntgendiffraktometrie. Es stellt sich die Frage, inwiefern es sinnvoll ist, die Kristallitgröße zu bestimmen, wenn die optischen Eigenschaften durch das Dotanden Ion festgelegt werden. Neben der Kristallitgröße liefert die Röntgendiffraktometrie auch wichtige zusätzliche Informationen darüber, ob das Dotanden Ion richtig in den Kristall eingebaut wurde. Richtig bedeutet hier, dass die $CaF_2 : La$ NCs isostrukturell mit CaF_2 Kristallen bzw. undotierten CaF_2 NCs sind und sich nicht etwa andere kristallographische Phasen ausbilden. Ist dies gewährleistet, so kann auf spektroskopische Literaturdaten von entsprechend dotierten $CaF_2 : La$ (Makro) Kristallen zurückgegriffen werden. Dies ist auch deshalb von Bedeutung, weil die synthetisierten $CaF_2 : La$ NCs schwierig zu spektroskopieren sind. Die geringe molare Absorptivität der Paritätsverbotenen Übergänge zusammen mit der Streuung in der polykristallinen Probe verhindert die Aufnahme aussagekräftiger (optischer) Spektren. Im Hauptteil dieser Arbeit wird ein fs-Pulsformungs basiertes Verfahren dazu genutzt, auch in polykristallinen Proben von geringerer optischer Qualität Informationen über elektronische Übergänge eingebauter Lanthanid Ionen zu erhalten.

2.2.5.1 Röntgendiffraktometrie

Fällt parallele monochromatische (Röntgen) Strahlung auf ein Ensemble von statistisch orientierten Kristallen, so wird das gebeugte Strahlenbündel aufgeweitet, sofern der Partikeldurchmesser klein ist. Durch Anwendung eines Näherungsverfahrens erhielt Scherrer einen Ausdruck, mit dem sich die Kristallitgröße d ausgehend von der mittleren Halbwertsbreite (FWHM) des gebeugten Reflexes bestimmen lässt [63]:

$$d = \frac{K \lambda}{\text{FWHM} \cos(\theta)} \quad (2.17)$$

Dabei ist $K = 0.89$ eine Konstante (Formfaktor), $\lambda = 7.1073 \cdot 10^{-11}\text{m}$ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und FWHM die Halbwertsbreite bei 2θ wobei θ der Beugungswinkel in $[\circ]$ ist. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen werden der Beugungswinkel und die FWHM

⁵Glas würde durch NH_4F beschädigt werden

in Bezug auf die Wellenlänge der Strahlung normiert⁶. Mit $\theta = \text{Sin}^{-1}(\lambda \theta_{\text{norm}})$ und $\text{FWHM} = \text{Sin}^{-1}(\lambda \text{FWHM}_{\text{norm}})$ sowie Gleichung (2.17) folgt:

$$d = \frac{K \lambda}{\text{Sin}^{-1}(\text{FWHM}_{\text{norm}} \lambda) \text{Cos}(\text{Sin}^{-1}(\lambda \theta_{\text{norm}}))} \quad (2.18)$$

Die Gitterkonstante der $\text{CaF}_2 : \text{La}$ NCs kann mit der Bragg Bedingung bestimmt werden. Für den Netzebenenabstand d_{hkl} gilt:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \text{ Sin} \theta}{n \lambda} \quad (2.19)$$

Für den ersten Beugungsreflex ist $n = 1$ und es folgt $d_{hkl} = \frac{1}{\theta_{\text{norm}}}$. Da es sich bei CaF_2 um ein kubisches Kristallsystem handelt, erhält man die Gitterkonstante a gemäß:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.20)$$

mit den Miller'schen Indicees h, k, l . In Abbildung (2.10) ist der Informationsgehalt eines Röntgendiffraktogramms schematisch dargestellt. Neben der Kristallitgröße lassen sich auch Änderungen in der Gitterkonstanten als Folge der Einlagerung eines Dotanden Ions quantifizieren.

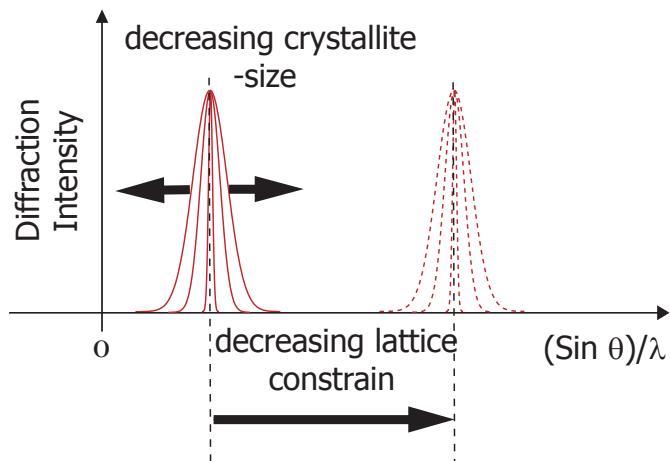


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Einflusses von Kristallitgröße sowie der Gitterkonstante auf die Beugungsreflexe eines Röntgendiffraktogramms. Die Reduzierung der Kristallitgröße führt zu einer Zunahme der Halbwertsbreite, hingegen führt die Reduzierung der Gitterkonstante zu einer Verschiebung der Beugungsreflexe zu größeren Beugungswinkeln.

2.2.5.2 Ergebnisse der Charakterisierung

Die Diffraktogramme der $\text{CaF}_2 : \text{La}$ NCs wurden mit einem STOE IPDS II, ausgerüstet mit einer Molybdän Röntgenröhre in einem Bereich von $4-45^\circ$ (2θ) mit einer Schrittweite von $0,0082^\circ$ aufgenommen. Die Messungen wurden an Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen von Eu^{3+} (Abbildung 2.13) und Ho^{3+} (Abbildung 2.11) sowie an zwei undotierten CaF_2 Vergleichsproben, durchgeführt. Bei Letzteren handelt es sich um kommerzielles Calciumfluorid ($\text{CaF}_2(\text{commercial})$) und um aus Ethanol gefällte CaF_2 NCs.

⁶Viele Diffraktometer verwenden eine Kupferröhre an Stelle der hier verwendeten Molybdänröhre

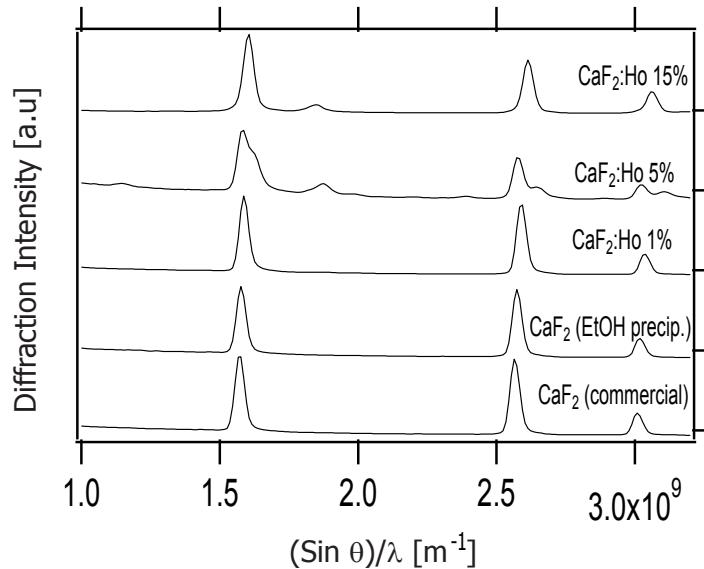


Abbildung 2.11: Röntgendiffraktogramme zweier Calciumfluorid-Vergleichsproben sowie von, mit trivalentem Holmium dotierten Calciumfluorid-Nanokristallen. Bei den Vergleichsproben handelt es sich um kommerzielles Calciumfluorid (CaF_2 (commercial)) bzw. um Calciumfluorid-Nanokristalle (CaF_2 (EtOH precip.)), welche aus Ethanol abgeschieden wurden. Die Prozentangabe in der Notation der verbleibenden Kurven bezieht sich auf die in den Syntheseansätzen enthaltenen Lanthanidmengen (mol%). Die Kurven sind zwecks besserer Übersicht vertikal verschoben. Die „Schulter“ des ersten Beugungsreflexes (Probe $CaF_2 : Ho 5\%$) ist ein Anzeichen für Abweichungen in der Kristallstruktur, diese Probe wurde daher verworfen.

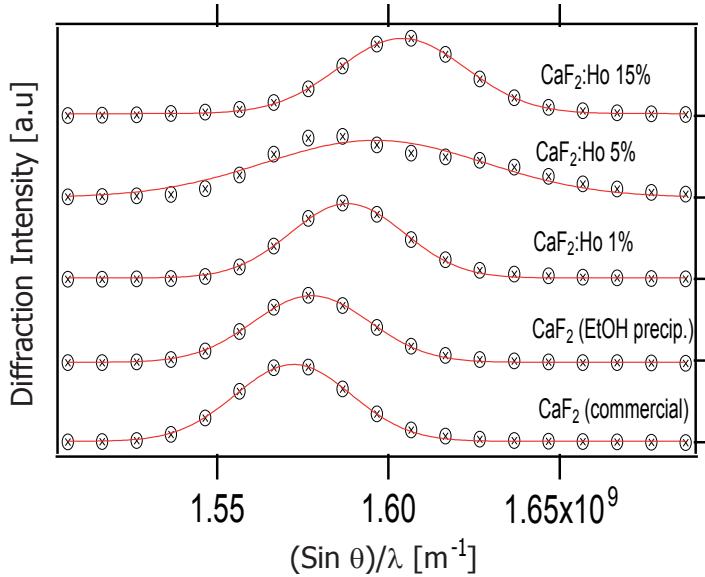


Abbildung 2.12: Gauss'sche Kurvenanpassung (rote Linie) des jeweils ersten Beugungsreflexes (Marker) aus Abbildung (2.11). Die Kurven sind zwecks besserer Übersicht vertikal verschoben.

Für die Bestimmung der Kristallitgröße sowie der Gitterkonstanten wurde jeweils der erste Beugungsreflex (111 Ebene) einer Kurvenanpassung (Fit) unterzogen (Abbildungen 2.12 und 2.14). Aus den Parametern, der normierten Halbwertsbreite $FWHM_{norm}^{111}$ sowie der Position des Reflexes $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ wurden mit Gleichung (2.18) bzw. mit den Gleichungen (2.19 und 2.20), die

Kristallitgröße d bzw. die Gitterkonstante a bestimmt.

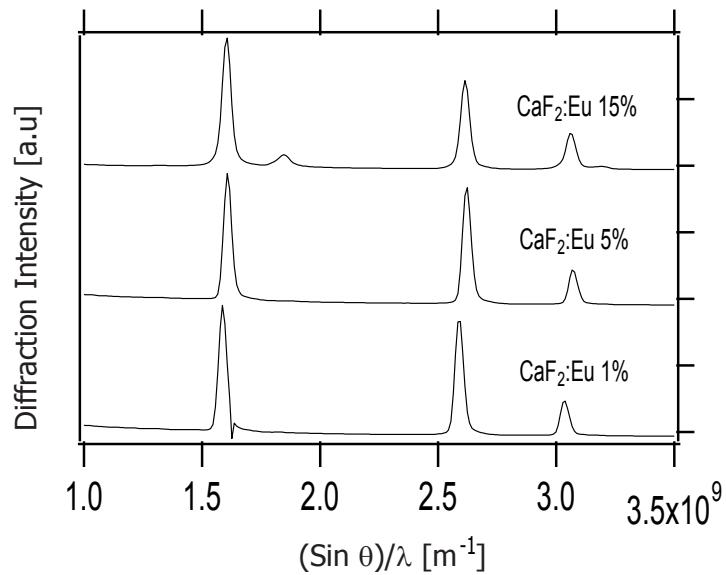


Abbildung 2.13: Röntgendiffraktogramme von mit trivalentem Europium dotierten Calciumfluorid-Nanokristallen. Die Prozentangabe bezieht sich auf die in den Synthesean-sätzen enthaltenen Lanthanidmengen (mol%). Die Kurven sind zwecks besserer Übersicht vertikal verschoben.

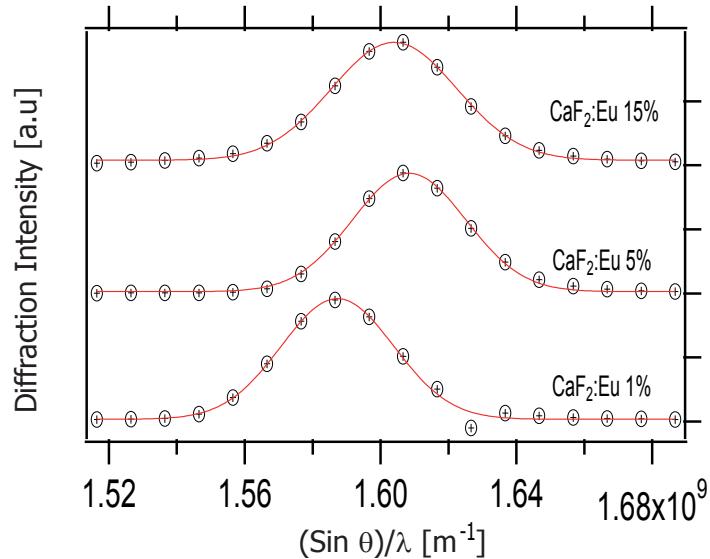


Abbildung 2.14: Gauss'sche Kurvenanpassung (rote Linie) des jeweils ersten Beugungsreflexes (Marker) aus Abbildung (2.13). Die Kurven sind zwecks besserer Übersicht vertikal verschoben.

Die Kristallitgrößen sowie die Gitterkonstanten wurden in den Tabellen (2.1) und (2.2) gegenübergestellt. Alle Diffraktogramme zeigen die erwarteten Beugungsreflexe des kubischen Calciumfluorid Gitters. Der Literaturwert der Gitterkonstante von CaF_2 beträgt 5.4629 Å [64]. Die Gitterkonstanten der undotierten Proben weichen beide geringfügig von diesem Wert ab. Mit steigender Holmium- bzw. Europium Konzentration ist ein abnehmender Trend der Gitterkonstante festzustellen. Dieser erklärt sich durch den kleineren Ionenradius des Ho^{3+} (1,04 Å) bzw.

des Eu^{3+} (1,08 Å) Ions, verglichen mit dem des Ca^{2+} Ions (1,14 Å). Durch den Einbau des kleineren Dotanden Ions wird die Einheitszelle komprimiert. Ab einer Konzentration von 5 % Holmium bzw. 15 % Europium treten weitere Beungungsreflexe auf, die auf eine stärkere Abweichung von der Calciumfluorid Struktur schließen lassen. Aus diesem Grund werden in den weiterführenden Experimenten nur die NC-Fraktionen mit 1% Holmium bzw. 5% Europium verwendet.

Probe	$FWHM_{norm}^{111} [\text{m}^{-1}]$	$\frac{Sin(\theta)}{\lambda} [\text{m}^{-1}]$	Grösse d [nm]	Gitterk. a [Å]
$\text{CaF}_2 : \text{Ho}15\%$	$2.62 \cdot 10^7 \pm 4 \cdot 10^5$	$1.60 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^5$	34.2 ± 0.1	5.41 ± 0.1
$\text{CaF}_2 : \text{Ho}5\%$	-	-	-	-
$\text{CaF}_2 : \text{Ho}1\%$	$2.35 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^5$	$1.59 \cdot 10^9 \pm 3 \cdot 10^5$	38.1 ± 0.1	5.44 ± 0.1
$\text{CaF}_2(\text{EtOH precip.})$	$2.40 \cdot 10^7 \pm 4 \cdot 10^5$	$1.58 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^5$	37.3 ± 0.1	5.48 ± 0.1
CaF_2 (Commercial)	$2.39 \cdot 10^7 \pm 4 \cdot 10^5$	$1.57 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^5$	37.5 ± 0.1	5.52 ± 0.1

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der mittels Röntgendiffraktometrie gewonnenen Nanokristallparameter für Holmium dotiertes Calciumfluorid und Calciumfluorid-Vergleichsproben. Bei den Vergleichsproben handelt es sich zum einen um kommerzielles Calciumfluorid CaF_2 (Commercial) das nano-kristallin vorlag, als auch um synthetisiertes CaF_2 (EtOH precip.). Proben dieser Stoffe wurden mit demselben Diffraktometer im Rahmen dieser Arbeit analysiert, um aussagekräftige Vergleichsdaten zu gewinnen. Die weiteren Proben wurden entsprechend der in den Ansätzen enthaltenen Lanthanidmengen (mol%) benannt (linke Spalte). Die mittleren Halbwertsbreiten (FWHMs) der Beugungsreflexe (111 Ebene) sowie deren Beugungswinkel $\frac{Sin(\theta)}{\lambda}$ wurde durch Kurvenanpassung (Fit) ermittelt.

Probe	$FWHM_{norm}^{111} [\text{m}^{-1}]$	$\frac{Sin(\theta)}{\lambda} [\text{m}^{-1}]$	Grösse d [nm]	Gitterk. a [Å]
$\text{CaF}_2 : \text{Eu}15\%$	$2.61 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^5$	$1.60 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^5$	34.3 ± 0.1	5.41 ± 0.1
$\text{CaF}_2 : \text{Eu}5\%$	$2.36 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^5$	$1.61 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^5$	38.0 ± 0.1	5.37 ± 0.1
$\text{CaF}_2 : \text{Eu}1\%$	$2.34 \cdot 10^7 \pm 8 \cdot 10^5$	$1.58 \cdot 10^9 \pm 5 \cdot 10^5$	38.3 ± 0.1	5.48 ± 0.1

Tabelle 2.2: Gegenüberstellung der mittels Röntgendiffraktometrie gewonnenen Nanokristallparameter für Europium dotiertes Calciumfluorid. Die Proben wurden entsprechend der in den Ansätzen enthaltenen Lanthanidmengen (mol%) benannt (linke Spalte). Die normierten mittleren Halbwertsbreiten $FWHM_{norm}^{111}$ der Beugungsreflexe (111 Ebene) sowie deren Beugungswinkel $\frac{Sin(\theta)}{\lambda}$ wurde durch Kurvenanpassung (Fit) ermittelt.

2.2.5.3 Spektroskopie

Neben der nanoskaligen CaF_2 -Matrix werden die Trichloride $LaCl_3$ von Europium und Terbium in Deuteriumoxid gelöst und für weiterführende Experimente herangezogen. Ein Vorteil dieser Lösungen besteht u.a. in der leichten Zugänglichkeit der optischen Spektren. In saurer Lösung bilden die Lanthanide Koordinationsverbindungen die häufig die Koordinationszahl 9 aufweisen (Abbildung 2.15). Da das Ansäuern der Lösung jedoch zu einer drastischen Abnahme der Fluoreszenzintensität führt, wurden Lösungen mit neutralem pH-Wert angesetzt. In [65] wurde eine hohe Übereinstimmung der spektroskopischen Daten der Aquoionen mit den theoretisch berechneten Energieniveaus des jeweiligen „Freien Ions“ berichtet. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Perkin Elmer Lambda 40 UV/Vis- sowie einem Perkin Elmer LS500 Lumineszenz-Spektrometer. Die wasserfreien Trichloride $LaCl_3$ wurden in D_2O gelöst, so dass die resultierende Konzentration 1.5 Mol/l beträgt. Die gemessenen Spektren werden auf den intensivsten Übergang normiert. Das Spektrum des Eu^{3+} -Deutero Ions besteht aus einer Serie von scharfen

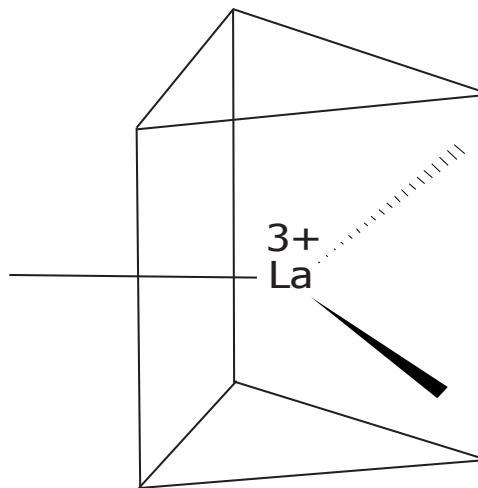


Abbildung 2.15: Koordinationspolyeder eines Lanthanid-Ions mit der Koordinationszahl 9 (Dreifachüberkapptes trigonales Prisma). Im Zentrum befindet sich das trivale Lanthanidion, auf jeder Ecke des Polyeders sowie am Ende der Stereobindungen befindet sich ein Ligand.

Linien, die eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [65] zeigen. Ferner ist es identisch zum Absorptionsspektrum und unabhängig von der Anregungswellenlänge. Im Bereich um 400 nm sind Übergänge, die zweiphotonisch angeregt werden könnten (Peaknummern 7, 8, 9), da sie innerhalb der Bandbreite des fs-Lasersystems liegen. Auf Grund der Lockerung der Spin-Auswahlregel $\Delta S = 0$ durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung vgl. Unterabschnitt (2.2.2), sind diese Übergänge in den (einphotonischen) Fluoreszenzanregungsspektren sichtbar. In wässriger

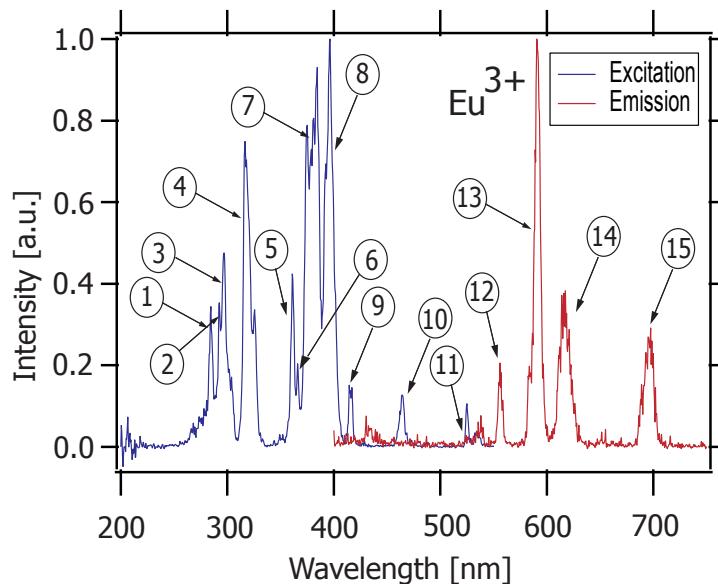


Abbildung 2.16: Fluoreszenzanregungs- (blau) und Fluoreszenzemissionsspektrum (rot) des Eu^{3+} -Deutero Ions. Ersteres wurde bei einer Detektionswellenlänge von 616.5 nm und Letzteres bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm aufgenommen.

(bzw. in D_2O) Lösung liegt der erste angeregte Zustand 7F_1 des Eu^{3+} Grundzustand-Multipletts in der Nähe von 360 cm^{-1} . Bei Raumtemperatur sind in 65% der Ionen die 7F_0 und in 35% die 7F_1 Zustände besetzt [66], daher werden Übergänge aus beiden Zuständen beobachtet. Das intensive Band bei 396.4 nm (Peak 8) sowie ein etwas schwächeres, aber sehr scharfes Band bei 361.6 nm (Peak 5) können eindeutig den Übergängen aus dem Grundzustand, in die Zustände 5L_6

Peaknummer	Übergang	Übergangsenergie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
1	$^5I_7 \leftarrow ^7F_1$	35082	285.0
2	$^5I_5 \leftarrow ^7F_1$	34137	292.0
3	$^5I_4 \leftarrow ^7F_1$	33644	297.2
3	$^5I_4 \leftarrow ^7F_0$	33644	297.2
4	$^5H_6 \leftarrow ^7F_0$	31468	317.7
5	$^5D_4 \leftarrow ^7F_0$	27650	361.6
6	$^5D_4 \leftarrow ^7F_1$	27321	366.0
7	$^5G_2 \leftarrow ^7F_0$	26600	376.0
8	$^5L_6 \leftarrow ^7F_0$	25400	393.7
9	$^5D_3 \leftarrow ^7F_1$	24036	416.0
10	$^5D_2 \leftarrow ^7F_1$	21530	464.4
11	$^5D_1 \leftarrow ^7F_0$	19058	524.7

Tabelle 2.3: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Eu³⁺-Deuterio Ions anhand des Fluoreszensanregungsspektrums (Abbildung 2.16) und [65].

Peaknummer	Übergang	Übergangsenergie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
12	$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	18011	555.2
13	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16897	591.8
14	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16220	616.5
15	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14373	695.8

Tabelle 2.4: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Eu³⁺-Deuterio Ions anhand des Fluoreszenzemissionsspektrums (Abbildung 2.16) und [65].

bzw. 5D_4 zugeordnet werden. Scharfe Bänder die einem breiteren Hintergrund überlagern, wurden im untersuchten Spektralbereich zwischen 361.6 und 396.4 nm identifiziert und Übergängen aus den Zuständen 5L_6 , 5G_2 sowie 5D_4 zugeordnet.

Das Band (Peak 13) im Fluoreszenzspektrum resultiert aus dem Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, dieser kommt durch einen magnetischen Dipolmechanismus zu Stande. Von besonderem Interesse ist allerdings der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergang (Peak 14), dieser ist normalerweise verboten, kann aber durch Wechselwirkung mit einem Liganden, d.h. durch das Kristallfeld einen erlaubten Charakter erhalten. Der Übergang reagiert besonders empfindlich auf Veränderungen in der Umgebung des Ions und wird daher als Hypersensitiver Übergang bezeichnet [65, 67].

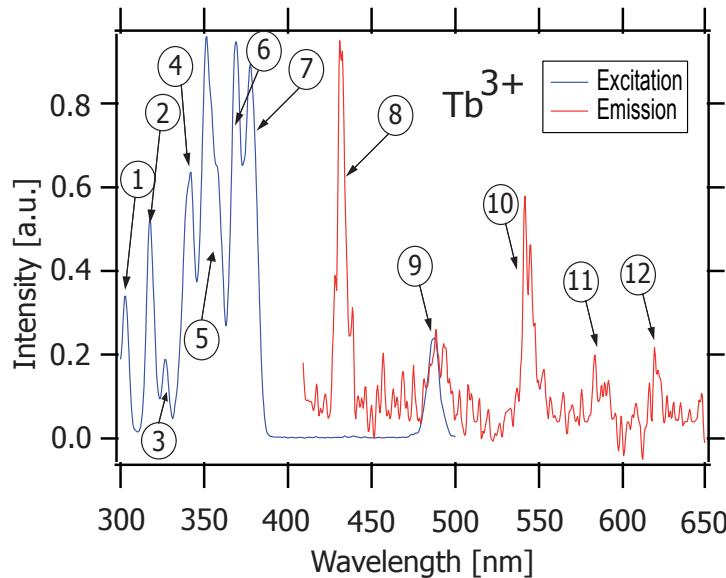


Abbildung 2.17: Fluoreszenzanregungs- (blau) und Fluoreszenzemissionsspektrum (rot) des Tb^{3+} -Deuterio Ions. Ersteres wurde bei einer Detektionswellenlänge von 543.1 nm und Letzteres bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm aufgenommen.

Peaknummer	Übergang	Übergangsenergie [cm^{-1}]	Wellenlänge [nm]
1	$^5H_5 \leftarrow ^7F_6$	33022	302.8
2	$^5H_7 \leftarrow ^7F_6$	31514	317.3
3	$^5D_1 \leftarrow ^7F_6$	30665	326.1
4	$^5L_8 \leftarrow ^7F_6$	29300	341.3
5	$^5L_9 \leftarrow ^7F_6$	28500	350.8
6	$^5L_{10} \leftarrow ^7F_6$	27120	368.5
7	$^5G_6 \leftarrow ^7F_6$	26500	377.4
9	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	20544	486.7

Tabelle 2.5: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Tb^{3+} -Deuterio Ions anhand des Fluoreszenzanregungsspektrums (Abbildung 2.17) und [68].

Peaknummer	Übergang	Übergangsenergie [cm^{-1}]	Wellenlänge [nm]
8	?	23179	431.4
9	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	20480	488.3
10	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	18414	543.1
11	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	17168	582.5
12	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	16176	618.0

Tabelle 2.6: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Tb^{3+} -Deuterio Ions anhand des Fluoreszenzemissionsspektrums (Abbildung 2.17) und [68].

Das Tb^{3+} Ion zeigt ebenfalls ein durch Linien charakterisiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Im Unterschied zum Eu^{3+} Ion finden die im Absorptionsspektrum sichtbaren Übergänge allesamt aus dem Grundzustand 7F_6 statt. Im Bereich zwischen 300 und 490 nm finden sich insgesamt 9 Übergänge, die Bänder der Übergänge $^5L_{10} \leftarrow ^7F_6$ (Peak 6) sowie $^5G_6 \leftarrow ^7F_6$ (Peak 7) überlappen bzw. überlagern sich mit einem breiten Hintergrund. Dies gilt nahezu für alle weiteren Übergänge mit Ausnahme von $^5H_7 \leftarrow ^7F_6$. Die Fluoreszenz des Ions findet beim Übergang vom 5D_4 Zustand in vier 7F_J Endzustände (Peaks 9-12) statt, die Zuordnung erfolgte auf Grundlage von [68]. Ein einzelner Peak (8) konnte keinem Übergang zugeordnet werden.

Fazit

In diesem Kapitel wurden die theoretischen Grundlagen des Ursprungs der spektroskopischen Eigenschaften der Systeme gelegt. Obwohl diese im Prinzip bekannt sind, unterliegen sie synthesebedingten Unsicherheiten. Um die Reproduzierbarkeit der weiterführenden Experimente sicherzustellen wurden verschiedene Charakterisierungsmaßnahmen durchgeführt. Darüberhinaus konnte ausgehend von der bestimmten Halbleiter NC-Größe eine, auf Literaturdaten basierende, Zuordnung der Zweiphotonenanregungsspektren erfolgen.

Kapitel 3

Grundlagen der Femtosekundenoptik und Systemwechselwirkung

Ziel dieses Kapitels ist es, den Leser in die Grundlagen der fs-Laserpulse einzuführen und die Anknüpfungspunkte zwischen „rein optischen“ Prozessen und der Wechselwirkung von (phasenmodulierten) fs-Laserpulsen mit den Systemen (Abschnitt 3.7) herauszuarbeiten. Aufbauend auf dem mathematischen Formalismus für die Beschreibung von fs-Laserpulsen wird zunächst auf nichtlineare Prozesse, insbesondere der zweiten Ordnung eingegangen. Der Einfluß von spektraler Phasenmodulation auf diese Prozesse ist der Schlüssel sowohl zu relevanten Pulscharakterisierungsverfahren, als auch zum Verständnis der Wechselwirkungsmodelle. Da der theoretische Unterbau zu umfassend ist, um hier im Detail behandelt zu werden, wird sich auf die Ergebnisse beschränkt, mit Hilfe derer die Wechselwirkung zwischen den Systemen und geformten fs-Laserpulsen modelliert wird. Der erste Ansatz basiert auf einer störungstheoretischen Betrachtungsweise, als deren Resultat ein Integral im Spektralbereich gelöst wird. Dieses Verfahren eignet sich nur für die Modellierung von Zweiphotonenprozessen ohne einen resonanten „Zwischenschritt“. Da der Fokus der späteren Experimente jedoch auf diese Prozesse gerichtet ist, stellt die Methode eine komfortable Alternative zum zweiten Modellierungsansatz dar. Dieser bietet allerdings eine adequate Modellierung im Zeitbereich, welcher auf der iterativen Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung eines N-Niveau Atoms (NNA) basiert. Eine detaillierte Herleitung beider Ansätze findet sich in [69] bzw. [70]

3.1 Mathematische Beschreibung von fs-Laserpulsen

Obwohl sich die hier vorgestellte Arbeit in großen Teilen mit den zu untersuchenden Systemen befasst, so stellen die ultrakurzen Laserpulse die entscheidende Zutat in allen durchgeführten Experimenten dar. Aus diesem Grund wird der Leser im Folgenden in den mathematischen Formalismus zu deren Beschreibung eingeführt, welcher darüber hinaus die Basis für die Manipulation der Laserpulse bildet. Da in den Experimenten ausschließlich linear polarisierte Laserstrahlung zur Anwendung kommt, kann das elektrische Feld der Laserpulse \vec{E} als Skalar angesetzt werden. Die Beschreibung folgt den Ausführungen der einschlägigen Literatur [17, 71, 72] als auch [16, 73, 74], entsprechend derer sich die Zeitentwicklung der elektrischen Feldstärke eines ultrakurzen Laserpulses als Produkt einer schnell oszillierenden Trägerschwingung mit einer

langsam veränderlichen Einhüllenden $A(t)$ beschreiben lässt:

$$E(t) = A(t) \cos [\phi(t)] \quad (3.1)$$

Dabei ist $A(t)$ die zeitliche Amplitude des elektrischen Feldes, $\phi(t)$ ist die zeitabhängige Phasenfunktion. Das elektrische Feld $E(t)$ eines derartigen Pulses im Zeitbereich kann in monochromatische Wellen zerlegt werden:

$$E(t) = \mathcal{F}^{-1}[\tilde{E}(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.2)$$

Dabei ist $\tilde{E}(\omega)$ die Darstellung des elektrischen Feldes im Frequenzraum und der in Gleichung (3.2) ausgedrückte Zusammenhang wird als inverse Fouriertransformation \mathcal{F}^{-1} bezeichnet, welche eine Aussage über die spektralen Bestandteile des Pulses macht. Das spektrale elektrische Feld kann durch Anwendung der Fouriertransformation \mathcal{F} erhalten werden:

$$\tilde{E}(\omega) := \mathcal{F}[E(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.3)$$

$E(t)$ ist eine reelle Größe, daher gilt für das zugehörige spektrale Feld:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^*(-\omega) \quad (3.4)$$

wobei „*“ die komplexe Konjugation symbolisiert. Aufgrund dieser Symmetrie (Hermitizität) ist es ausreichend, für die vollständige Beschreibung des elektrischen Feldes im Frequenzbereich entweder den negativen $E^-(\omega)$ oder den positiven $E^+(\omega)$ Frequenzanteil zu betrachten. Üblicherweise dient zu diesem Zweck jedoch Letzterer, der wie folgt definiert ist:

$$E^+(\omega) = \begin{cases} E(\omega) & , \omega > 0 \\ E(0)/2 & , \omega = 0 \\ 0 & , \omega < 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Im Hinblick auf die Anwendung der Fouriertransformation ist es zweckmäßig $\tilde{E}^+(\omega)$ *polar* darzustellen, d.h. $\tilde{E}^+(\omega)$ in eine Amplitude $|\tilde{E}^+(\omega)|$ und Phase $\varphi^+(\omega)$ zuzerlegen. Dies gilt auch für die Fouriertransformierte, das zeitliche Feld $E^+(t)$ ¹:

$$E^+(\omega) = |\tilde{E}^+(\omega)| e^{i\varphi^+(\omega)} \quad (3.6)$$

$$E^+(t) = |E^+(t)| e^{i\phi^+(t)} \quad (3.7)$$

Die spektrale Amplitude und Phase können auf experimentell zugängliche Größen zurückgeführt werden, so ist die spektrale Intensität $I(\omega)$ gegeben durch:

$$I(\omega) = \frac{\varepsilon_0 c n}{\pi} |E^+(\omega)|^2 \quad (3.8)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , dem Brechungsindex n und ε_0 der Dielektrizitätskonstanten. Die Intensität ist ihrerseits proportional zur *Power Spectral Density* (PSD) die mit einem Spektrometer gemessen wird. Ein Spektrometer misst jedoch üblicherweise die PSD bzw. Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge λ . Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung $\int_0^\infty I(\omega) d\omega = - \int_0^\infty I(\lambda) d\lambda$ [75] kann die (Kreis) Frequenzabhängige Intensität $I(\omega)$ in die Wellenlängenabhängige Intensität umgerechnet werden:

$$I(\lambda) = I[\omega(\lambda)] \cdot \frac{2\pi c}{\lambda^2} \quad (3.9)$$

¹welches auch als ananlytisches Signal bezeichnet wird

Die spektrale Phase ist ebenfalls experimentell zugänglich, auch wenn es zu ihrer Bestimmung bzw. Manipulation spezialisierterer Techniken bedarf. Für das zeitliche Elektrische Feld² gilt mit $|E^+(t)| = \frac{1}{2}\mathcal{E}(t)$ sowie $\phi^+(t) = \phi(t)$:

$$E^+(t) = \frac{1}{2}\mathcal{E}(t)e^{i\phi(t)} \quad (3.10)$$

dabei steht $\mathcal{E}(t)$ für die reellewertige Einhüllende des zeitlichen Feldes. Mit $E^-(t) = [E^+(t)]^*$ folgt:

$$E(t) = 2\mathcal{R}[E^+(t)] = 2\mathcal{R}[E^-(t)] = E^+(t) + E^-(t) \quad (3.11)$$

Es ist zweckmäßig die zeitliche Phase in eine Fourierreihe zu entwickeln:

$$\phi(t) = \phi_0 + \omega_0 t + \zeta(t) \quad (3.12)$$

Dabei ist ϕ_0 die absolute- bzw. *Carrier-Envelope* (CE)-Phase, welche die zeitliche Beziehung der Pulseinhüllenden zur Trägerschwingung beschreibt. Bei den Pulsdauern, die im Rahmen dieser Arbeit realisiert werden, spielt die CE-Phase keine Rolle. Durch Einführung einer zeitabhängigen Phasenfunktion $\zeta(t)$ wird die instantane Frequenz definiert als:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\zeta(t)}{dt} \quad (3.13)$$

Die zusätzliche Phasenfunktion $\frac{d\zeta(t)}{dt}$ beschreibt eine zeitabhängige Änderung der Frequenz. Hängt dieser Term z.B. quadratisch von der Zeit ab, so hat dies eine lineare Zunahme der Frequenz innerhalb des Pulsverlaufs, die auch als linearer Chirp bezeichnet wird, zur Folge. Da die direkte zeitliche Manipulation der Phase eines fs-Laserpulses nicht möglich ist, wird diese im Spektralbereich vorgenommen.

3.2 Spektrale Phasenmodulation

Die spektrale Amplitude gruppiert sich um die Zentrfrequenz des Puls-Spektrums³ ω_0 , daher ist es in einigen Fällen sinnvoll die spektrale Phase in eine Taylor-Reihe um ω_0 zu entwickeln:

$$\varphi^+(\omega) = \sum_{n=0} \frac{1}{n!} \frac{d^n \phi(\omega_0)}{d\omega^n} \cdot (\omega - \omega_0)^n \quad (3.14)$$

Im Folgenden werden die Koeffizienten der einzelnen Ableitungen mit indizierten Zahlen (die der Ordnung der jeweiligen Ableitung entsprechen) kenntlich gemacht:

$$\begin{aligned} \varphi^+(\omega) = & \phi_0(\omega_0) + \phi_1(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi_2(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 \\ & + \frac{1}{6}\phi_3(\omega_0)(\omega - \omega_0)^3 + \dots + \frac{1}{n!}\phi_n(\omega_0)(\omega - \omega_0)^n \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dabei entspricht der erste Koeffizient ϕ_0 der CE-Phase im Zeitbereich, der zweite ϕ_1 führt zu einem zeitlichen Versatz der Feldeinhüllenden, relativ zur Trägerschwingung. Ist der Term

²gilt nicht bei few-cycle Pulsen

³Bei modellhaften Laserpulsen, die idealerweise ein gaußförmiges Spektrum aufweisen, sind die Spektralkomponenten symmetrisch um die Zentrfrequenz verteilt $|\tilde{E}^+(\omega_0 - \omega)| = |\tilde{E}^+(\omega_0 + \omega)|$. Ist das Laserspektrum, wie bei allen durchgeführten Experimenten hingegen unsymmetrisch, ist die Zentrfrequenz nicht länger eindeutig definiert. Aus diesem Grund wurde das in Kapitel (1) erläuterte Verfahren angewandt, um eine Frequenz ω_0 zu bestimmen, bezüglich derer sämtliche Phasenmasken entwickelt werden

positiv, so ist dies gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Pulseinhüllenden hin zu späteren Zeiten. Die zeitliche Verschiebung der Pulseinhüllenden via einer linearen Phase kann dazu genutzt werden, Doppelpulssequenzen zu erzeugen. Auf diese Anwendung wird in Kapitel (4) explizit eingegangen. Die Koeffizienten höherer Ordnung führen zu einer Änderung der zeitlichen Struktur der Pulse. Auf den Zusammenhang von Koeffizienten der zweiten- und dritten Ordnung mit der sog. GDD (engl. *Group Delay Dispersion*) bzw. TOD (engl. *Third Order Dispersion*) wird in Kapitel (4) gesondert eingegangen, da diese eine zentrale Stellung in dieser Arbeit einnehmen.

Für die experimentelle Manipulation von fs-Laserpulsen kommen akkustooptische- [76] und Flüssigkristallmodulatoren [77], wie in Kapitel (1) beschrieben, in Frage. Durch die Manipulation im Spektralbereich wird die zeitliche Pulzform gezielt beeinflusst. Mathematisch wird die Pulzformung, d.h. das Anwenden einer beliebigen spektralen Phasenfunktion $\varphi_{mod}(\omega)$ auf die ursprüngliche Phase des Laserpulses, mittels einer sog. linearen Transferfunktion beschrieben:

$$\tilde{\mathcal{M}}^+(\omega) = |\tilde{\mathcal{M}}^+(\omega)| e^{-i\varphi_{mod}(\omega)} \quad (3.16)$$

mit den Definitionen $\tilde{\mathcal{E}}^+(\omega) = |E^+(\omega + \omega_0)|$ und $\varphi(\omega) = \varphi^+(\omega + \omega_0)$ erhält man das Feld des geformten Laserpulses:

$$\tilde{\mathcal{E}}_{mod}^+(\omega) = \tilde{\mathcal{M}}^+(\omega) \cdot \tilde{\mathcal{E}}^+(\omega) \quad (3.17)$$

Nach dem Faltungstheorem entspricht ein Produkt im Frequenzbereich einer Faltung im Zeitbereich [78], demnach erhält man für das modulierte zeitliche Feld:

$$\mathcal{E}_{mod}^+(t) = \mathcal{M}^+(t) \otimes \mathcal{E}^+(t) \quad (3.18)$$

Dabei ist $\mathcal{M}^+(t)$ die inverse Fouriertransformierte von Gleichung (3.16). In dieser Arbeit wurde ausnahmslos nur die spektrale Phase der Laserpulse moduliert nicht aber die Amplitude, daher ist $|\tilde{\mathcal{M}}^+(\omega)| \equiv 1$ und das modulierte elektrische Feld lässt sich schreiben als:

$$\tilde{\mathcal{E}}_{mod}^+(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}^+(\omega) e^{i\varphi_{mod}(\omega)} \quad (3.19)$$

Durch Berücksichtigung einer experimentell bestimmten Kompensationsphase $\varphi_C(\omega)$ (Abschnitt 1.5) wird gewährleistet, dass am Ort des Experimentes möglichst der kürzeste (bandbreitebegrenzte) Laserpuls zur Verfügung steht. Unter Einbeziehung der Kompensationsphase erhält man:

$$\tilde{\mathcal{E}}_{mod}^+(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}^+(\omega) e^{i[\varphi_C(\omega) - \varphi_{mod}(\omega)]} \quad (3.20)$$

3.3 Bandbreiteprodukt

Das Bandbreiteprodukt folgt aus der Fouriertheorie und besagt, dass das Produkt aus der Pulsdauer Δt und der spektralen Bandbreite $\Delta\omega$ nicht kleiner als ein Pulsfom-abhängiger Wert K werden kann:

$$\Delta\omega \Delta t \geq K \quad (3.21)$$

Mit anderen Worten ausgedrückt, ein Puls mit festem Spektrum kann eine gewisse Pulsdauer nicht unterschreiten [71]. Betrachtet man umgekehrt den Grenzfall eines sehr schmalen Spektrums d.h. einer Spektrallinie, so entspricht ihr mathematisch eine Deltafunktion. Die zugehörige Beschreibung im Zeitbereich liefert die inverse Fourier-Transformation der Delta-Funktion, die bekannterweise eine Konstante darstellt. Aus diesem Grund werden Dauerstrich (engl. continuous wave) cw-Laser häufig mit gasförmigen Medien realisiert, da diese sich u.a. durch ein linienförmiges Spektrum auszeichnen. Dieses Linienspektrum bedingt sich aus der quantenmechanischen

Unschärferelation. Auch das Bandbreiteprodukt kann als eine Unschärferelation aufgefasst werden, der zu Folge ein kurzer Puls eine große spektrale Breite voraussetzt [79]. Im Rahmen dieser Arbeit kommt ein fs-Oszillator zur Anwendung, der im Hinblick auf das Bandbreiteprodukt gegenüber verstärkten Laser-Systemen den Vorteil einer größeren spektralen Breite und somit kürzerer Laserpulse bei hoher Repetitionsrate bietet. Die Untergrenze der Pulsdauer wird zwar durch Gleichung (3.21) festgelegt, die Obergrenze jedoch wird maßgeblich durch spektrale Phasen beinflusst. Um die Pulsdauer und/oder spektrale Phasen zu bestimmen, eignen sich nichtlineare optische Prozesse in besonderer Weise.

3.4 Nichtlineare, nichtresonante Optische Prozesse

Die Eignung nichtlinearer, nichtresonanter optischer Prozesse für Anwendung im Rahmen der fs-Lasertechnologie beruht auf der effizienten Konversion optischer Frequenzen. Nichtresonant bedeutet, dass die Frequenzen des Lichtes weit von einer Resonanz entfernt sind. Nichtlineare Kristalle (NLK) wie z.B. BBO Kristalle (β -Bariumborat) eignen sich für die Frequenzkonversion mit fs-Laserpulsen, da die Nichtlinearität elektronischer Natur ist und darüber hinaus keine Resonanzen im sichtbaren oder nahen infraroten Spektralbereich existieren. Aus diesem Grund verläuft der Konversionsprozess auch für die kürzesten Pulse nahezu instantan. Je kürzer die Pulsdauer, desto höher ist die Spitzenintensität und umso effizienter findet der nichtlineare Prozess statt. Die hohe elektrische Feldstärke, welche mit einem propagierenden fs-Laserpuls einhergeht, ist im Vergleich zu lokalen Feldern (inner atomare, inner molekulare Felder) nicht länger vernachlässigbar. Ausgehend von der Polarisation P des Materials kann ein Ausdruck für das Spektrum der zweiten Ordnung eines Laserpulses erhalten werden. Die Darstellung folgt den Ausführungen in [72]. Die Materialeigenschaften ändern sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes des Laserpulses, um dies zu berücksichtigen wird die Polarisation in eine Potenzreihe entwickelt:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots + \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots + P^{(n)} \quad (3.22)$$

Dabei ist E das elektrische Feld des Laserpulses, $\chi^{(n)}$ sind die Suszeptibilitäten der n -ten Ordnung und $P^{(n)}$ die Polarisationen der n -ten Ordnung. Aus Gründen der Übersicht werden E und P als Skalare behandelt. $\chi^{(n)}$ ist ein Tensor mit der Ordnung $(n+1)$ der ein n -faches Produkt der Vektorkomponenten E_j eines elektrischen Feldes mit den entsprechenden Komponenten der Polarisation n -ter Ordnung in Beziehung setzt. Damit Gleichung (3.22) im Zeitbereich gültig ist, muß vorausgesetzt werden, dass die Materialantwort instantan stattfindet. Tragen jedoch Schwingungen von z.B. Atomkernen oder Molekülen zur Antwortfunktion bei, so hängt die Polarisation n -ter Ordnung von der Vorgeschichte des elektrischen Feldes ab:

$$P^{(n)}(t) = \epsilon_0 \int \int \dots \int \chi^{(n)}(t_1, t_2, \dots, t_n) E(t - t_1 - t_2) \dots \times E(t - t_1 - t_2 - \dots - t_n) dt_1 dt_2 \dots dt_n \quad (3.23)$$

Die nichtlineare Polarisation für den Fall $n=2$ ist verantwortlich für den Prozess der Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl. second harmonic generation, SHG)

$$P^{NL}(t) = P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \int \int \chi^{(2)}(t_1, t_2) E_1(t - t_1) E_2(t - t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \quad (3.24)$$

$E_1(t)$ und $E_2(t)$ sind optische Felder im Zeitbereich, die auch identisch sein dürfen, $\chi^{(2)}$ ist die Suszeptibilität zweiter Ordnung. Gleichung (3.24) ist eine Faltung im Zeitbereich, die zugehörige

Fourier-Transformation ist kein einfaches Produkt, sondern ebenfalls eine Faltung, allerdings im Frequenzbereich und nimmt für den Fall einer instantanen Nichtlinearität die einfache Form

$$\chi^{(2)}(t_1, t_2) = \chi_0^{(2)} \delta(t - t_1) \delta(t - t_2) \quad (3.25)$$

an, wobei δ für die Deltafunktion steht. Die zugehörige nichtlineare Polarisation im Zeitbereich ist somit:

$$P^{NL}(t) = P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi_0^{(2)} E_1(t) E_2(t) \quad (3.26)$$

Durch direkte Fouriertransformation von Gleichung (3.26) erhält man die nichtlineare Polarisation im Spektralbereich gemäß:

$$P^{NL}(\omega) = \int P^{(NL)}(t) e^{-i\Omega t} dt = \epsilon_0 \chi_0^{(2)} \int \tilde{\mathcal{E}}_1(\Omega) \tilde{\mathcal{E}}_2(\omega - \Omega) d\Omega \quad (3.27)$$

Die frequenzabhängige Polarisation der zweiten Ordnung dient als Quellenterm in der nichtlinearen Wellengleichung. Das fundamentale elektrische Feld des Lasers ist um die Frequenz $\pm\omega_0$ zentriert, daraus folgt, dass die Faltung (Gleichung 3.27) Beiträge um $\omega \approx 2\omega_0$ sowie um $\omega \approx 0$ liefert [80]. Ersterer ist maßgeblich für die Erzeugung der Zweiten Harmonischen des Fundamentalen Laserspektrums, für dessen spektrale Einhüllende gilt:

$$\tilde{\mathcal{S}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathcal{E}}(\Omega) \tilde{\mathcal{E}}(\omega - \Omega) d\Omega \quad (3.28)$$

Diese Gleichung bezieht sich nur auf ungeformte Laserpulse, sie kann allerdings für den Fall der spektral phasenmodulierten Laserpulse erweitert werden.

3.4.1 Einfluss Spektraler Phasenmodulation (SI)

Um den Einfluss der spektralen Phasenmodulation in Gleichung (3.28) zu berücksichtigen, wird sich der Substitution $\Omega \rightarrow \Omega + \frac{\omega}{2}$ bedient [81, 82]:

$$\tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathcal{E}}_{mod}\left(\frac{\omega}{2} + \Omega\right) \tilde{\mathcal{E}}_{mod}\left(\frac{\omega}{2} - \Omega\right) d\Omega \quad (3.29)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathcal{E}}\left(\frac{\omega}{2} + \Omega\right) \tilde{\mathcal{E}}\left(\frac{\omega}{2} - \Omega\right) e^{-i[\varphi(\frac{\omega}{2} - \Omega) + \varphi(\frac{\omega}{2} + \Omega)]} d\Omega \quad (3.30)$$

Die spektrale Intensität (der Einhüllenden) des elektrischen Feldes zweiter Ordnung eines spektral phasenmodulierten Laserpulses ist gegeben durch:

$$\tilde{I}_{mod}(\omega - 2\omega_0) = \left| \tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega - 2\omega_0) \right|^2 \quad (3.31)$$

Durch die Erzeugung des Spektrums zweiter Ordnung mittels eines geeigneten nichtlinearen Kristalls in Kombination mit einem Spektrometer können Rückschlüsse auf die spektrale Phase eines Laserpulses gezogen werden. Auf diesen Sachverhalt wird in den folgenden Kapiteln, sowohl zur Charakterisierung von verschiedenen Phasenfunktionen als auch zur Modellierung der Wechselwirkung zwischen den Systemen und geformten Pulsen, nochmals eingegangen.

3.5 Zeitliche Pulscharakterisierung

Eine häufig eingesetzte Technik zur Charakterisierung von fs-Laserpulsen im Zeitbereich ist die Autokorrelation zweiter Ordnung. Die direkte Bestimmung des zeitlichen Intensitätsprofils ist auf Grund der wesentlich längeren Ansprechzeit üblicher Detektoren nicht möglich. Durch die Anwendung eines Tricks gelingt es, das zeitliche Intensitätsprofil eines fs-Laserpulses auf eine räumliche Variable abzubilden. In der Praxis bedient man sich zu diesem Zweck eines Interferometers dessen Weglänge innerhalb eines Armes verändert werden kann (Abbildung 3.1 a). Dadurch entsteht eine zeitverzögerte Kopie des Eingangspulses $E(t)$, die um τ in der Zeit versetzt ist. Das elektrische Feld am Ausgang des Interferometers ist somit proportional zu $E(t) + E(t - \tau)$. Ein nichtlinearer Kristall erzeugt die zweite Harmonische des Pulsspektrums (zentriert um $2\omega_0$), deren Intensität nach Entfernung von Beiträgen des Fundamentalen Laserfeldes (zentriert um ω_0) mit einem linearen integrierenden Detektor gemessen werden kann. Diese ist proportional zur interferometrischen Autokorrelationsfunktion zweiter Odnung [71, 72, 80, 83]:

$$G_2(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left([E(t - \tau) + E(t)]^2 \right)^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} [E(t - \tau) + E(t)]^4 dt \quad (3.32)$$

Charakteristisch für interferometrische Autokorrelationen sind die optischen Interferenzen im Bereich des zeitlichen Überlapps der Pulsrepliken.

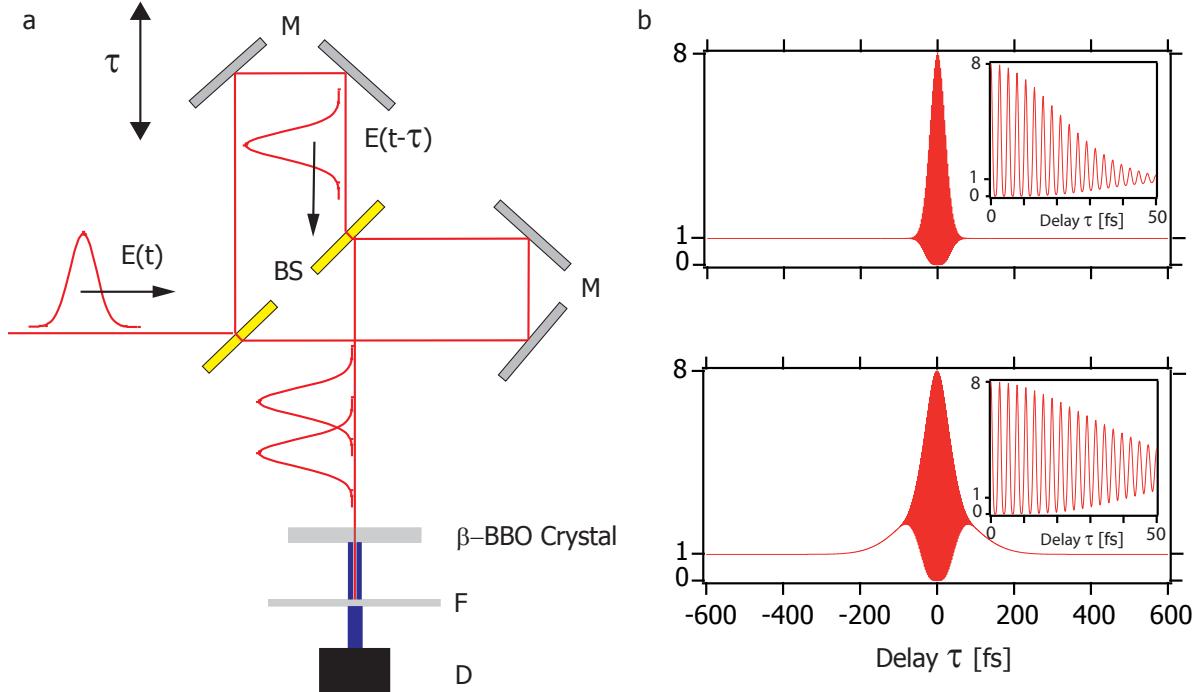


Abbildung 3.1: (a) Autokorrelator bestehend aus einem Mach-Zehnder-Interferometer, einem SHG(β -BBO)-Kristall mit Filter (F) und einem linearen Detektor (D). Durch den Strahlteiler (BS) werden zwei Pulsrepliken erzeugt, die jeweils einem der Interferometerarme zugeführt werden, die aus den Spiegelpaaren (M) bestehen. Der Puls $E(t)$ wird mit der zeitverzögerten Kopie $E(t - \tau)$ in einem zweiten Strahlteiler vereinigt. Nach Passage des Doppelpulses durch den Kristall und der Entfernung von Anteilen der Fundamentalen wird das frequenzkonvertierte Licht mit dem Detektor registriert. (b) Zur Pulsdauerbestimmung wird das Signal in Abhängigkeit der Verzögerung (τ) aufgetragen. Die Simulation der Autokorrelationsfunktion eines bandbreitebegrenzten Laserpulses (Pulsdauer 30 fs, oben) zeigt einen sprunghaften Signalanstieg. Im Überlappbereich beider Pulse kommt es zu Interferenzen (Inset), die ein konstantes Hintergrundsignal überlagern. Die Autokorrelationsspur desselben Laserpulses mit einer quadratischen spektralen Phase von 1500 fs^2 (unten), erfährt eine Verbreiterung, vor dem Einsetzen der Interferenzen findet zunächst ausschließlich ein Signalanstieg statt. Im Erscheinungsbild der (simulierten) Autokorrelationsspur entstehen sog. „Flügel“.

Ausgehend von der Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum oder FWHM) der Autokorrelationsspur kann die Pulsdauer τ_P bestimmt werden, beide Größen sind über einen Proportionalitätsfaktor g miteinander verknüpft. Dieser nimmt für verschiedene Pulsformen unterschiedliche Werte an, im Falle eines gaußförmigen Laserpulses gilt $g = 1.696$ [17]. Durch Abzählen der Oszillationen n oberhalb der FWHM der Autokorrelationsspur erhält man die Pulsdauer gemäß:

$$\tau = n \frac{2\pi}{\omega_0 g} \quad (3.33)$$

Der auf diese Weise erhaltene Wert ist eine grobe Abschätzung, zumal der zu charakterisierende Laserpuls als bandbreitebegrenzt vorausgesetzt werden muß. Genauere Werte liefert hingegen eine analytische Kurvenanpassung an die Obere (+) bzw. untere (-) Einhüllende der Autokorrelationsspur [83, 84]:

$$\text{AKF}_2^\pm(\tau) = 1 + A \exp^{-2 \ln 2 \frac{\tau^2}{\tau_P^2}} \pm 4 \exp\left(-\frac{3}{2} \ln 2 \frac{\tau^2}{\tau_P^2} - \frac{a^2}{8 \ln 2} \tau^2 \tau_P^2\right) \cos\left(a \frac{\tau^2}{2}\right) + \exp\left(-2 \ln 2 \frac{\tau^2}{\tau_P^2} - \frac{a^2}{2 \ln 2} \tau^2 \tau_P^2\right) \quad (3.34)$$

Der Parameter a ist der lineare zeitliche Chirpparameter in $[\frac{1}{fs^2}]$ und A dient dem Ausgleich kleinerer Asymmetrien der Autokorrelationsspur. Das Verfahren berücksichtigt jedoch nur einen linearen Chirp im Zeitbereich und ist strenggenommen ausschließlich zur Bestimmung der Dauer von Pulsen mit bekannter Form geeignet. Dennoch ist sie nahezu das einzige Verfahren welches zur Charakterisierung von Laserpulsen auch unter „schwierigen“ Fokussierungsbedingungen (z.B. im Fokus eines Mikroskopobjektives) angewendet werden kann.⁴ Nach einer vorangegangenen Restphasenkompenstation mittels eines Evolutionären Algorithmus kann die Autokorrelation routinemäßig durchgeführt werden. Auf diese Weise kann der Erfolg der Restphasenkompenstation vor Beginn des eigentlichen Experiments überprüft werden. Ist die ermittelte Pulsdauer länger als diejenige welche man über Fouriertransformation aus dem gemessenen Laserspektrum ermittelt hat, so ist dies ein Indiz für eine spektrale Restphase, die bei der Auswertung der Experimente berücksichtigt werden muß. Die zeitliche bzw. spektrale Phase eines Laserpulses unbekannter Form kann mit der Autokorrelation jedoch nicht bestimmt werden. Um einen solchen Laserpuls zu charakterisieren werden Techniken benötigt, mit denen Informationen sowohl in der Zeit- als auch Frequenzdomäne erfasst werden können. Durch eine spektral aufgelöste Korrelationsfunktion kann die Pulsdauer und Phase vollständig charakterisiert werden.

3.6 Zeitliche und spektrale Pulscharakterisierung (FROG)

Eine Alternative zur interferometrischen Autokorrelation (Abbildung 3.1) ist die sogenannte Intensitätsautokorrelation. Bei dieser Methode werden die Pulsreplika nicht kollinear, sondern unter einem Winkel in den nichtlinearen Kristall fokussiert. Auf diese Weise kann die erzeugte Summenfrequenz vom SHG-Beitrag jedes einzelnen Pulses getrennt werden. Zusätzlich sorgt die geringe Größe der Region, in der ein räumlicher Überlapp zwischen beiden Pulsen stattfindet, für eine Mittelung über die optischen Interferenzen. Diese Form der Korrelationstechnik wird als Intensitätsautokorrelation (IAC) bezeichnet, für deren Funktion gilt [72]:

$$A_c(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (3.35)$$

Wird die IAC spektral aufgelöst, gelangt man zu einer Funktion die sensitiv auf die Phase eines Laserpulses ist. Diese Technik wird auch als *frequency resolved optical gating* (FROG) bezeichnet. Das Frog-Signal ist gegeben durch [85]:

$$S_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{Sig}(t, \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.36)$$

mit

$$E_{Sig}(t, \tau) = E^+(t)E^+(t-\tau) = A(t)A(t-\tau)e^{i[\Phi(t)+\Phi(t-\tau)]} \quad (3.37)$$

Das Signal hängt vom elektrischen Feld des Laserpulses $E^+(t)$, der Pulsverzögerung τ sowie der zeitlichen Phase $\Phi(t)$ ab. Durch die Anwendung der Fourier-Transformation in Bezug auf τ kann Gleichung (3.36) auch als

$$S_{FROG}(\omega, \tau) = \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}_{Sig}^+(t, \Omega) e^{-i\Omega\tau-i\omega t} d\Omega dt \right|^2 \quad (3.38)$$

⁴Dies begründet sich darin, dass an Stelle von SHG auch jeder andere nicht-resonante Zweiphotonenprozess benutzt werden kann, um eine quadratische Abhängigkeit des Signals von der Laserintensität zu erreichen. So kommt beispielsweise die Zweiphotonenabsorption in einer Diode oder in einem Farbstoff in Betracht, die im Gegensatz zu SHG auch für starke Fokussierung uneingeschränkt geeignet ist, da keine Phasenanpassung erforderlich ist. Bei dieser Technik ist es nur von Bedeutung, dass das Zweiphotonenabsorptionsspektrum der Diode oder des Farbstoffes, gemessen an der Bandbreite des Laserspektrums, konstant ist.

geschrieben werden. Da das Signalfeld $\tilde{E}_{Sig}^+(t, \Omega)$ direkt über die Frogspur zugänglich ist, kann die Phase durch iterative Algorithmen gewonnen werden [85–87]. Der typische experimentelle Aufbau eines FROG ist in Abbildung (3.2) dargestellt. Mittels des Pulsformers können Phasen

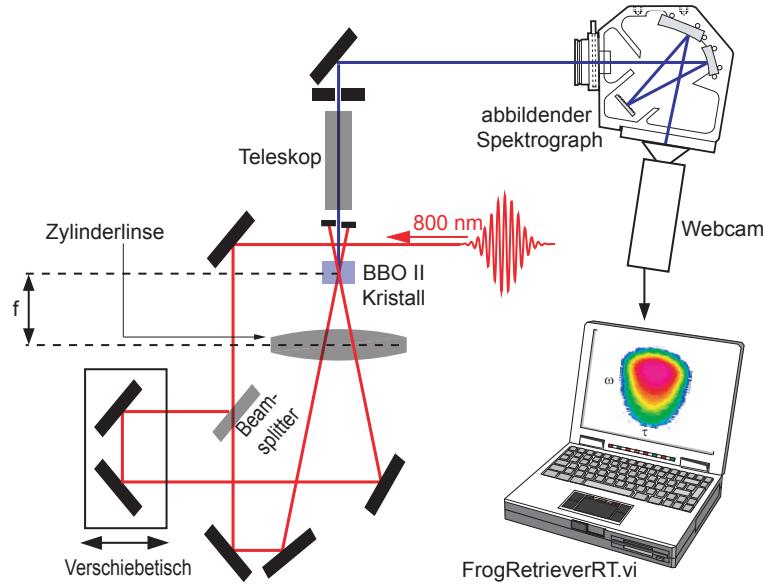


Abbildung 3.2: Aufbau eines SHG Intensitätsautokorrelators der zusammen mit Spektrograph und Webcam einen FROG bildet. Die zuvor mittels Interferometer generierten Replika des zu charakterisierenden Laserpulses werden unter einem Winkel im SHG-Kristall vereinigt. Die spektral aufgelöste Summenfrequenz beider Pulse wird auf den Chip einer Webcam abgebildet. Abbildung entnommen aus [84].

gezielt eingeführt werden. Vergleicht man die experimentell gemessenen FROG-Spuren mit den theoretisch berechneten, so ist es möglich sicherzustellen, dass am Ort des Experimentes die gewünschte Pulsform auch tatsächlich realisiert wird.

3.7 Wechselwirkung

3.7.1 Modellierung durch Spektrale Interferenz

Für die Beschreibung der Zweiphotonenabsorption wird ein einfaches Quantensystem (Abbildung 3.3), welches sich zunächst im Grundzustand $|g\rangle$ befindet und durch Wechselwirkung mit einem (perturbativen) ultrakurzen Laserpuls $E(t)$ in den Endzustand $|f\rangle$ gelangt, betrachtet. Der mit $|n\rangle$ bezeichnete Zustand ist kein reales Energieniveau, sondern ein sog. virtueller Zustand. Damit der Übergang $f \leftarrow g$ stattfinden kann, muß die Summe der Frequenzen jedes der beiden am Übergang beteiligten Photonen, der Übergangsfrequenz ω_{fg} entsprechen. Im

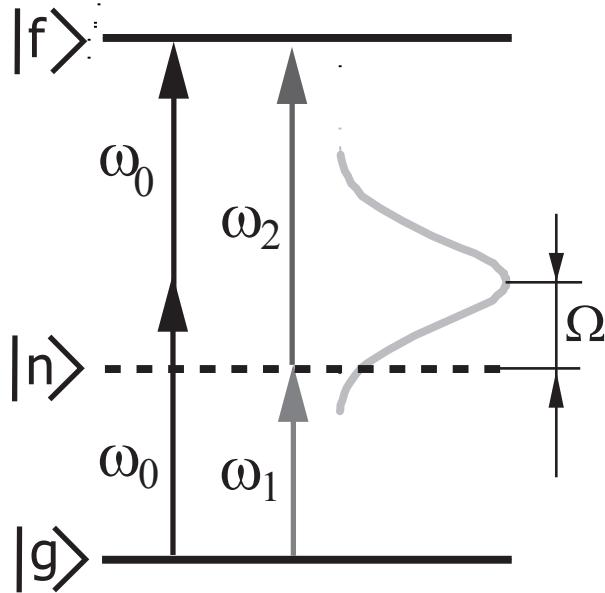


Abbildung 3.3: Zweiphotonenabsorption in einem Zweiniveausystem mit diskreten Grund- $|g\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$. Der virtuelle Zustand $|n\rangle$ (gestrichelt) wird für eine Vielzahl von Frequenzkombinationen ω_1, ω_2 realisiert.

Fall der Verwendung eines fs-Lasers existieren auf Grund der inherenten spektralen Breite der Laserpulse eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten unterschiedlicher Photonenergien bzw. -Frequenzen ω_1, ω_2 die den Übergang treiben können:

$$\omega_{fg} = \omega_1 + \omega_2 = \left(\frac{\omega_{fg}}{2} + \Omega \right) + \left(\frac{\omega_{fg}}{2} - \Omega \right) \quad (3.39)$$

Wobei Ω die spektrale Verstimmung (engl. Detuning) des jeweiligen virtuellen Zustandes von der Hälfte der Übergangsfrequenz darstellt. In diesem Fall kann durch die zeitabhängige Störungstheorie zweiter Ordnung ein Ausdruck für die Amplitude $a_f^{(2)}(\infty)$ im Endzustand $|f\rangle$ angegeben werden [81, 88–90]:

$$a_f^{(2)}(\infty) \approx \frac{i}{\hbar^2} \sum_n \frac{\mu_{fn} \mu_{ng}}{2\pi(\omega_{ng} - \omega_{fg}/2)} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega_{fg} - \omega) d\omega \quad (3.40)$$

$$= \frac{i}{\hbar^2} \sum_n \frac{\mu_{fn} \mu_{ng}}{(\omega_{ng} - \omega_{fg}/2)} \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t) e^{i\omega_{fg}t} dt \quad (3.41)$$

Dabei sind μ_{ng} und μ_{fn} die Dipolmatrixelemente, die den Virtuellen- mit dem Grundzustand und den End- mit dem Virtuellen Zustand koppeln. Die Besetzung von $|f\rangle$ nach dem Ende

des Zweiphotonenprozesses ($t = \infty$) ist gleichbedeutend mit der Übergangswahrscheinlichkeit $f \leftarrow n \leftarrow g$. Gleichung (3.40) kann durch das Produkt zweier Funktionen ausgedrückt werden. Die erste Funktion hängt nur von den Eigenschaften des Systems, d.h. den Dipolmatrixelementen $\mu_{fn, \mu_{ng}}$ ab und ist für das nichtlineare Anregungsspektrum $g^{(2)}(\omega)$ verantwortlich, es gilt:

$$g^{(2)}(\omega) \propto \sum_n \frac{\mu_{fn} \mu_{ng}}{2\pi(\omega_{ng} - \omega_{fg}/2)} \quad (3.42)$$

Die zweite Funktion hängt nur von den Eigenschaften des Laserpulses ab und ist proportional zum Quadrat des Elektrischen Feldes bei ω_{fg} , d.h. equivalent zu Gleichung (3.31). Für ein nichtlineares Signal $S^{(2)}$ welches proportional zu der Endzustandsbesetzung ist erhält man dann:

$$S^{(2)} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} g^{(2)}(\omega) \tilde{I}_{mod}(\omega - 2\omega_0) d\omega \quad (3.43)$$

Im Fall der Halbleiternanokristalle sind die Dipolmatrixelemente und Übergangsfrequenzen nicht genau bekannt. Alle NC-ensembles weisen eine inhomogene Linienbreite auf, hinzu kommt, dass die Übergangsenergien synthesebedingt nur grob eingestellt werden können. Da für die Zweiphotonenanregung nicht der spektroskopisch leicht zugängliche $1S_e \leftarrow 1S_h$ Übergang (s.a. Kapitel 2) verantwortlich ist, kann leicht nachvollzogen werden, warum nur lückenhafte Literaturdaten zur frequenzabhängigen Zweiphotonenabsorption existieren. Dennoch eignen sich die in [19, 20] veröffentlichten Zweiphotonenanregungsspektren von CdS und CdSe NCs (Abbildung 2.3) für die Auswertung der Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit an vergleichbaren NCs durchgeführt wurden. Die Vergleichbarkeit der NCs begründet sich darin, dass für die Herstellung der NCs identische Synthesemethoden (Abschnitt 2.1.1) verwendet wurden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die, den Zweiphotonenanregungsspektren zu Grunde liegenden NC-Ensembles eine Größenverteilung im Bereich 5-10% aufweisen. Die Zweiphotonenanregungsspektren von CdSe- $g^{(2)}(\omega)_{CdSe}$ und CdS-NCs $g^{(2)}(\omega)_{CdS}$ beeinhalten somit auch die spektroskopischen Einflüsse der Größenverteilung. Durch Einsetzen von $g^{(2)}(\omega)_{CdSe}$ bzw. $g^{(2)}(\omega)_{CdS}$ in Gleichung (3.43) ist es möglich, die Wechselwirkung beider Sorten von NCs mit den geformten fs-Laserpulsen zu modellieren. Eine Modellierung im Zeitbereich ist, auf Grund der sehr kurzen Dephasierungszeiten elektronischer Kohärenzen die bei Raumtemperatur in der Größenordnung einiger fs liegen [91], nicht zielführend.

3.7.2 Modellierung mittels des N-Niveau-Formalismus

Anders stellt sich die Situation im Fall der Lanthanidionen (La^{3+}) dar. Aus den hier durchgeführten Experimenten geht hervor, dass bei einigen dieser Ionen eine kohärente Polarisation durch ein treibendes Laserfeld induziert werden kann. Da diese auch bei Raumtemperatur länger erhalten bleibt als die Wechselwirkung des Ions mit dem Laserfeld andauert, ähnelt dieses Verhalten dem von Atomen. Daher erscheint es naheliegend, das La^{3+} -Ion als quantenmechanisches N-Niveau-System aufzusetzen und durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung Zugang zur Dynamik in diesem System zu erhalten. Ungeachtet dieser Ähnlichkeit existieren jedoch wesentliche Unterschiede zwischen den hier untersuchten La^{3+} -Ionen und den bislang mit dem N-Niveau-Formalismus behandelten Alkali-Atomen:

1. La^{3+} -Ionen sind Mehrelektronensystem
2. La^{3+} -Ionen liegen im Experiment umgeben von einer Matrix vor

Im Rahmen der theoretischen Beschreibung der La^{3+} -Spektren wird ein Hamilton-Operator benutzt, in den verschiedene Terme eingehen. Wie bereits in Kapitel (2), Abschnitt (2.2.1) erläutert führt die Coulomb- und Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen untereinander zur Aufhebung der energetischen Entartung der 4-f-Niveaus (Abbildung 2.7), d.h. bestimmt die Multiplettstruktur der optischen Spektren (Abbildungen 2.16, 2.17). Modelliert man die in den Spektren identifizierten relevanten⁵ Übergänge (Tabellen 2.3, 2.5) als Zustände eines N-Niveau-systems, so wird indirekt der „Mehrelektronencharakter“ der La^{3+} -Ionen berücksichtigt. Unberücksichtigt bleiben in diesem Zusammenhang bislang dissipative Mechanismen in der Matrix, die dazu führen das die beobachtbare Linienbreite größer als die von Atomen in der Gasphase ist. Diesem Sachverhalt kann jedoch Rechnung getragen werden, indem die mit den Zuständen des N-Niveau-Systems assoziierten reelwertigen Eigenenergien $E_n = \hbar\omega_n$, $n = 1, \dots, N$ durch komplexe Eigenenergien ersetzt werden [92].

3.7.2.1 Die Schrödinger Gleichung für N-Niveau-Systeme

Für die quantenmechanische Behandlung von N-Niveau-Systemen stehen in der Arbeitsgruppe LabView-basierte Programmpakete zur Verfügung, mittels derer die zeitabhängige Schrödinger Gleichung eines durch den Laserpuls gestörten Gesamtsystems aus N (ungestörten) Niveaus, iterativ gelöst werden kann. Die Funktionsweise dieser wird für das Verständnis der Anknüpfungspunkte zu den Parametern der Systeme kurz erläutert, für eine ausführliche quantenmechanische Beschreibung wird der Leser ausdrücklich auf die Originalliteratur bzw. die Dissertationsschrift von Dr.T. Bayer [73, 93] verwiesen.

Durch dieses Verfahren können die Besetzungen $|c_n(t)|^2$ der Zustände $|n\rangle$, die auch als Wahrscheinlichkeits- bzw. Besetzungsamplituden bekannt sind, erhalten werden. Durch die Wahl der quantenmechanischen Phasenfunktionen $\xi_n(t)$ gelangt man zu unterschiedlichen quantenmechanischen Bildern (Bezugssystemen), in denen die Interaktion mit dem Laserfeld analysiert werden kann. Durch einen geeigneten Basiswechsel [94] gelangt man mit der Wahl $\xi_n(t) = \omega_n t$ zum Dirac-oder Wechselwirkungsbild. In diesem rotierenden Bezugssystem werden bei abgeschaltetem Laserfeld keine Phasen $\omega_n t$ akkumuliert, sondern ausschließlich die vom Laserfeld induzierte Dynamik dargestellt. In dieser Darstellung wird nicht das reelwertige (schnell oszillierende) Feld, sondern nur dessen Einhüllende $\mathcal{E}^\pm(t)$ benötigt. Dadurch wird der Aufwand der numerischen Behandlung und somit die Dauer der Berechnungen effektiv reduziert und man erhält den Hamilton-Operator in Matrix-Darstellung $\mathcal{W}(t)$. In diesen gehen dann die (Übergangs) Dipolmomente μ_{mn} und das Detuning $\delta_{mn} = \omega_{mn} - \omega_0$ der Übergangsfrequenz ω_{mn} von der Zentralfrequenz des Laserspektrums ein. Diese Daten sind systemspezifisch und entstammen der Literatur (Kapitel 2). Der Hamilton-Operator in Matrix-Darstellung wird mit der Kurzzeitpropagator-Methode gelöst, bei dieser Methode wird davon ausgegangen, dass der Hamilton-Operator des gestörten Systems während eines kurzen Zeitintervalls Δt konstant bleibt. Unter dieser Voraussetzung kann in dem Zeitintervall Δt die Integration vorgenommen werden, um den Amplitudenvektor \vec{c} zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ gemäß

$$\vec{c}(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{W}(t) \Delta t} \vec{c}(t) \quad (3.44)$$

zu erhalten. Durch die iterative Anwendung dieses Verfahrens kann der Amplitudenvektor zu jedem späteren Zeitpunkt bestimmt werden.

⁵Übergänge die Ein- oder Mehrphotonenresonant mit dem Laserfeld sind

3.7.2.2 Dissipation

Im Rahmen des N-Niveau-Formalismus werden die beteiligten elektronischen Zustände als diskret betrachtet, obwohl reale Systeme Linienverbreiterungsmechanismen unterliegen. So setzt sich die experimentell beobachtbare Linienbreite aus Anteilen zusammen, die invers von der Lebensdauer (T_1) der Zustände sowie von der Dephasierungszeit (T_2) des Übergangsdiopolmomentes abhängen. Definitionen zu diesen Beiträgen finden sich in [31, 82, 95], werden allerdings nicht rekapituliert, da die einzelnen Anteile in den hier durchgeführten Experimenten nicht bekannt sind. Betrachtet man Übergänge von Alkali Atomen in der Gasphase, deren Wechselwirkung bislang erfolgreich mit o.g. Formalismus modelliert wurde, unterliegen diese ebenfalls Verbreiterungsmechanismen. In der Modellierung muß die Linienverbreiterung aber nicht explizit berücksichtigt werden, da diese durch vergleichsweise lange Dephasierungszeiten⁶ [5] sehr gering ist. Im Fall der Lanthanidionen ist, wie aus den Charakterisierungsmaßnahmen ersichtlich, (Kapitel 2) die Linienbreite deutlich größer und kann nicht mehr vernachlässigt werden. In diesem Zusammenhang sind die Matrixeigenschaften von besonderer Bedeutung. Bei solvatisierten Ionen, sind die Moleküle der Matrix identisch zu den Liganden des Ions, die über eine Vielzahl an Phonenzuständen verfügen [55] (s.a. Abbildung 2.8). Diese Phonenzustände sind über die Elektron-Phonon Wechselwirkung an das System gekoppelt [96] und stellen, indem sie als Bad fungieren, einen irreversiblen Verlustkanal dar. Um diese Prozesse im Detail zu modellieren eignet sich der Dichtematrixformalismus, mittels dem es möglich ist, sowohl verschiedene Verlustkanäle der Population bzw. der Phase als getrennte Größen einfließen zu lassen. Ein einfaches lorentzförmiges Linienprofil kann alternativ direkt in der Schrödinger-Gleichung berücksichtigt werden, indem die reelwertigen Energien E_n gegen komplexwertige Energien der Form $E_n - i\frac{\gamma}{2}$ im Hamilton-Operator ersetzt werden [92]. Andere Verbreiterungsmechanismen werden auf diese Weise nicht berücksichtigt. Der Parameter γ steht direkt im Bezug zur Linienbreite, obwohl keine Aussage über die einzelnen Beiträge möglich ist, bewirkt er einem exponentiellen Abfall der Besetzungsamplitude eines Zustandes [97, 98]. Dies kann anhand einer klassischen elektromagnetischen Strahlungsquelle die Energie durch Abstrahlung verliert, leicht nachvollzogen werden (Korrespondenzprinzip). Dazu wird die Lösung der Schwingungsdifferentialgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators betrachtet. Dabei sind $A(t)$ die zeitabhängige Amplitude, A_0 die Amplitude zum Zeitnullpunkt, ω_r die (Kreis-) Frequenz und $\gamma = \frac{\Gamma}{\hbar}$ die Abklingkonstante. Für die Zeitentwicklung der Amplitude gilt dann:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{i\omega_r t} \quad (3.45)$$

Das Frequenzspektrum $\tilde{A}(\omega)$ ist durch Fouriertransformation gemäß

$$\tilde{A}(\omega) = A_0 \int_0^\infty e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{i\omega_r t} e^{-i\omega t} dt \quad (3.46)$$

zugänglich und die Auswertung dieses Integrals liefert [99]:

$$\tilde{A}(\omega) = \frac{A_0}{\frac{\gamma}{2} + i(\omega - \omega_r)} \quad (3.47)$$

Die normierte Spektrale Intensitätsverteilung wird dann gemäß $\tilde{I}(\omega) = |\tilde{A}(\omega)|^2$ erhalten,⁷ d.h.

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{2}{\pi \gamma} \cdot \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + (\omega - \omega_r)^2} \quad (3.48)$$

⁶Übergang aus dem Grundzustand von Cäsium

⁷Die Funktion wurde in der Weise normiert, dass gilt: $\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{I}(\omega) d\omega = 1$

Für die Halbwertsbreite (FWHM) dieser Lorentzkurve gilt:

$$\Delta\omega = \gamma = \frac{\Gamma}{\hbar} \quad (3.49)$$

Auf diese Weise kann γ quantitativ auf eine physikalisch relevante Größe zurückgeführt werden. Für die Modellierung der Wechselwirkung bedeutet dies, dass keinerlei „freie Parameter“ existieren und somit die Eindeutigkeit des zu Grunde liegenden Modells bewiesen werden kann. Eine störungstheoretische Betrachtungsweise der Linienbreite (die zu demselben Ergebnis führt) sowie die Interpretation auf Basis komplexer Eigenenergien findet sich in Standardlehrbüchern der Atom- und Molekülphysik [31].

Kapitel 4

Phasenfunktionen und Charakterisierung

Für die in Gleichung (3.16) eingeführte spektrale Phase $\varphi_{mod}(\omega)$ existieren verschiedene parametrisierte Funktion, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. In diesem Kapitel werden zunächst die allgemeinen Eigenschaften dieser Funktionen erläutert und diese anschließend im Experiment nachgewiesen. Prinzipiell kann natürlich davon ausgegangen werden, dass nach erfolgter Restphasenkompenstation eine mit dem Pulsformer angelegte Modulation auch tatsächlich in der gewünschten Weise erfolgt. Allerdings kommt es naturgemäß im Verlauf eines jeden Experiments zu Abweichungen vom idealen, d.h. von dem theoretisch erwarteten Verhalten. Derartige Abweichungen können durch den Einfluss von Laserparametern wie z. B. der Form des Spektrums, aber auch durch unerwünschte Effekte von optischen Elementen bedingt sein. So ist vor dem Einsatz von Pulsformungstechniken im eigentlichen Experiment sicherzustellen, dass Effekte wie Spannungssprünge oder die Diskretisierung der Phasenmaske nicht zu Artefakten in den Messdaten führen. Geringfügige Unterschiede zum idealen Verhalten können zwar nicht vollständig vermieden werden, dennoch sollte das Ausmaß der zu erwartenden Abweichungen genau bekannt sein. Um störende Einflüsse aufzudecken, bieten sich nichtlineare nichtresonante Prozesse (zweiter Ordnung), wie die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) an. Diesem Kapitel liegt die Strategie zu Grunde, die Auswirkungen der spektralen Phasenmodulation auf diese Prozesse experimentell zu überprüfen und mit Simulationen auf Grundlage der nichtlinearen Optik (Kapitel 3) direkt gegenüberzustellen. Die erreichte Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Charakterisierungsmaßnahmen und den jeweils theoretisch zu erwartenden Resultaten kann als Indikator für die Güte des „rein optischen“ Anteils der späteren Experimente verstanden werden.

Zu Beginn dieses Kapitels werden spektrale Phasenmodulationsfunktionen vorgestellt und die zeitlichen Pulsverläufe sowie die Spektren zweiter Ordnung aus dem gemessenen Laserspektrum simuliert. Durch eine analytische Behandlung der Spektren zweiter Ordnung die von GDD-TOD bzw. θ -step phasenmodulierten Laserpulsen herrühren, wird die Allgemeingültigkeit der Eignung als spektroskopisches Werkzeug weiter verifiziert. Besonderes Augenmerk wird auch auf die Eigenschaften des sogenannten Phasenkamms zur Erzeugung von Doppelpulsen [24] gelegt. Die Funktionsweise dieses Verfahrens wird für einen idealen, gaussförmigen Laserpuls im Detail analysiert.

Der erste Teil der experimentellen Charakterisierungsmessungen bezieht sich auf spektral integrierte Signale zweiter Ordnung, die beim Studium der Wechselwirkung geformter Laserpulse

mit den Systemen als Observable fungieren. Des Weiteren werden die Spektren zweiter Ordnung als Funktion eines relevanten Kontrollparameters verschiedener Phasenfunktionen gemessen. Abschließend werden die Spektrogramme von phasenmodulierten Pulsen analysiert und somit die Charakterisierung auf den Zeitbereich erweitert.

4.1 Allgemeine Phasenmodulationsfunktionen

4.1.1 Die θ -Sprung Funktion

Die spektrale θ -Sprung Funktion $\varphi_{step}(\omega)$ wurde im Rahmen der Köhärenten Kontrolle häufig für die Steuerung von Multiphotonprozessen in der Gasphase eingesetzt [81, 88, 89, 100]. Diese Funktion zeichnet sich, wie bereits ihre Bezeichnung vermuten lässt, durch einen Sprung in der spektralen Phase $\varphi(\omega)$ an einer definierten Sprungfrequenz ω_{step} [rad/fs] mit der Modulationstiefe θ [rad] aus:

$$\varphi_{step}(\omega) = \frac{\theta}{2} \sigma(\omega - \omega_{step}) \quad (4.1)$$

Die Signum Funktion $\sigma(\omega)$ nimmt für $\omega \gtrless 0$ die Werte ± 1 an, was zu einer abrupten Änderung der spektralen Phase von $-\frac{\theta}{2}$ zu $\frac{\theta}{2}$ führt. Im Zeitbereich führt dies zu einer „Doppelhalbpulsstruktur“ der Einhüllenden, die sich sowohl im zeitlichen elektrischen Feld als auch in der zeitlichen Intensitätsverteilung wiederfindet (Abbildung 4.2 e, mittlere Spalte). Für ein gaussförmiges zeitliches Eingangsfeld¹ kann das modulierte zeitliche elektrische Feld als Produkt aus der Einhüllenden eines gaussförmigen Pulses mit einer imaginären Fehlerfunktion sowie der um $-\frac{\pi}{2}$ verschobenen Trägerschwingung ausgedrückt werden. Diese Produktfunktion ist verantwortlich für die charakteristische „Doppelhalbpulsstruktur“ des zeitlichen elektrischen Feldes, da die Funktion für negative Zeiten negative- und für positive Zeiten positive Werte annimmt, aber beim Nulldurchgang verschwindet [69]. Durch den Wechsel des Vorzeichens ändert sich auch die zeitliche Phase $\zeta(t)$ beim Nulldurchgang um θ . In Abbildung (4.2 e, mittlere Spalte) ist der zeitliche Intensitätsverlauf für einen Sprung an der Zentralfrequenz $\omega_0 = \omega_{step}$ mit $\theta = \pi$ dargestellt. Wird die Modulationstiefe z.B. auf $\theta = \frac{\pi}{2}$ reduziert, so führt dies zu einer unsymmetrischen zeitlichen Intensitätsverteilung, d.h. der negative „Halbpuls“ hat eine geringere Intensität als der positive. Die Unsymmetrie kann durch das Umkehren des Vorzeichens der spektralen Phasenmodulationsfunktion invertiert werden. Wird hingegen die Sprungfrequenz verändert, d.h. $\omega_{step} \neq \omega_0$ geht die Intensität bei $t = 0$, d.h. zwischen beiden „Doppelhalbpulsen“ nicht bis auf Null zurück. Desto weiter der Phasensprung in die Flanken des Spektrums verschoben wird, desto mehr Intensität erhält der Bereich zwischen den „Doppelhalbpulsen“. Die zeitliche Phase erhält zunehmend einen linearen Anteil um schlussendlich in die „flache“ zeitliche Phase eines unmodulierten Pulses überzugehen. Die θ -Sprung Phasenmodulationsfunktion führt zu einem Spektrum zweiter Ordnung, dessen spektrale Intensität $\tilde{I}_{mod}(\omega - 2\omega_0) = |\tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega - 2\omega_0)|^2$ moduliert ist (Abbildung 4.2 e, rechte Spalte).

4.1.2 Dispersionsphase zweiter- und dritter Ordnung

Diese spektrale Phasenmodulationsfunktion ist durch Gleichung (3.15) definiert und wurde z.B. für die Kontrolle mit starken Laserfeldern in der flüssigen Phase eingesetzt [7]. Allerdings werden nur die Terme der zweiten und dritten Ordnung benötigt, d.h.

¹Somit auch ein gaussförmiges spektrales Eingangsfeld bzw. Spektrum

$$\varphi_{\text{GDD-TOD}}(\omega) = \varphi_{\text{GDD}}(\omega) + \varphi_{\text{TOD}}(\omega) \quad (4.2)$$

mit

$$\varphi_{\text{GDD}}(\omega) = \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 \quad (4.3)$$

und

$$\varphi_{\text{TOD}}(\omega) = \frac{1}{6}\phi_3(\omega - \omega_0)^3 \quad (4.4)$$

Streng genommen muß zwischen der spektralen Phasenmodulationsfunktion $\varphi(\omega)$ und dem Parameter ϕ_2 [fs²] der Funktion unterschieden werden. Sowohl die Funktion $\text{GDD}(\omega) = \frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\varphi(\omega)$ als auch der Modulationsparameter ϕ_2 werden als GDD bezeichnet. Für den speziellen Fall, dass ausschließlich Dispersion zweiter Ordnung vorliegt, also $\varphi(\omega) = \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2$ ist die Funktion $\text{GDD}(\omega) = \phi_2$ selbst identisch mit dem Parameter der Funktion. Aus Gründen der Einfachheit wird die Bezeichnung GDD- bzw. TOD Modulation mit $\varphi_{\text{GDD}}(\omega)$ und $\varphi_{\text{TOD}}(\omega)$ wie in Gleichung (4.4) definiert, verwendet. Dabei wird der Parameter ϕ_3 in [fs³] angegeben.

Der erste Term in Gleichung (4.2) führt eine lineare zeitliche Phase ein (Kapitel 3). Ist dieser Term positiv, so entspricht diese Phase genau der, die auch durch Materialdispersion z.B. bedingt durch optische Komponenten (Glas) eingeführt wird. Eine positive quadratische Phase im Spektralbereich führt zu einer linearen Zunahme der Momentanfrequenz, die auch als „Up-Chirp“ bezeichnet wird. Umgekehrt führt eine negative quadratische Phase im Spektralbereich zu einer linearen Abnahme der Momentanfrequenz, die entsprechend als „Down-Chirp“ bezeichnet wird. Der kubische (zweite) Term in Gleichung (4.2) hat eine quadratische Phase im Zeitbereich die um ω_0 zentriert ist, zur Folge. Neben dem bei ($t = 0$) lokalisierten Hauptpuls entstehen für ($\phi_3 > 0$) Subpulse vor, bzw. für ($\phi_3 < 0$) nach dem Hauptpuls. An den Nullstellen der Pulseinhüllenden treten zeitliche Phasensprünge jeweils um π auf. Wie auch der quadratische Term in Gleichung (4.2), so hat der kubische Term ebenfalls eine Erhöhung der Pulsdauer zur Folge. Der quadratische Term führt (einzel angewendet) nur zu einer geringfügigen frequenzabhängigen Amplituden- bzw. Intensitätsmodulation von $\tilde{\mathcal{S}}_{\text{mod}}(\omega - 2\omega_0)$ (Abbildung 4.2 b, rechte Spalte). Werden beide Terme in Kombination angewendet, so erzeugt der kubische Term im Zeitbereich Subpulse, die durch den quadratischen Term verstärkt werden (s.a. Vergleich von Abbildungen 4.2 c, d). Die Phasensprünge die bei „rein“ kubischer (spektraler) Phasenmodulation im Zeitbereich auftreten, (Abbildung 4.2 c, mittlere Spalte) werden durch die quadratischen Anteile der spektralen Phase abgeschwächt (Abbildung 4.2 d, mittlere Spalte). Dies sorgt dafür, dass nur bestimmte Frequenzkomponenten im „richtigen“ zeitlichen Abstand für einen nichtlinearen Prozess zur Verfügung stehen, während der selbe Prozess für andere Spektralkomponenten unterdrückt wird. Auf diese Weise kann eine hohe spektrale Selektivität erreicht werden.

Analytik der GDD-TOD- und Phasensprung-Funktion

Wie bereits der numerischen Simulation einzelner Spektren (Abbildung 4.2 d, rechts) zu entnehmen ist, manifestiert sich die erreichbare Selektivität im Spektrum der zweiten Ordnung bzw. der PSD (engl. power spectral density) in Form einer spektralen Spalte. Sowohl deren Schmalbandigkeit als auch die, über Parameterwahl steuerbare Position eröffnen Anwendungsmöglichkeiten in der nichtlinearen Spektroskopie. Um jedoch das volle Potential der simultanen Modulation mit GDD und TOD spektroskopischen Anwendungen zugänglich machen zu können, werden im Folgenden die Eigenschaften dieser Funktion(en) quantitativ und in Abhängigkeit der Parameter ϕ_2 , ϕ_3 untersucht.

Die zeitliche Pulsform welche sich aus der spektralen Phasenmodulation mit GDD und TOD ableiten lässt, kann im Wesentlichen durch eine komplexwertige Airy-Funktion beschrieben werden [7]. Für die anschließenden Herleitungen, die im Rahmen der angestrebten Publikation der wissenschaftlichen Inhalte dieser Arbeit von Prof. Dr. Matthias Wollenhaupt entwickelt wurden, bietet sich in diesem Fall die Beschreibung im Spektralbereich an. Ausgegangen wird von einer gaußförmigen Pulseinhüllenden im Zeitbereich mit einer Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum, FWHM) des zeitlichen Intensitätsprofils Δt und der Amplitude des elektrischen Feldes \mathcal{E}_t

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_t \cdot e^{-\ln(4)\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2}. \quad (4.5)$$

Das Spektrum der unmodulierten Feldeinhüllenden ist gegeben durch

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \mathcal{E}_\omega \cdot e^{-\ln(4)\left(\frac{\omega}{\Delta\omega}\right)^2}, \quad (4.6)$$

dabei ist die spektrale Bandbreite (FWHM des Intensitätsprofils)

$$\Delta\omega = \frac{4\ln(2)}{\Delta t} \quad (4.7)$$

mit der Amplitude des elektrischen Feldes im Spektralbereich

$$\mathcal{E}_\omega = \mathcal{E}_t \frac{\sqrt{8\pi\ln(2)}}{\Delta\omega}. \quad (4.8)$$

Nach Gleichung (3.29) wird das Spektrum zweiter Ordnung unter Einfluss der Phasenmodulation durch eine Faltung des modulierten Spektrums (der ersten Ordnung)

$$\tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathcal{E}}\left(\frac{\omega}{2} + \Omega\right) \tilde{\mathcal{E}}\left(\frac{\omega}{2} - \Omega\right) e^{-i[\varphi(\frac{\omega}{2} - \Omega) + \varphi(\frac{\omega}{2} + \Omega)]} d\Omega, \quad (4.9)$$

erhalten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Vorfaktoren vernachlässigt. Durch Einsetzen des unmodulierten gaußförmigen Spektrums (Gleichung 4.6) und der spektralen GDD-TOD Modulationsfunktion²

$$\varphi(\omega) = \frac{\phi_2}{2} \cdot \omega^2 + \frac{\phi_3}{6} \cdot \omega^3 \quad (4.10)$$

in Gleichung (4.9) und unter Berücksichtigung, dass sich die PSD zweiter Ordnung aus dem Spektrum $\tilde{I}_{mod}(\omega) = |\tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega)|^2$ ableitet, wird ein Ausdruck für die modulierte PSD des elektrischen Feldes zweiter Ordnung erhalten,

$$\tilde{I}_{mod}(\omega) = \frac{\tilde{I}(\omega)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega - \omega_m}{\Delta\Omega}\right)^2}}, \quad (4.11)$$

wobei

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{\pi \Delta\omega \mathcal{E}_\omega^4}{4\ln(2)} e^{-\ln(4)\left(\frac{\omega}{\Delta\omega}\right)^2} \quad (4.12)$$

für die PSD zweiter Ordnung des unmodulierten Feldes steht.

$$\omega_m = -2 \frac{\phi_2}{\phi_3} \quad (4.13)$$

²An dieser Stelle jedoch bezüglich zur Einhüllenden des Spektrums gewählt, d.h. $\omega_0 = 0$ und im Gegensatz zu Gleichung (4.2), in der die Zentralfrequenz gleichermaßen die Referenzfrequenz darstellt.

gibt die (ungefähre) spektrale Position der Spitze in der PSD des modulierten Feldes an. Der Parameter $\Delta\Omega = \frac{8\ln(2)}{\phi_3 \Delta\omega^2}$ ist ein Maß für deren spektrale Breite. Da der Nenner in Gleichung (4.11) immer größer (oder gleich) eins ist, befindet sich die spektrale Spitze der modulierten PSD $\tilde{I}_{mod}(\omega)$ immer innerhalb der Einhüllenden der unmodulierten PSD $\tilde{I}(\omega)$ (Abbildung 4.1 links). Bei der Frequenz $\omega = \omega_m$ nimmt der Nenner in Gleichung (4.11) den Minimalwert von eins an, wodurch $\tilde{I}_{mod}(\omega)$ maximiert wird und insofern vorausgesetzt wird, dass sich die unmodulierte PSD $\tilde{I}(\omega)$ nicht maßgeblich innerhalb der spektralen Breite $\Delta\Omega$ ändert, d.h. $\Delta\Omega \ll \Delta\omega$. Eine äquivalente Formulierung vorangegangener Bedingung ist $\phi_3 \gg \Delta t^3$. Für die genaue Form des spektralen Profils ist die FWHM des modulierten Spektrums der zweiten Ordnung (Abbildung 4.1, links) gegeben durch:

$$\delta\Omega = \sqrt{3} \Delta\Omega = \frac{8\sqrt{3}\ln(2)}{\phi_3 \Delta\omega^2} \quad (4.14)$$

Weil die Position der spektralen Spitze ω_m durch das Verhältnis von ϕ_2 zu ϕ_3 (Gleichung 4.13) und ihre Bandbreite $\delta\Omega$ durch ϕ_3 alleine (Gleichung 4.14) bestimmt wird, stellt die kombinierte Applikation der GDD- und TOD Phasenmodulation ein geeignetes Werkzeug zum Abstimmen des Spektrums zweiter Ordnung mit einer vorgegebenen Bandbreite $\delta\Omega$ mittels der Variation von ϕ_2 bei festem ϕ_3 dar. Besonders eindrucksvoll stellt sich diese Eigenschaft in Abbildung (4.9 a) dar. Aus dieser geht direkt hervor, dass alle Bereiche im Spektrum der zweiten Ordnung effizient adressiert werden können.

Analytische Ausdrücke zur Beschreibung der zeitlichen Pulsform via θ -Sprung phasengeformter Pulse wurden bereits in [101] veröffentlicht. Im Folgenden wird jedoch ein analytischer Ausdruck für das Spektrum der zweiten Ordnung, welches durch die θ -Sprung Phasenmodulation

$$\varphi(\omega) = \frac{\theta}{2} \sigma(\omega - \omega_{step}) \quad (4.15)$$

verursacht wird, hergeleitet³. Das unmodulierte gaußförmige Spektrum (Gleichung 4.6) und die spektrale θ -Sprung Modulationsfunktion (Gleichung 4.15) wird in das spektrale Faltungsintegral (Gleichung 4.9) eingesetzt, um das Spektrum zweiter Ordnung

$$\tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega) = \tilde{\mathcal{S}}(\omega) \left[1 + \left(e^{-i\theta} - 1 \right) \operatorname{erf} \left(\sqrt{\ln 2} \frac{|\omega - 2\omega_{step}|}{\Delta\omega} \right) \right], \quad (4.16)$$

zu erhalten. Dabei ist $\tilde{\mathcal{S}}(\omega)$ das unmodulierte Spektrum zweiter Ordnung und erf steht für die Fehlerfunktion. Die PSD zweiter Ordnung des modulierten Feldes wird durch

$$\tilde{I}_{mod}(\omega) = |\tilde{\mathcal{S}}_{mod}(\omega)|^2 = \tilde{I}(\omega) \left[1 - 4 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \operatorname{erf}(w) \operatorname{erfc}(w) \right] \quad (4.17)$$

erhalten, wobei w das dimensionslose Frequenzverhältnis

$$w = \sqrt{\ln 2} \frac{|\omega - 2\omega_{step}|}{\Delta\omega}, \quad (4.18)$$

angibt, $\tilde{I}(\omega)$ ist die unmodulierte PSD zweiter Ordnung und $\operatorname{erfc}(w) = 1 - \operatorname{erf}(w)$ die komplementäre Fehlerfunktion. Da $\operatorname{erf}(w) \operatorname{erfc}(w) \in [0, 1/4]$ für alle positiven Werte von w ist, so wird auch in diesem Fall die PSD des modulierten Feldes $\tilde{I}_{mod}(\omega)$ auf den Spektralbereich der Einhüllenden der unmodulierten PSD $\tilde{I}(\omega)$ beschränkt. Liegt die Sprungfrequenz ausreichend gut innerhalb der spektralen Breite d.h. $|\omega_{step}| \ll \Delta\omega$, bildet sich eine charakteristische Spitze,

³ ω_{step} wird hier relativ zur Pulseinhüllenden angegeben

deren Position durch $\omega_m = 2\omega_{step}$ gegeben ist. Diese wird von zwei Nebenstrukturen mit geringerer Intensität (Abbildung 4.1, rechts) begleitet. Obwohl auch in diesem Fall das Spektrum der zweiten Ordnung prinzipiell über die Sprungfrequenz abstimmbare ist, nimmt die Intensität der Nebenstrukturen zu, alsbald die Sprungfrequenz die Randbereiche des Spektrums erreicht. Auch dieses Verhalten lässt sich in den experimentellen Spektren zweiter Ordnung als Funktion der Sprungfrequenz (Abbildung 4.9, c) als auch in den Spektrogrammen für ausgewählte Sprungfrequenzen (Abbildung 4.10) eindeutig erkennen.

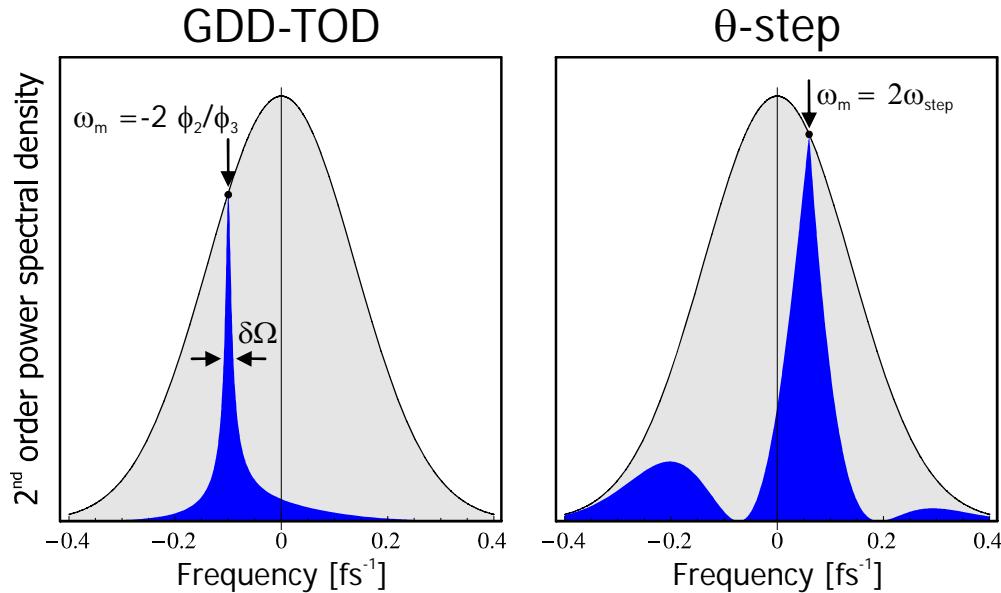


Abbildung 4.1: Power spectral density (PSD) zweiter Ordnung für einen phasenmodulierten 12 fs Laser Puls. Die PSD des phasenmodulierten Laserpulses $\tilde{I}_{mod}(\omega)$ (blau) befindet sich immer innerhalb der Einhüllenden der PSD des unmodulierten Pulses $\tilde{I}(\omega)$ (grau). Links: kombinierte GDD und TOD Modulation ($\phi_2 = 1000 \text{ fs}^2$ und $\phi_3 = 20000 \text{ fs}^3$). Da die Spitzenintensität bei $\omega_m = -2\phi_2/\phi_3$ über die Wahl der Phasenmodulationsparameter ϕ_2 und ϕ_3 eingestellt werden kann, ist die GDD-TOD Modulation ein effizientes Werkzeug das Spektrum der zweiten Ordnung durchzustimmen. Die spektrale Position $\delta\Omega$ ist durch Variation von ϕ_2 bei einem festen Wert von ϕ_3 wählbar. Rechts: Modulation mit der θ -Sprung Funktion ($\theta = \pi$ und $\omega_{step} = 0.03 \text{ fs}^{-1}$). Obwohl das Spektrum zweiter Ordnung über die Sprungfrequenz beeinflussbar ist und ihr Maximum bei $\omega_m = 2\omega_{step}$ liegt, ist diese Funktion bedingt durch die ausgeprägten Nebenflügel im Spektrum der zweiten Ordnung weniger gut für spektroskopische Anwendungen geeignet.

4.1.3 Die sinusförmige Phasenmodulationsfunktion

Die sinusförmige Phasenmodulationsfunktion $\varphi_{sine}(\omega)$ wurde in der Vergangenheit für eine Vielzahl von kohärenten Kontrollexperimenten eingesetzt [81, 89, 102, 103] und kann als

$$\varphi_{sine}(\omega) = A \sin(T(\omega - \omega_0) + \phi) \quad (4.19)$$

geschrieben werden. Mit der Amplitude A [rad], der Frequenz T [fs] und der Phase ϕ [rad]. Wie auch im Fall von Gleichung (4.2) wird der Ursprung der Funktion durch ω_0 festgelegt.

Im Gegensatz zur θ -Sprung Funktion zeichnet sich der durch sinusförmige Phasenmodulation hervorgerufene, zeitliche Intensitätsverlauf durch einen zentralen Hauptpuls bei $t = 0$ aus. Der Hauptpuls wird beidseitig, d.h. zu negativen und positiven Zeiten von Nebenpulsen flankiert (Abbildung 4.2 f, mittlere Spalte). Der zeitliche Abstand der Nebenpulse untereinander ist identisch mit dem Abstand zum Hauptpuls, der direkt durch die Frequenz gegeben ist. Je größer die Amplitude (Gleichung 4.19) gewählt wird, desto größer ist auch die Amplitude bzw. die Intensität der Nebenpulse im Zeitbereich. Die Amplitude (Intensität) des Hauptpulses nimmt „auf Kosten“ der Nebenpulse ab und die Sinus-Phase legt die relative zeitliche Phase der einzelnen Subpulse fest. Die spektrale sinusförmige Phasenmodulationsfunktion erlaubt die Erzeugung von Multipulssequenzen, die aus mehreren bandbreitebegrenzten Pulsen bestehen. Im Spektrum zweiter Ordnung kommt es zu ausgeprägten Interferenzerscheinungen (Abbildung 4.2 f, rechte Spalte). Auf die analytische Behandlung wird in diesem Zusammenhang verzichtet, da die anregungsselektive Wirkung dieser Phasenmodulationsfunktion auf CdSe bzw. CdS NCs nicht näher untersucht wurde.

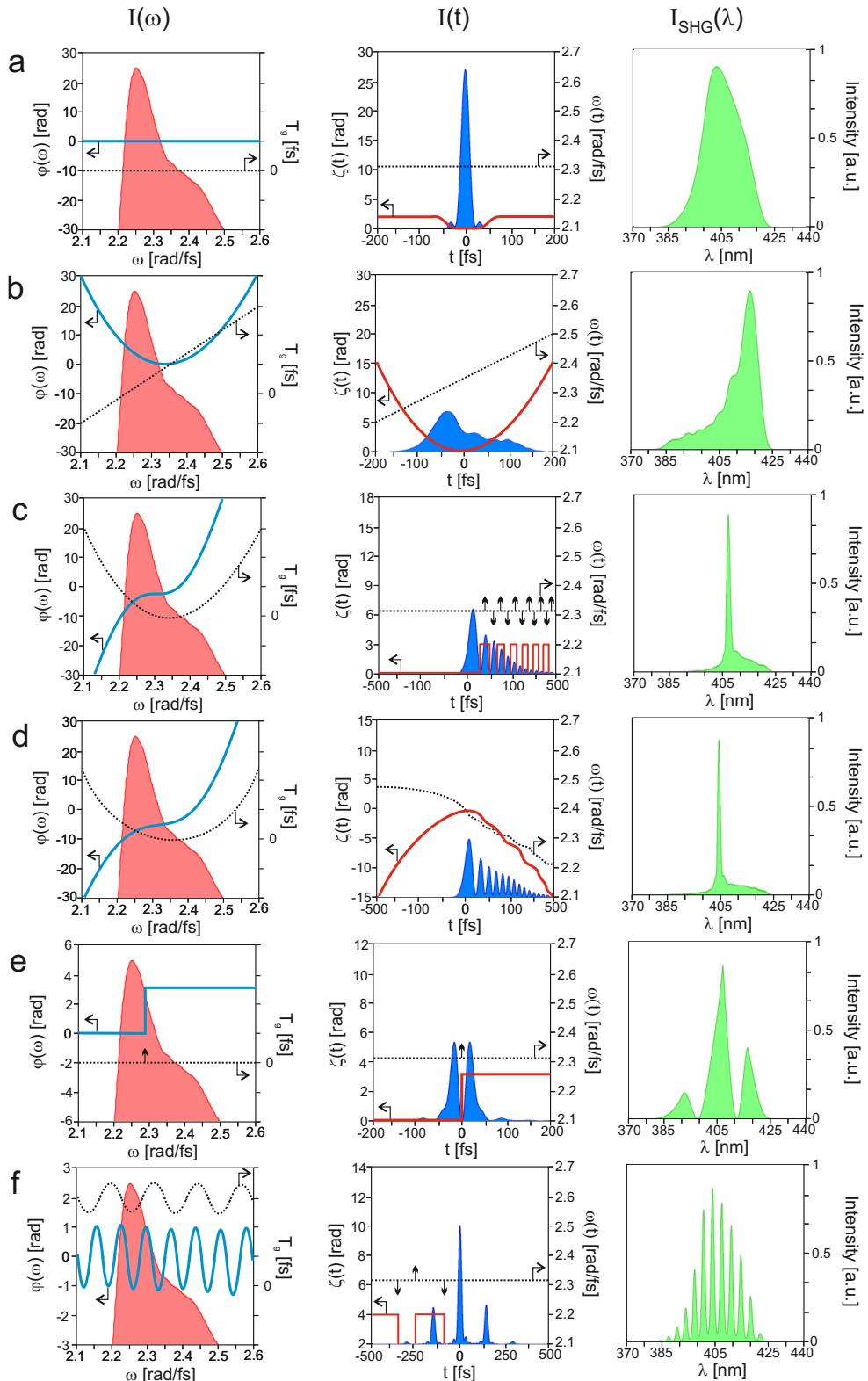


Abbildung 4.2: Auf Basis des hinter dem Pulsformer gemessenen (Kapitel 1) und intensitätskalibrierten (fundamentalen) Spektrums simulierte zeitliche Pulsformen und zugehörige Spektren zweiter Ordnung : Bandbreitebegrenzter Puls (a), Chirp mit $\phi_2 = 500 \text{ fs}^2$ (b), TOD mit $\phi_3 = 10000 \text{ fs}^3$ (c), GDD und TOD simultan mit $\phi_2 = -500 \text{ fs}^2$ und $\phi_3 = 10000 \text{ fs}^3$ (d). θ -Sprung mit $\omega_{\text{step}} = 2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ und $\theta = 3.14 \text{ rad}$ (e), sinusförmige Phasenmodulation mit $A = 1 \text{ rad}$, $T = 150 \text{ fs}$ und $\phi = 0 \text{ rad}$ (f). Entnommen und bearbeitet aus [16]

4.1.4 Doppelpulse via linearer Phasen

Für die Erzeugung von Doppelpulsen die in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen, werden im Allgemeinen Interferometer eingesetzt. Um den Abstand der Pulse ändern zu können, muss die Wegstrecke eines Armes variabel sein. Die damit verbundenen Vibrationen beeinträchtigen die optischen Interferenzen und somit die Genauigkeit dieses Verfahrens (Kapitel 3). Aus diesem Grund wurden Pulsformungsverfahren entwickelt, mit denen ein stabiles Interferometer imitiert werden kann und zudem eine hohe Genauigkeit erzielt wird [104].

Um auf diese Weise Doppelpulse direkt erzeugen zu können, müssen Polarisationstechniken in Kombination mit zwei unabhängigen LC-Displays eingesetzt werden. Die Orientierungen der Flüssigkristalle beider Displays müssen dafür unterschiedlich gewählt werden ($\pm 45^\circ$). Das horizontal polarisierte Eingangsfeld kann als Superposition zweier Komponenten mit orthogonalen Polarisationsebenen aufgefasst werden. Jede der beiden Komponenten wird anschließend von jeweils einem der Displays phasenmoduliert. Durch zwei lineare Phasen entgegengesetzten Vorzeichens wird der Puls dann in zwei identische Replika aufgespalten. Ein nachgeschalteter Polarisator projiziert die Polarisationsrichtungen beider Pulse zurück in die horizontale Ebene, wodurch ein kollinearer Doppelpuls entsteht. Diese Technik wurde im Rahmen der Starkfeldkontrolle an einem atomaren System in der Gasphase demonstriert [104].

Eine weitere Möglichkeit durch Pulsformung Doppelpulse zu erzeugen, geht auf eine einfache Strategie zurück. Diese umfasst die Aufteilung eines einzelnen Displays, in zwei Gruppen von Pixeln an die verschiedene lineare Phasen angelegt werden. Mit der Pixelgruppe die man den Frequenzen ($\omega < \omega_0$) zugeordnet hat, wird eine positive lineare Phase $\varphi(\omega) = (\omega - \omega_0)\tau$ erzeugt. Entsprechend wird eine negative Phase $-\varphi(\omega) = (\omega - \omega_0)\tau$ für die Frequenzen ($\omega > \omega_0$) der verbleibenden Pixelgruppe erzeugt (V-Phase), so dass im Zeitbereich ein Doppelpuls entsteht [105–107]. Im Gegensatz zu Doppelpulsen die mit einem Interferometer bzw. mittels zweier separater Displays erzeugt werden, haben in diesem Fall beide Pulse ein unterschiedliches Spektrum. Der verzögerte Puls enthält alle Spektralkomponenten ($\omega > \omega_0$) und ist somit „blau“ verstimmt (in Bezug auf ω_0) und der vorauselende Puls enthält die Spektralkomponenten ($\omega < \omega_0$) und ist demnach „rot“ verstimmt.

Um Doppelpulse mit einem möglichst ähnlichen Spektrum zu erzeugen, kann das Display in kleinere Pixelgruppen aufgeteilt werden, die einander „kammartig“ durchdringen. Wird mit jedem dieser „Kämme“ eine lineare Phase mit entgegengesetztem Vorzeichen erzeugt, so entsteht im Zeitbereich ein Doppelpuls. Prinzipiell können an jeden „Kamm“ beliebige Phasen angelegt werden, um variabel und unterschiedlich phasenmodulierte Laserfelder zu realisieren [24]. Aber auch eine Kompensationsphase, die dann allerdings auf beide „Kämme“ simultan anzuwenden ist, kann berücksichtigt werden. Auch die Spektren der auf diese Weise erzeugten Pulspaare sind nicht völlig identisch, aber liegen dennoch spektral dichter zusammen, als im Fall der V-Phase. Durch die rechteckförmigen Phasensprünge im Spektralbereich erzeugt jeder Kamm für sich neben dem gewünschten Puls, Nebenpulse in denen insgesamt soviel Intensität enthalten ist, wie im Hauptpuls. Diese wirken sich auch auf ein nachgeschaltetes Experiment bzw. auf Charakterisierungstechniken aus. Soll auf diese Weise z.B. eine Autokorrelation realisiert werden, so kommt es zu einem atypischen Verhalten gegenüber „echten“, d.h. interferometrisch generierten Doppelpulsen. Die Autokorrelationsspur der ersten Ordnung $G_1(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} [E_{comb1}(t - \tau) + E_{comb2}(t)]^2 dt$ (Abbildung 4.3 b) zeichnet sich durch ein nahezu konstantes Signal für alle Pulsabstände τ aus. Der einsichtigste Grund dafür, warum eine Autokorrelation der ersten Ordnung auf diese Weise nicht zu realisieren ist, liegt in der Insensitivität von Prozessen der ersten Ordnung gegenüber einer Modulation der spektralen Phase, was bekanntlich nicht für Prozesse von höherer Ordnung zutrifft. Erst ein nichtlinearer Prozess, der die Autokorrelation der zweiten Ord-

nung $G_2(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left([E_{comb1}(t - \tau) + E_{comb2}(t)]^2 \right)^2 dt$ bewirkt (Abbildung 4.3 a) führt zu einem brauchbaren Ergebnis. Obwohl diese Autokorrelationsspur nahezu eine von der interferometrischen Variante (gestrichelte Linien) bekannte Form aufweist, bestehen dennoch Unterschiede. Offensichtlich kommt es durch die Nebenpulse zu unerwünschten Beiträgen im Autokorrelationssignal (vgl. Insets links) sowie zu einer Abweichung vom typischen 8:1 Verhältnis von Signal zu Hintergrund (Insets rechts).

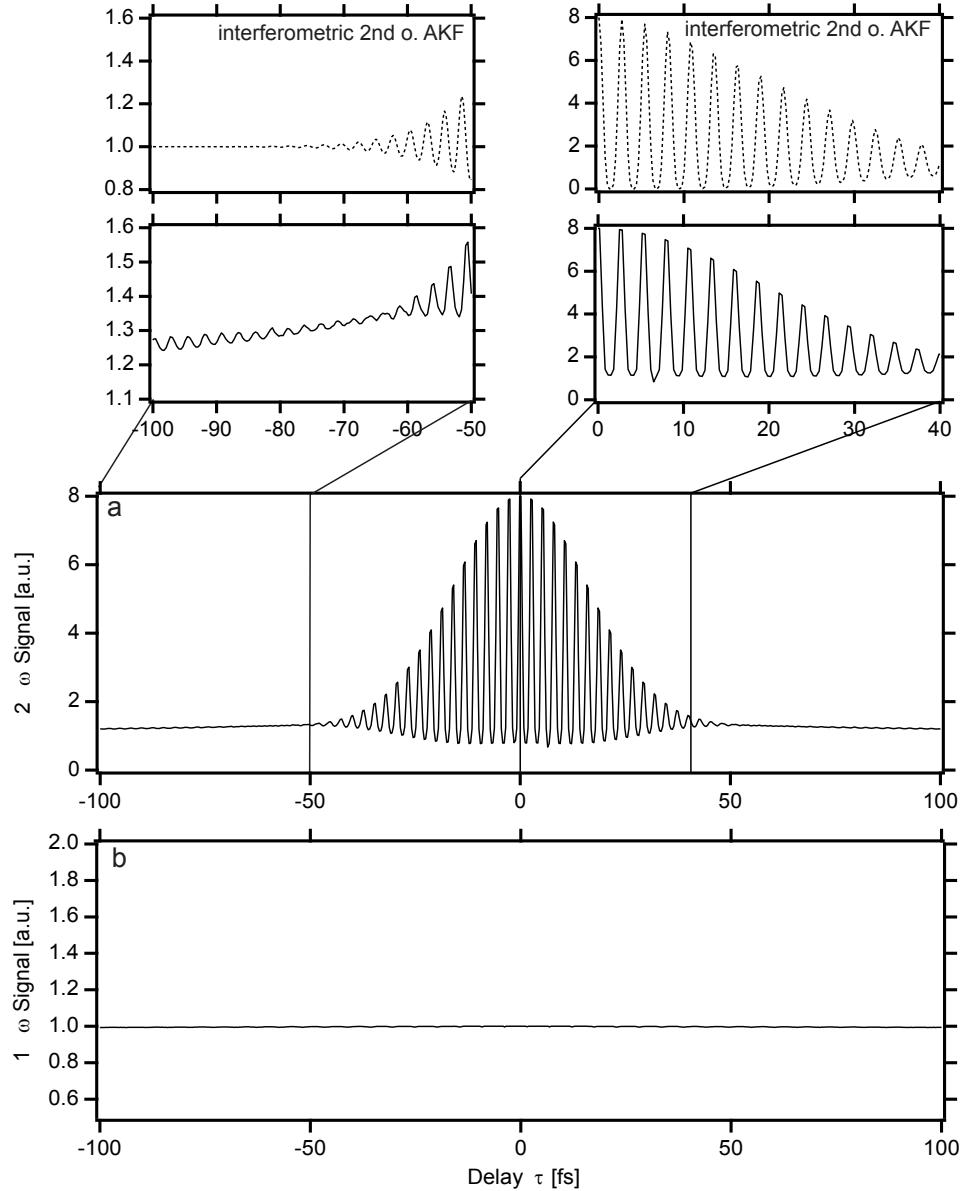


Abbildung 4.3: Simulierte Autokorrelationsspur(en) der zweiten- $G_2(\tau)$ (a) und der ersten Ordnung $G_1(\tau)$ (b) eines gaußförmigen 30 fs Laserpulses die durch jeweils zwei Phasenkämme erzeugt wurden. Geringfügige Änderungen dieses simulierten Signals sind auf numerische Artefakte zurückzuführen. Das linke Inset (durchgezogene Linie) zeigt Signalbeiträge, die von den Nebenpulsen verursacht werden, in dem Rechten hingegen (durchgezogene Linie) ist die Abweichung vom typischen 8:1 Verhältnis einer Autokorrelation der zweiten Ordnung (gestrichelte Linie) hervorgehoben.

Da die Autoren von [24] einer genauen Analyse der zeitlichen Pulssstruktur und der damit verbundenen Problematik schuldig bleiben, obwohl dies besonders im Hinblick auf nicht rein optische Experimente unabdingbar wäre, werden im Folgenden die Ergebnisse eigener Untersuchungen zunächst auf der Basis von weiteren numerischen Simulationen präsentiert. Ausgehend von der spektralen Modulation durch die einzelnen „Kämme“, den zugehörigen zeitlichen Puls- und Phasenverläufen sowie deren Superposition in Bezug zum elektrischen Feld der ersten- bzw. zweiten Ordnung, wird der Ursprung der Interferenzfähigkeit im Feld der zweiten Ordnung erklärt.

Eigenschaften des Phasenkamms

Bei der Verwendung von Flüssigkristallmodulatoren stellt im Allgemeinen die Pixelierung des Displays eine Quelle von unerwünschten Einflüssen dar. Durch die Pixel selbst entstehen Nebenpulse, die Kopien des phasenmodulierten Pulses darstellen und durch die Lücken zwischen den Pixeln werden Kopien des Eingangspulses hervorgerufen. Da die Lücken mit $3 \mu\text{m}$ gemessen an der Breite der Pixel ($97 \mu\text{m}$) nur wenig Energie transmittieren, liegen diese Effekte in der Größenordnung von meist unter einem Prozent und die Auswirkungen auf das Experiment können vernachlässigt werden [69].

Als weitaus kritischer ist eine Phasenfunktion anzusehen, die von Pixel zu Pixel „springt“. Die Sprünge der spektralen Phase führen im Zeitbereich zu einer Multipulsstruktur des elektrischen Feldes des Laserpulses. Abbildung (4.4 a, b) zeigt die Einhüllende des elektrischen Feldes des (unmodulierten) Eingangspulses ($\mathcal{E}_{\text{in}}(t)$, $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{in}}(\omega)$) sowie dessen Phase ($\zeta_{\text{in}}(t)$, $\varphi_{\text{in}}(\omega)$) im Zeit- und Spektralbereich. Mittels des Pulsformers wird auf jedes Zweite der alternierend angeordneten Frequenzintervalle der Breite $\Delta\delta$ die lineare Phase $\varphi_{\text{comb1}}(\omega) = -(\omega - \omega_0) 50 \text{ fs}$ (Abbildung 4.4 d) angelegt. Das zu Stande kommen des zeitlichen Pulszuges erklärt sich durch die Faltung eines Delta-Kamms mit einer *Rechteck*-Funktion im Spektralbereich, was dem pixelierten Display entspricht. Dieses Faltungsprodukt wird seinerseits (im Spektralbereich) mit einer *Gauß*-Funktion welche der spektralen Intensitätsverteilung entspricht, multipliziert. Die (inverse) Fouriertransformierte des Faltungsproduktes (*Rechteck*-Kamm) aus *Delta*-Kamm und *Rechteck*-Funktion ist ein *Delta*-Kamm, dessen Amplituden allerdings denen der *Sinc*-Funktion entsprechen. Die (inverse) Fourier Transformation der gaußförmigen spektralen Einhüllenden ergibt wiederum eine *Gauß*-Funktion im Zeitbereich. Aus dem Produkt von *Rechteck*-Kamm und *Gauß*-Funktion im Spektralbereich wird schlussendlich im Zeitbereich das Faltungsprodukt von *Sinc*-artig moduliertem *Delta*-Kamm und *Gauß*-Funktion welches dem Pulszug entspricht, der durch den Phasenkamm hervorgerufen wird. Für die Simulation der Pulszüge wird, wie auch im Experiment eine lineare Phase im Spektralbereich appliziert, wodurch der Hauptpuls nicht bei der Zeitnull auftreten kann.

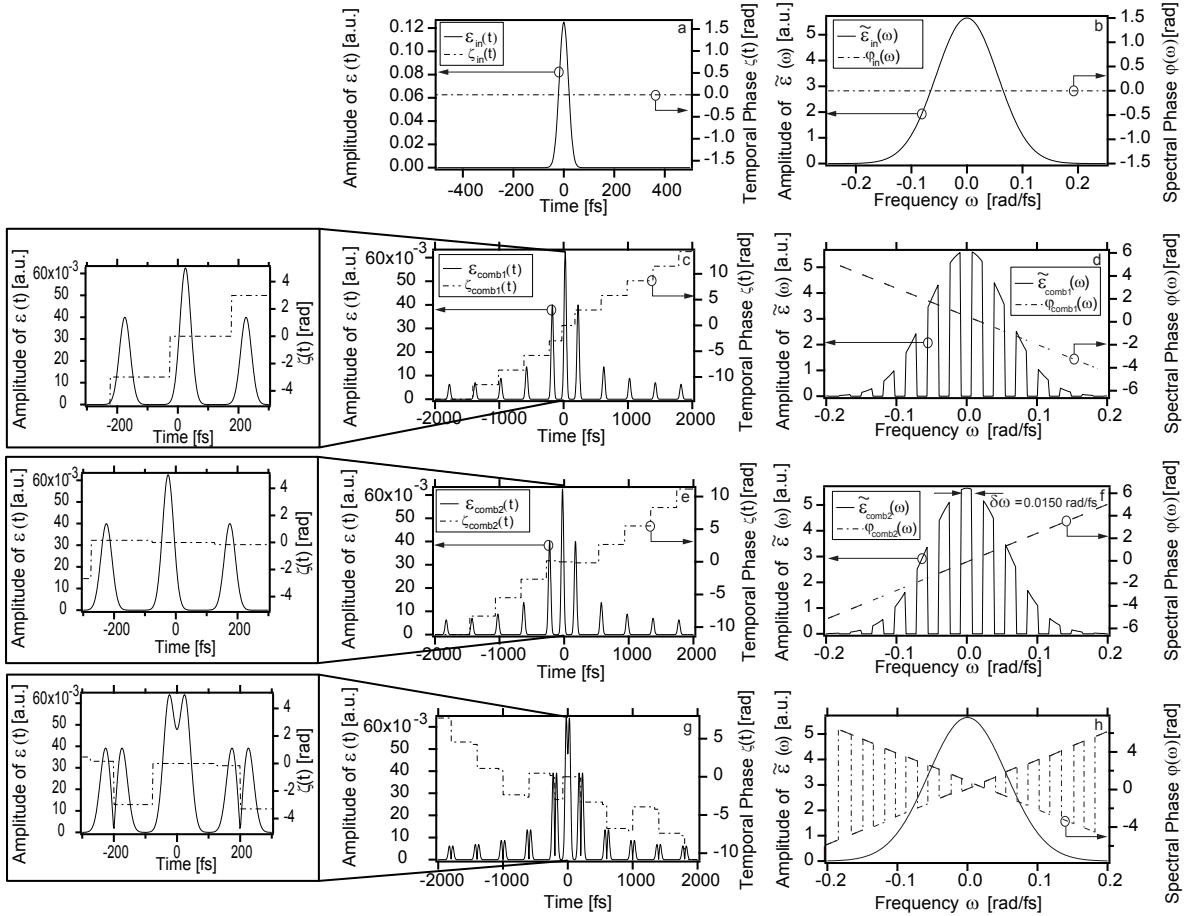


Abbildung 4.4: Zeitliche und spektrale Feld- bzw. Phasenverläufe für eine via Phasenkamm erzeugte Pulssequenz zur Imitation eines Interferometers. Die zeitliche Einhüllende $\mathcal{E}_{in}(t)$ und Phase $\zeta_{in}(t)$ eines simulierten Eingangs-Laserpulses mit einer Dauer von 30 fs ist in (a) und dessen spektrale Einhüllende $\tilde{\mathcal{E}}_{in}(\omega)$ bzw. Phase $\varphi_{in}(\omega)$ ist in (b) dargestellt. Der Pulszug $\mathcal{E}_{comb1}(t)$ welcher durch das Applizieren der Phase $\varphi_{comb1}(\omega) = -(\omega - \omega_0)$ 50 fs auf jedes Zweite der alternierend angeordneten Frequenzintervalle $\delta\omega$ des Spektrums $\tilde{\mathcal{E}}_{comb1}(\omega)$ resultiert, ist in (c) dargestellt. Der zweite Pulszug $\mathcal{E}_{comb2}(t)$ und dessen zeitliche Phase $\zeta_{comb2}(t)$ entsteht durch Phasenmodulation der verbleibenden Frequenzkomponenten $\tilde{\mathcal{E}}_{comb2}(\omega)$ im Spektralbereich mit der spektralen Phase $\varphi_{comb2}(\omega) = (\omega - \omega_0)$ 50 fs. Relativ zueinander betrachtet, weisen die zentralen Pulse (c, e) einen zeitlichen Abstand von 100 fs auf. In (g) ist die Superposition der zeitlichen Felder und Phasen aus (c, e) abgebildet, die ihrerseits durch die Superposition (h) beider Phasenkämme aus (d, f) resultiert. Für die Simulation wurde nur die spektrale Phase wie in (d, f) durch die unterbrochene Linie angedeutet, alternierend Null gesetzt.

Das zeitliche Feld eines durch den ersten Phasenkamm hervorgerufenen Pulszuges $\mathcal{E}_{comb1}(t)$, ist gegenüber dem des bandbreitebegrenzten Pulses um 50 fs zu positiven Zeiten verschoben. Für eine Zentrierung um die Zeitnull wäre eine konstante, d.h. flache spektrale Phase notwendig, die dem bandbreitebegrenzten Puls entspräche. Anders ausgedrückt, es ist nicht möglich den Hauptpuls eines der beiden Pulszüge durch Phasenmodulation auf der Zeitnull zu lokalisieren, da an der Zeitnull keiner der beiden Pulszüge existiert, sondern nur der Einzelpuls. Die zeitliche Phase $\zeta_{comb1}(t)$ springt innerhalb dieses Pulszuges zwischen benachbarten Nebenpulsen einschließlich dem Hauptpuls jeweils um π . Auf die verbleibenden Spektralkomponenten $\tilde{\mathcal{E}}_{comb2}(\omega)$ (Abbildung 4.4 f) wird die entgegengesetzte, d.h. positive Phase $\varphi_{comb2}(\omega) = (\omega - \omega_0)$ 50 fs angewendet. Abgesehen von der Verschiebung zu negativen Zeiten und dem Verlauf der Phase, unterscheidet sich der Pulszug $\mathcal{E}_{comb2}(t)$ (Abbildung 4.4 e) nicht von jenem, der durch den ersten

Phasenkamm erzeugt wurde. In Abbildung (4.4 h, g) ist die Superposition der spektralen Phasen aus (d) und (f) bzw. in (g) die Superposition der zeitlichen Phasen gezeigt. Im Fall des durch den zweiten Phasenkamm erzeugten Pulszuges (e) ist die Phase für den Hauptpuls und die angrenzenden Nebenpulse gleich Null. In der zeitlichen Superposition (g) beider Pulszüge interferieren nur die Hauptpulse konstruktiv, sämtliche Nebenpulse erleiden eine destruktive Interferenz, da die resultierende Phase zwischen den Subpulsen beider Pulszüge um π springt. Da das elektrische Feld des Hauptpulses eines einzelnen Pulszuges den selben Anteil wie die Summe der Nebenpulse ausmacht, hebt die konstruktive Interferenz der Hauptpulse genau die destruktive- der Nebenpulse auf, so dass es (im Idealfall) zu keiner Änderung des zeitlich integrierten Signals der ersten Ordnung kommt. Zu einem gleichwertigen Ergebnis gelangt man durch die Betrachtung der Realteile (Abbildung 4.5) der zeitlichen Pulseinhüllenden aus Abbildung (4.4 c, e), die für die Nebenpulse das Vorzeichen wechseln, was dem bereits im Rahmen von Abbildung (4.4 c, e) diskutierten Phasensprung um π entspricht.

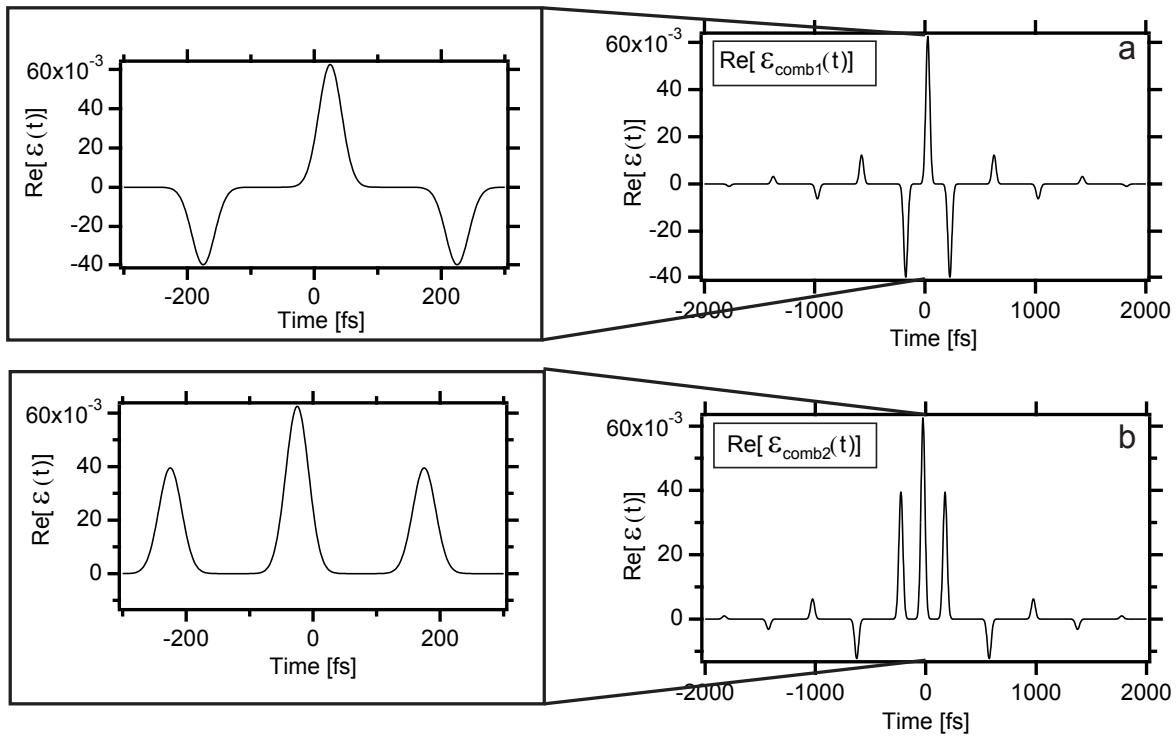


Abbildung 4.5: Realteil $\text{Re} [\mathcal{E}_{\text{comb}1}(t)]$ des mittels ersten Kamms erzeugten Pulszuges (a) sowie Realteil $\text{Re} [\mathcal{E}_{\text{comb}2}(t)]$ des durch den zweiten Kamm erzeugten Pulszuges (b). Die Darstellung der Realteile für $\tau = \pm 50\text{fs}$ verdeutlicht, dass die Fläche unter der Einhüllenden des Hauptpulses identisch zu der summierten Fläche unter den Einhüllenden der Nebenpulse ist, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen. In den Insets ist die entgegengesetzte zeitliche Verschiebung der einzelnen Pulszüge durch lineare Phasen zu erkennen.

Wie bereits erwähnt, ist die Fläche unter den Feldeinhüllenden der Nebenpulse identisch mit der Fläche unter der Einhüllenden des Hauptpulses, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, d.h. die Nebenpulse enthalten genausoviel Energie wie der eigentliche Hauptpuls (Abbildung 4.5). Obwohl eine Detektorantwort zwar prinzipiell proportional zum Amplitudenquadrat des elektrischen Feldes ist, führt dies im Signal nicht zur konstruktiven Interferenz der Nebenpulse da der Detektor keine Zeitauflösung besitzt. Um die Einhüllenden der Nebenpulse aus (a) unter Berücksichtigung der zeitlichen Struktur zu invertieren, bedarf es eines instantanen nichtlinearen Prozesses, wie der Erzeugung der zweiten Harmonischen, worauf noch im Detail eingegangen wird. Um die

Interferenz der Pulssüge zunächst in Bezug zu der Autokorrelation (1. Ordnung) deutlicher zu beschreiben, wird die Summe der Realteile $\text{Re}[\mathcal{E}_{\text{comb}1}(t) + \mathcal{E}_{\text{comb}2}(t)]$ aus Abbildung (4.5 a, b) betrachtet, allerdings in diesem Fall für unterschiedliche Pulsabstände τ , symmetrisch um die Zeitnull (Abbildung 4.6).

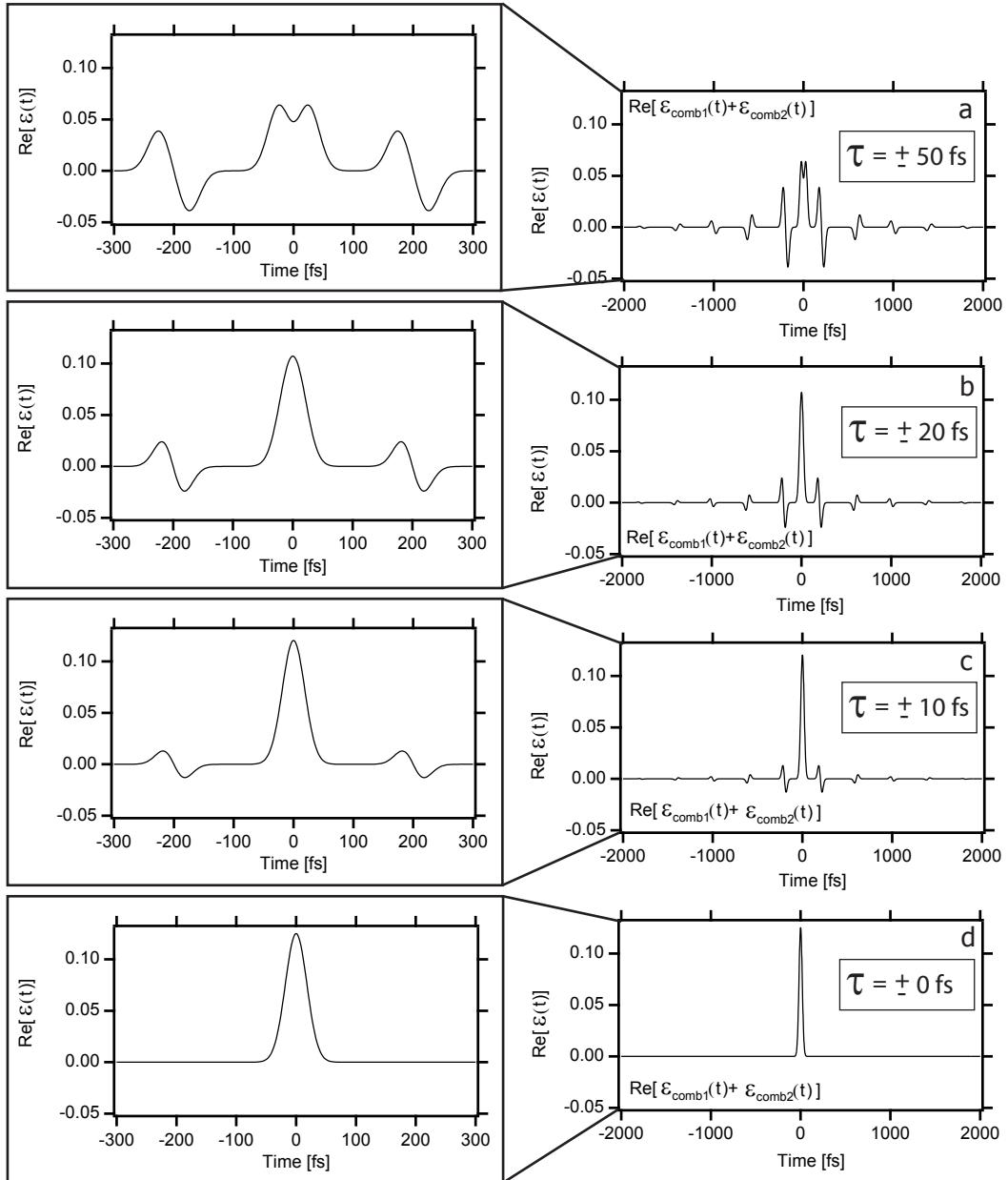


Abbildung 4.6: Summe der Realteile $\text{Re}[\mathcal{E}_{\text{comb}1}(t) + \mathcal{E}_{\text{comb}2}(t)]$ aus Abbildung (4.5 a, b) für symmetrische Pulsabstände von ± 50 fs (a), ± 20 fs (b), ± 10 fs (c), 0 fs (d). Bei der Reduzierung des Pulsabstandes sinkt in der Superposition der zeitlichen Felder die Amplitude der Nebenpulse, während die des Hauptpulses im gleichen Maße zunimmt und somit keine Änderung des „Netto“-Signals erster Ordnung stattfindet.

Das „Verschwinden“ der Pulssüge für $\tau = 0$ fs ist ebenfalls im Spektralbereich nachvollziehbar, da die Addition beider Kämme (Abbildung 4.4 d, f) das vollständige Laserspektrum und somit den bandbreitebegrenzten Puls liefert. Zusammenfassend kann in diesem Kontext die Aussage getrof-

fen werden, dass bei Prozessen erster Ordnung sehr wohl Interferenz auftritt, diese sich jedoch nicht im (zeitlich integrierten) Signal niederschlägt. Die Phasenbeziehung zwischen Haupt- und Nebenpulsen beider Kämme hat zur Folge, dass sich die Beiträge konstruktiver und destruktiver Interferenz genau aufheben.

Diese Aussage gilt jedoch nicht für Prozesse höherer Ordnung. Betrachtet wird im Folgenden die Amplitude und Phase des zeitlichen Feldverlaufs in der zweiten Potenz (Abbildung 4.7 a, b) da diese schlussendlich für die Interferenzfähigkeit maßgeblich sind. Von einem Spektrometer bzw. Detektor wird im Experiment zwar die PSD des Feldes der zweiten Ordnung detektiert (z.B. Kombination aus SHG-Kristall und Detektor), die relevanten Auswirkungen der Nichtlinearität sind jedoch in der Darstellung von Amplitude und Phase des zeitlichen Feldes der zweiten Ordnung (Abbildung 4.7) besonders gut zu erkennen. Das Amplitudenverhältnis der Feldeinhüllenden hat sich durch Unterdrückung der schwächeren Nebenpulse zu Gunsten des Hauptpulses, d.h. des intensivsten Pulses geändert. Die Analyse der zeitlichen Phase eines nichtlinearen Prozesses (der zweiten Ordnung) liefert eine Erklärung für die (konstruktive) Interferenz von auf diese Weise erzeugten Doppelpulsen im Feld der zweiten Ordnung.

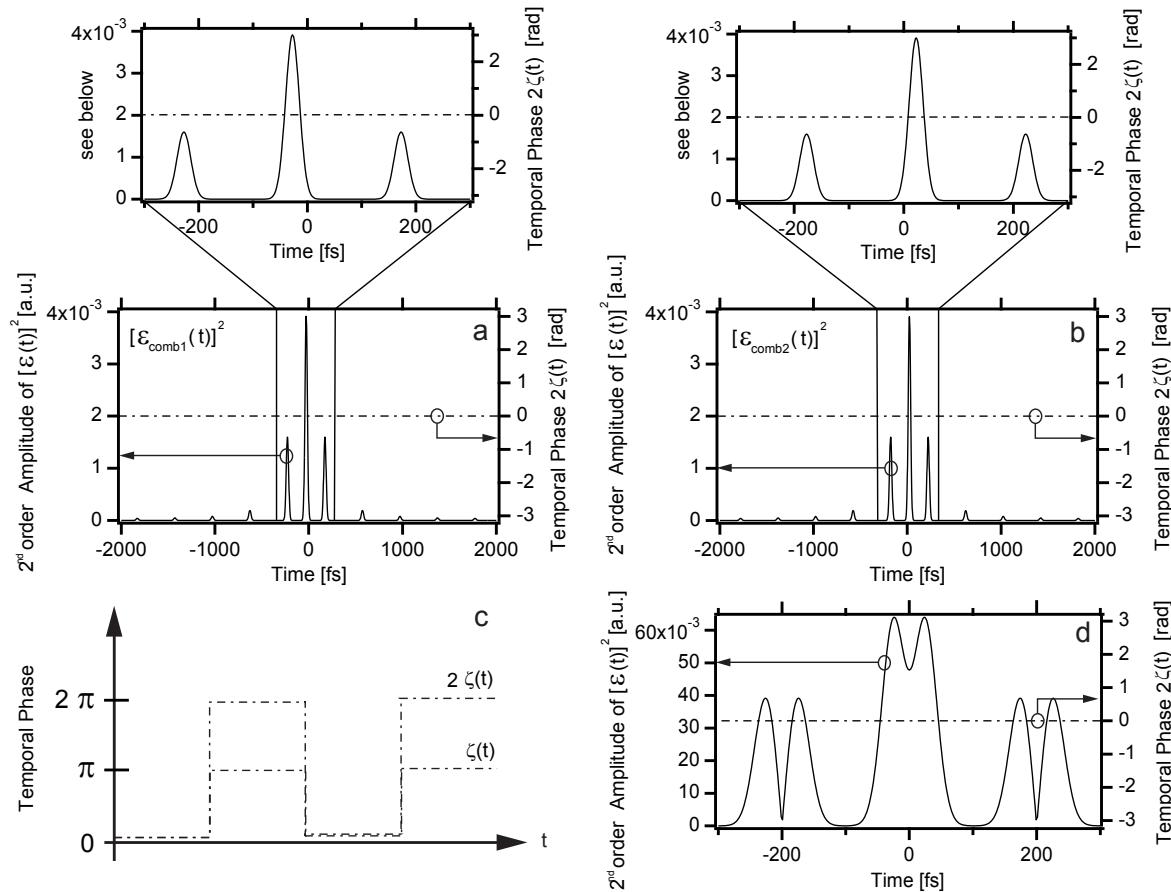


Abbildung 4.7: Amplitude des Zeitlichen Feldverlaufs $[\mathcal{E}_{\text{comb1}}(t)]^2$, $[\mathcal{E}_{\text{comb2}}(t)]^2$ und Phase 2 $\zeta_{\text{comb1}}(t)$, $2\zeta_{\text{comb2}}(t)$ zweiter Ordnung des durch den ersten (a) bzw. zweiten Kamm (b) erzeugten Pulszuges. Der idealisierte Verlauf der zeitlichen Phase des Feldes erster- $\zeta(t)$ und zweiter Ordnung $2\zeta(t)$ ist qualitativ in (c) dargestellt. Die Nichtlinearität des Prozesses führt neben den Auswirkungen auf die Feldeinhüllende zu einem Faktor von 2 in der zeitlichen Phase. Der Phasenunterschied zwischen Haupt- bzw. Nebenpulsen und somit auch der Pulszüge relativ zueinander wird dadurch aufgehoben, wodurch es für die Hauptpulse sowie für sämtliche Nebenpulse zur konstruktiven Interferenz im zeitlichen Feld der zweiten Ordnung kommt (d).

Bedingt durch die Nichtlinearität des Prozesses sind die zeitlichen Phasenlagen beider Hauptpulse (Abbildung 4.7 a, b), als auch diejenigen der Nebenpulse relativ zueinander gleich (Null). Rechnerisch ist diese Erkenntnis leicht nachvollziehbar:

$$\mathcal{E}(t) \cdot e^{i\zeta(t)} \xrightarrow{\text{2nd Order Process}} \left[\mathcal{E}(t) \cdot e^{i\zeta(t)} \right]^2 = \mathcal{E}^2(t) \cdot e^{i2\zeta(t)} \quad (4.20)$$

Ein Prozess zweiter Ordnung hat einen Faktor von 2 in der zeitlichen Phase zur Folge, so wird aus einem Phasensprung um π im zeitlichen Feld erster Ordnung, ein Sprung um 2π im zeitlichen Feld zweiter Ordnung. Da dieser äquivalent zu Null ist, wird die gesamte zeitliche Phase beider Pulssüge ebenfalls Null (Abbildung 4.7 c). Auf diese Weise kann jeder Nebenpuls des ersten Pulssuges mit jedem Nebenpuls des zweiten Pulssuges konstruktiv interferieren (d). Die Messgröße ist wie bereits erwähnt die PSD, d.h proportional zum Amplitudenquadrat der Feldverläufe in Abbildung (4.7). Im zeitlich integrierten Signal (zweiter Ordnung) kommt es im Ergebnis zu einer Signaländerung die vom Pulsabstand abhängig ist. Mit zunehmender Nichtlinearität des nachgeschalteten Prozesses nähern sich die Eigenschaften des via „Phasen-Kamm“ erzeugten Doppelpulses denen des „klassischen“ Doppelpulses an, sofern die Anzahl der beteiligten Photonen geradzahlig ist. Dennoch setzen die Eigenschaften derartiger Pulssequenzen der Anwendbarkeit Grenzen. Bei dem Studium von nicht rein-optischen Wechselwirkungen, d.h. Experimenten im Rahmen der *Kohärenten Kontrolle* muß gewährleistet sein, dass die Nebenpulse nicht bereits Dynamik in dem zu untersuchenden System induzieren. Ist die Dephasierungszeit, d.h. die Dauer für die eine induzierte Polarisation persistiert, kürzer als der zeitliche Abstand zu den Nebenpulsen, so kann von einem geringen Einfluss ausgegangen werden. Im Spektralbereich argumentiert bedeutet dies, dass sich ein Fehlen von schmalen Frequenzintervallen der Breite⁴ $\delta\omega$ nur dann bemerkbar macht, sofern die Linienbreite des Systems kleiner oder gleich groß $\delta\omega$ ist.

⁴Im Experiment ist das Frequenzintervall identisch mit einem Spektralbereich von 1.1 nm, die pro Pixel abgedeckt werden. Die geringste Linienbreite der zu untersuchenden Systeme beträgt 8 nm.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

4.2.1 Integrierte nichtlineare Signale

In Abschnitt (3.7) wurde herausgearbeitet, dass die Wechselwirkung von geformten Laserfeldern mit einem System in einem (Zweiphotonen) Kontrollexperiment im Rahmen der Störungstheorie in zwei Anteile zerlegbar ist. Der eine Anteil beschreibt die Eigenschaften des individuellen Systems in der Form eines nichtlinearen bzw. des Zweiphotonenanregungsspektrums $g^{(2)}(\omega)$, der Zweite ist proportional zum phasenmodulierten elektrischen Feld des Laserpulses der zweiten Ordnung bzw. dessen Intensität. Der nichtlineare optische Anteil der Wechselwirkung in den späteren Experimenten⁵ wird durch Gleichung (3.43) mit $g^{(2)}(\omega)=\text{konst.}$ beschrieben, d.h. ist equivalent zu Gleichung (4.21). Dies kann entweder durch einen breitbandig absorbierenden Farbstoff oder direkt durch die Erzeugung der zweiten Harmonischen der geformten Laserpulse mittels eines (dünnen) β -BBO-Kristalls experimentell umgesetzt werden. Der Vorteil bei der Verwendung eines derartigen Kristalls gegenüber dem Einsatz des Farbstoffes, liegt in der Frequenzkonversion aller Spektralkomponenten des fundamentalen Laserspektrums, was ein (phasensensitives) Spektrum der zweiten Ordnung zur Folge hat. In (Zweiphotonen) Kontrollexperimenten in kondensierter Phase stehen darüberhinaus und im Gegensatz zu Gasphasenexperimenten nur Signale ohne Zustandsauflösung [108], zur Verfügung. Aus diesem Grund ist ein genaues Studium von spektral integrierten, d.h. nicht zustandsauflösten Signalen für die Vorbereitung der späteren Experimente hilfreich. Auf diese Weise ist es leichter möglich, zwischen systemspezifischen Eigenschaften und nichtlinearen nichtresonanten Prozessen zu unterscheiden, dazu wird zunächst die Abhängigkeit der Zwei-Photonen-Fluoreszenz

$$S^{(2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{S}_{mod}(\omega - 2\omega_0)|^2 d\omega \quad (4.21)$$

des Farbstoffes Rhodamin⁶ 6G von der spektralen Phase der geformten Laserpulse untersucht (Kapitel 1) und mit Simulationen verglichen (Abbildung 4.8). Zu diesem Zweck wurde das Integral (Gleichung 4.21) numerisch aus den experimentell erhaltenen und intensitätskorrigierten Laserspektrum berechnet. Diese Simulationen wurden für die angegebenen Phasenfunktionen mit einer Auflösung von je 201x201 Punkten durchgeführt, die experimentellen Landschaften verfügen über eine Auflösung von 41x41 Messpunkten. Alle Landschaften wurden auf das Signal zweiter Ordnung des bandbreitebegrenzten Pulses normiert. Der spektrale Integrationsbereich für die Messungen an Rhodamin 6G betrug 500-650 nm.

⁵die auf der direkten Zweiphotonenanregung ohne eine intermediate Resonanz beruhen.

⁶An Stelle des Farbstoffes kann auch ein SHG-Kristall in Kombination mit einem integrierenden linearen Detektor verwendet werden.

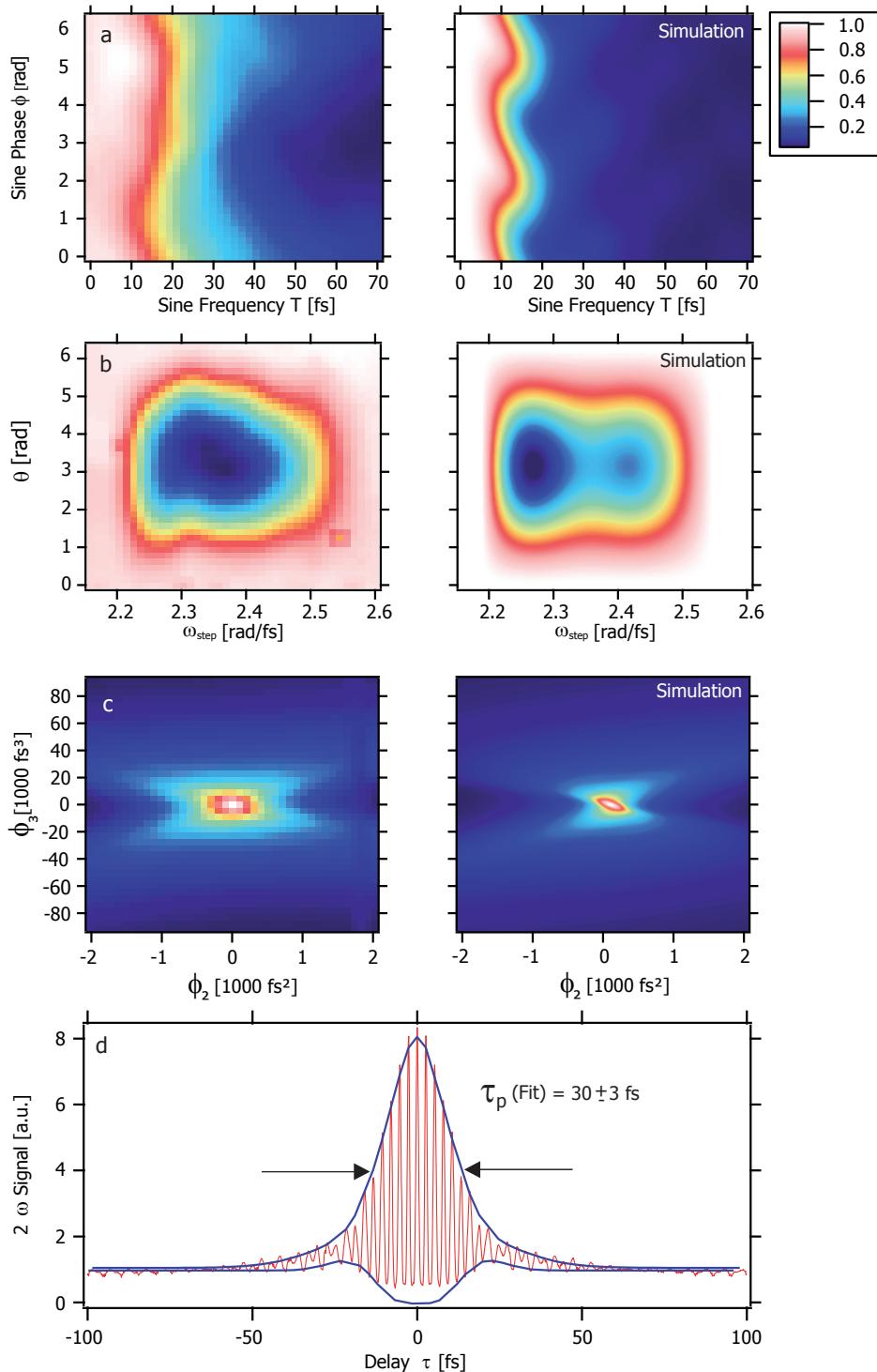


Abbildung 4.8: Spektral integrierte Zweiphotonenfluoreszenz $S^{(2)}$ von Rhodamin 6G für sinusförmige Phasenmodulation mit $A=1$ (a), θ -Sprung-Phasenmodulation mit $\theta = \pi$ (b) und GDD-TOD Phasenmodulation (c) sowie die zugehörigen Simulationen (rechts). Experimentelle Autokorrelation zweiter Ordnung mittels „Phasenkamm“ (d). Die Zentralfrequenz für die Phasenfunktionen (a-c) beträgt $\omega_0 = 2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$.

Im Fall der sinusförmigen Phasenmodulationsfunktion (Gleichung 4.19) wurde die Zweiphotonen-Fluoreszenz bei konstanter Amplitude und als Funktion von Phase ϕ und Frequenz T aufgetragen. Die so entstandene Kontrolllandschaft weist bei kleiner Frequenz, über den gesamten Bereich

der variierten Phase das maximale Signal auf. Mit zunehmender Frequenz verringert sich das anfangs noch sinusförmig modulierte Signal, für Frequenzen $T > 50$ fs ist keine signifikante Abhängigkeit von der Sinus-Phase mehr feststellbar. Das Verhalten wird auch von der Simulation (rechts) wiedergegeben, jedoch zeigt sich bei $\phi = 4$ rad eine ausgeprägtere Modulation als in den experimentellen Daten. Diese ist wiederum auf eine geringfügige spektrale Restphase, die nicht vollständig kompensiert werden konnte, zurückzuführen.

In Abbildung (4.8, b) ist der Signalverlauf für die θ -Sprung Phasenmodulationsfunktion (Gleichung 4.1) dargestellt. Das Signal nimmt für Sprung-Frequenzen ω_{step} , die in der Nähe der Zentralfrequenz $\omega_0 = 2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ liegen, ab. Das maximale Signal findet sich für $2.5 \frac{\text{rad}}{\text{fs}} < \omega_{\text{step}} < 2.2 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ der Phasensprung liegt in diesem Fall in den Flanken bzw. ausserhalb des Spektrums. Für eine Modulationstiefe θ die ein Vielfaches von 2π darstellt liegt ebenfalls das maximale Signal vor, da der Puls in diesem Fall unmoduliert ist. Die Simulation zeigt geringfügige Abweichungen von den experimentellen Daten. Im Experiment liegt das Signalminimum im Bereich der Zentralfrequenz, in der Simulation zeigen sich zwei Minima unterhalb bzw. oberhalb der Zentralfrequenz, Letzteres ist weniger stark ausgeprägt.

In Abbildung (4.8, c) ist das Signal für die GDD-TOD Phasenmodulationsfunktion (Gleichung 4.2) und die Simulation (rechts) dargestellt. Charakteristisch für diese Phasenmodulationsfunktion ist die „schmetterlingsförmige“ Gestalt der Kontrollschaft, in deren Mittelpunkt ($\phi_2 = 0 \text{ fs}^2$, $\phi_3 = 0 \text{ fs}^3$) der bandbreitebegrenzte Puls und somit maximales Signal vorliegt.

In Abbildung (4.8, d) ist eine via „Phasenkamm“ realisierte Autokorrelation der zweiten Ordnung, sowie die analytisch angepasste Einhüllende (Gleichung 3.34) dargestellt. Für die gesamte Messung wurden 2000 Messpunkte aufgenommen. Aus der Kurvenanpassung wurde die Pulsdauer (nach Restphasenkompensation) zu $\tau_p = 30 \pm 3$ fs und der spektrale Chirp zu 50 fs^2 bestimmt. Wie bereits auf Grundlage der Simulation (4.3 a) zu erwarten fällt auf, dass die Amplitude der destruktiven Interferenzen nicht bis auf Null zurückgeht. Ansonsten unterscheidet sich die Autokorrelation nicht von der Interferometer-basierten Variante. Erreicht der Puls zu Puls Abstand Werte um 100 fs, ist eine geringfügige Modulation des Hintergrundsignals die durch Nebenpulse verursacht wird, feststellbar.

4.2.2 PSD der zweiten Ordnung von geformten Pulsen

Die PSD (der Spektren) zweiter Ordnung $\tilde{I}_{\text{mod}}(\omega - 2\omega_0)$ von geformten Laserpulsen nach Gleichung (3.43) kann experimentell direkt ermittelt werden. Dazu wurden mittels eines β -BBO-Kristalls in Kombination mit einem Filter (BG39) zur Streulichtreduktion die zweite Harmonische der Fundamentalen erzeugt und mit dem Spektrometer detektiert. Der zu diesem Zweck eingesetzte Aufbau entsprach im Wesentlichen dem aus Abbildung (1.5), welcher für die Experimente an Halbleiter NCs eingesetzt wurde. Experimentelle Details sind aus Kapitel (1) zu entnehmen. Aus Abbildung (4.9 a) geht hervor, dass bei einem konstanten TOD ($15\ 000 \text{ fs}^2$) durch Variation der GDD eine Zweiphotonen-Quelle realisierbar ist, die nahezu über die gesamte Bandbreite des Spektrums abgestimmt werden kann. Dies stimmt mit der Simulation (rechts) überein. Der einzige Unterschied zwischen Experiment und Simulation liegt in der „Breite“ der spektralen Spitze, die in den Simulationen geringer als im Experiment ausfällt. In Abbildung (4.9 b) wurde die Messung für die sinusförmige Phasenmodulation wiederholt. Die Amplitude $A = 1 \text{ rad}$ und Phase $\phi = 0 \text{ rad}$ war konstant, während die Frequenz T variiert wurde. Bei geringer Frequenz entspricht die spektrale Breite des Spektrums zweiter Ordnung der, des bandbreitebegrenzten Pulses. Mit zunehmender Frequenz entstehen Interferenzen, die sich über das gesamte Spektrum zweiter Ordnung erstrecken. Vergleicht man die experimentellen Daten mit

der Simulation, fällt auch hier auf, dass die Bandbreite bei $T = 0$ geringfügig größer ist, als im Experiment.

Die Spektren zweiter Ordnung sind für die Phasen- bzw. θ -Sprungfunktion in Abbildung (4.9 c) dargestellt. Wie schon zuvor im Rahmen der spektral integrierten Signale diskutiert, liegt für Sprungfrequenzen $2.5 \frac{\text{rad}}{\text{fs}} < \omega_{\text{step}} < 2.2 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ der bandbreitebegrenzte Puls und somit das unmodulierte Spektrum zweiter Ordnung vor. Dieses ist ebenfalls geringfügig breiter als im Experiment, zeigt aber darüberhinaus keine weiteren Abweichungen.

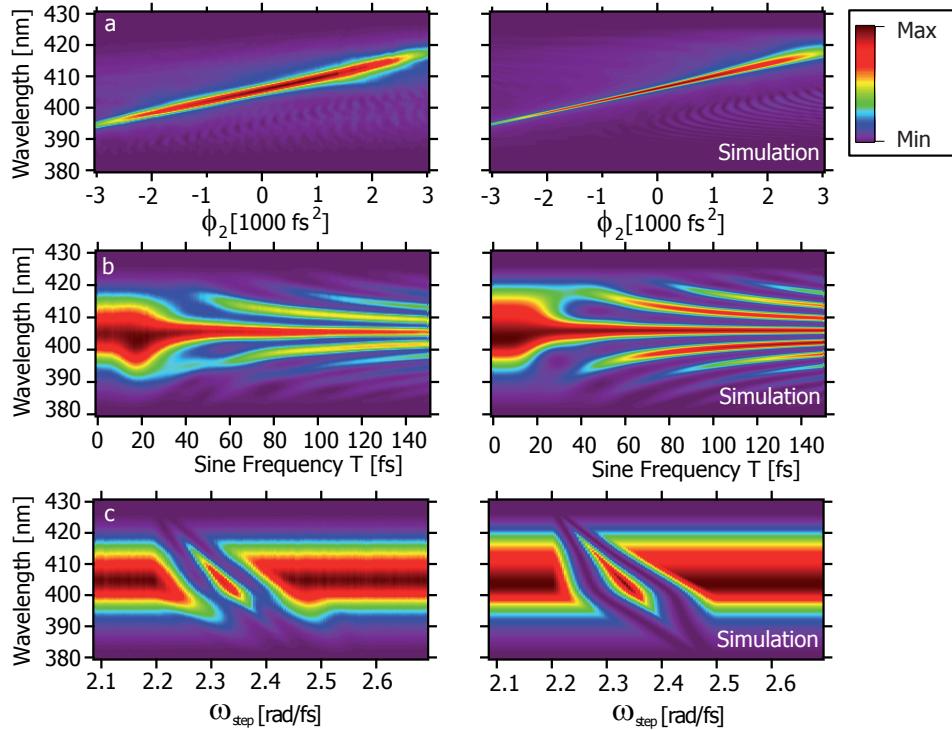


Abbildung 4.9: Spektren zweiter Ordnung $|\tilde{S}_{\text{mod}}(\omega - 2\omega_0)|^2$ als Funktion jeweils eines Phasenparameters. Variation von ϕ_2 bei $\phi_3 = 15000 \text{ fs}^3$ (a), sinusförmige Phasenmodulation mit $A = 1 \text{ rad}$, $\phi = 0 \text{ rad}$ bei Variation der Frequenz T (b), θ -Sprung-Phasenmodulation mit $\theta = \pi$ bei Variation der Sprungfrequenz ω_{step} (c) und den entsprechenden Simulationen (rechts). Die Zentralfrequenz für die Phasenfunktionen (a-c) beträgt $\omega_0 = 2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$. Die Rohdaten wurden in ähnlicher Weise bereits in [16] präsentiert.

4.3 Spektral- und zeitaufgelöste nichtlineare Signale zweiter Ordnung

Als letzte Charakterisierungsmaßnahme werden die Spektrogramme (FROG-Spuren) $S_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$ von phasengeformten Laserpulsen aufgenommen, wozu ein SHG-FROG der Firma *FEMTOS* verwendet wurde. Das Gerät befand sich zu diesem Zweck am Ort der Linse L1 aus Abbildung (1.5), wobei diese zuvor entfernt wurde. Eine Schema des SHG-FROG ist in Abbildung (3.2) dargestellt. Die Spektrogramme der θ -Sprung Phasenmodulation mit den zugehörigen Simulationen (rechts) finden sich in Abbildung (4.10). Diese zeigen für drei ausgewählte Sprungfrequenzen ($\omega_{\text{step}} = 2.25, 2.37, 2.4 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$) die erwartete „Doppelhalbpußstruktur“ entlang

der Zeitachse. Die Frequenzanteile dieser Struktur hängen von der Position des Phasensprungs ab, worauf die anregungsselektive Wirkung in einem Prozess der zweiten Ordnung beruht.

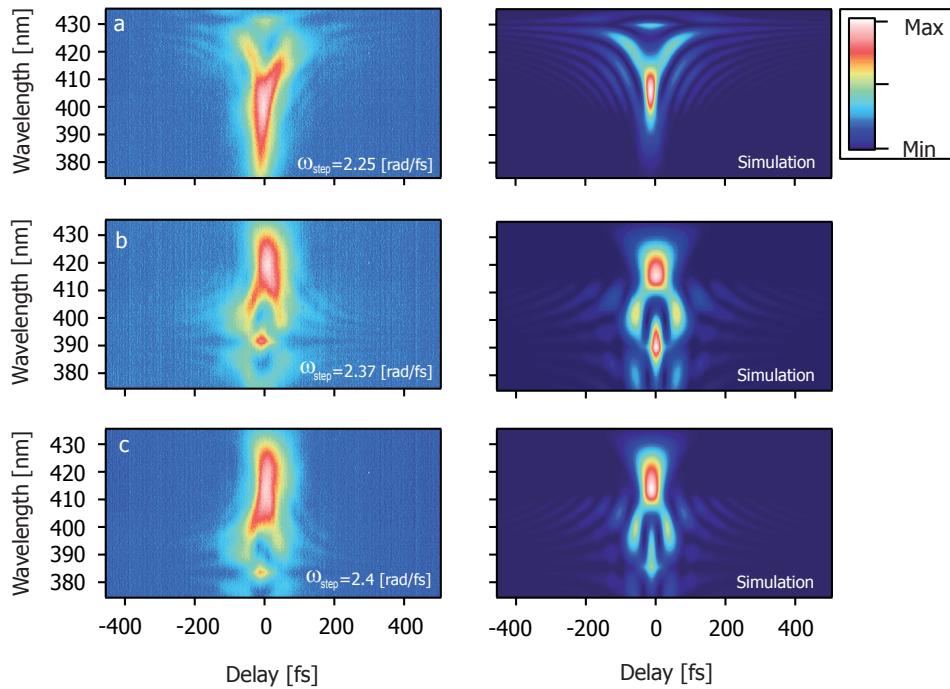


Abbildung 4.10: Spektrogramme bzw. FROG-Spuren $S_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$ der θ -Sprung-Phasenmodulation mit $\theta = \pi$ für drei Sprungfrequenzen ω_{step} (a-c) sowie den zugehörigen Simulationen (rechts). Die Zentralfrequenz beträgt $\omega_0 = 2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$.

Die sinusförmige Phasenmodulation erzeugt eine gut erkennbare Multipulssequenz im Zeitbereich (Abbildung 4.11 a, b). Im Spektralbereich kommt es zu ausgeprägten Interferenzen, die gegenüber den Simulationen (rechts) verbreitert erscheinen. Der über die Frequenz T eingestellte Subpulsabstand von 100 bzw. 150 fs kann anhand der Spektrogramme bestätigt werden.

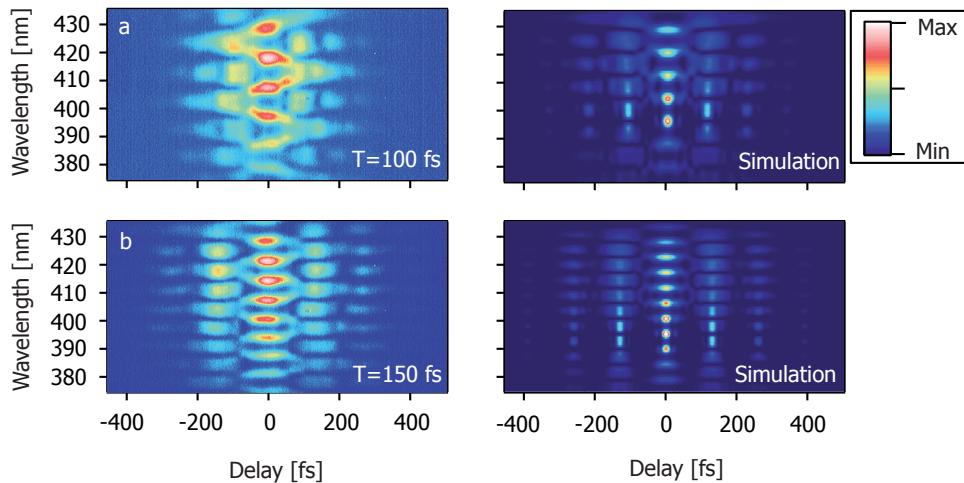


Abbildung 4.11: Spektrogramme bzw. FROG-Spuren $S_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$ der sinusförmigen Phasenmodulation mit $A = 1 \text{ rad}$, $\phi = 0 \text{ rad}$ für zwei Frequenzen T (a, b) sowie den zugehörigen Simulationen (rechts). Die Zentralfrequenz beträgt $\omega_0 = 2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$.

Abbildung (4.12 a, b) zeigt die simulierten Spektrogramme zweier „echter“ Doppelpulse mit einem Pulsabstand von 100 bzw. 150 fs. Die Spektrogramme weisen eine gewisse Ähnlichkeit zu denen der sinusförmigen Phasenmodulation auf. Im Spektralbereich sind Interferenzen und im Zeitbereich ist beidseitig um $t = 0$ jeweils ein Nebenpuls erkennbar. In (Abbildung 4.12 c, d) sind die simulierten Spektrogramme via „Phasenkamm“ erzeugter Doppelpulse mit gleichem Pulsabstand dargestellt. Zusätzlich zu den deutlich erkennbaren und auch in (a, b) vorhandenen spektralen Interferenzen, erscheinen die einzelnen Maxima in sich „gestreift“. In der Simulation (Abbildung 4.12 d) sind im Zeitbereich bei $t > 400$ fs weitere Nebenpulse sichtbar. Die in (Abbildung 4.12 e, f) präsentierten Spektrogramme wurden im Experiment mittels des spektralen „Phasenkamms“ erzeugt. Qualitativ ähneln diese den Simulationen, der „gestreifte“ Charakter erscheint im Experiment ausgeprägter als in den Simulationen.

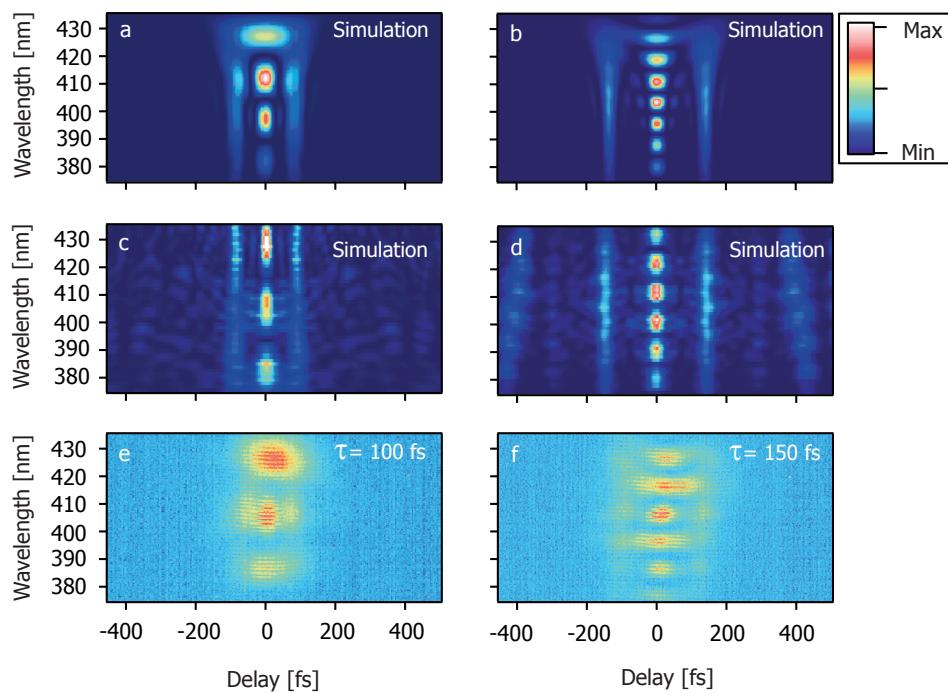


Abbildung 4.12: Simulierte Spektrogramme $S_{\text{FROG}}(\omega, \tau)$ von „echten“ Doppelpulsen mit den Pulsabständen τ von 100 fs (a) und 150 fs (b) sowie via „Phasenkamm“ erzeugten Doppelpulsen (c, d). Die experimentellen Spektrogramme von via „Phasenkamm“ erzeugten Doppelpulsen sind in (e, f) dargestellt.

Fazit

Die Simulationen der spektral integrierten Signale weichen geringfügig von den experimentellen Ergebnissen ab. Die aus dem fundamentalen Laserspektrum berechnete Pulsdauer beträgt 27 fs und ist somit etwas kürzer als die nach der Restphasenkompenstation bestimmte Pulsdauer von $\tau_p = 30 \pm 3$ fs². Die Unterschiede liegen im Bereich der experimentellen Fehlergrenzen, es sind aber auch Fälle aufgetreten, in denen die Dauer der komprimierten Pulse ≈ 35 fs nicht unterschritten hat. Da die spektrale Breite des Laserspektrums Pulsdauern ≤ 30 fs unterstützt, ist die wahrscheinlichste Ursache eine geringfügige Restphase, die nicht immer vollständig kompensiert werden konnte. Diese Pulsdauerzunahme entspricht einer quadratischen Phase von ≈ 50 fs² und somit der Dispersion die bei Durchgang des Pulses durch ≈ 0.5 mm BK7 [17] zu erwarten ist. Die Spektren zweiter Ordnung (Abbildung 4.9) weisen in den Simulationen eine geringfügig

größere Fußbreite, sonst nahezu keine Abweichung vom Experiment auf. Umgekehrt verfügen die simulierten Spektrogramme aller Phasenfunktionen über „schärfere“ Strukturen im Zeitbereich, als die experimentell gewonnenen. Insgesamt stimmen die „rein optischen“ Auswirkungen der spektralen Phasenmodulation auf nichtlineare Prozesse gut mit den theoretischen Vorhersagen überein. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die apparativen Voraussetzungen für qualitativ hochwertige Kontrollexperimente mit geringstmöglichen Abweichungen gegeben sind.

Kapitel 5

Kohärente Kontrolle von nicht resonanten Zweiphotonenübergängen in Halbleiter Nanokristallen

5.1 Stand der Forschung

Die Beobachtung von lichtinduzierter Dynamik in Molekülen bzw. von schnellen Anregungsprozessen in Atomen wurde im Zeitbereich erst mit der Verfügbarkeit von Ultrakurzpuls-Laserquellen ermöglicht [3, 109]. Darüber hinaus haben sich auf der Grundlage dieser eine Vielzahl von verschiedenen Szenarien der *Kohärenten Kontrolle* die in unterschiedlichen Intensitätsbereichen operativ sind, entwickelt. Diesbezüglich unterscheidet man das (perturbative) Schwach-, das Intermediate- und das Starkfeldregime [110–112]. In einem perturbativen Schwach-Feld-Mechanismus ermöglichen quantenmechanische Interferenzen den Kontrollprozess. Werden beispielsweise zwei zeitlich verzögerte Pulse eingesetzt, so erzeugt ersterer eine Amplitude im angeregten Zustand. Während einer freien Entwicklung des Systemzustandes innerhalb eines Zeitintervalls wird ein Phasenfaktor akkumuliert. Wenn darauffolgend der zweite Puls mit dem auf diese Weise präparierten System wechselwirkt, kommt es zur Interferenz von Beiträgen, die durch beide Pulse hervorgerufen wurden [113]. Dasselbe Prinzip liegt der Kontrolle zu Grunde, die via Pulsformung ausgeübt werden kann. Mit dem Unterschied, dass an die Stelle von zwei zeitlich getrennten Pulsen mitunter komplexe Pulszüge treten (vgl. Kapitel 4), die eine Kontrolle des Anregungsprozesses auf mikroskopischer Ebene ermöglichen. Die Funktionalität dieses Ansatzes wurde zunächst bei isolierten Atomen (in der Gasphase), aber auch für mesoskopische Systeme mit einer breiteren Anwendungsperspektive wie z.B. an organischen Farbstoffen (in der flüssigen Phase) nachgewiesen [8–11]. So wurden in diesem Zusammenhang die Eigenschaften von fs-Laserpulsen genutzt, um spektroskopische Untersuchungen an großen Biomolekülen [114–116] und an PbS NCs [117] zu ermöglichen.

Durch das umfangreiche Anwendungspotential in Dioden, Lasern und Solarzellen erfahren Halbleiter NCs in zunehmenden Maße Aufmerksamkeit in Wissenschaft und Technik. Dies verdanken sie ihren außergewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften (Kapitel 2), die sonst nur bei mikroskopischen Quantensystemen (Atomen, kleinen Molekülen) aufzufinden sind. Der Gedanke NCs im Forschungsfeld der *Kohärenten Kontrolle* als Modellsystem einzusetzen, ist nicht gänzlich neu. Es wurden bereits kohärente Phänomene, wie das Auftreten von Rabioszillationen beobachtet [118, 119] und Kontrollszenarien wie RAP (*rapid adiabatic passage*) experi-

mentell umgesetzt [120]. Damit dies möglich ist, müssen die Proben stark gekühlt werden (≈ 4 K) um Dekohärenz-Phänomene zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Oberhalb von Temperaturen im Bereich um einige Kelvin kommt es in Abhängigkeit des verwendeten Halbleitermaterials zum raschen Verlust optisch induzierter Kohärenz. Auch wurden für diese Experimente Nanokristalle bzw. Quantenpunkte verwendet die aus III-V Halbleitern epitaktisch gewachsen wurden und nicht im VIS-Bereich emittieren, wodurch das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten eingeschränkt ist.

Die Entwicklung eines Kontrollszenarios, das bei Raumtemperatur operativ und auf kolloidale NCs mit Emissionen im sichtbaren Spektralbereich anwendbar ist, besitzt nicht nur technischen Nutzen, sondern ist für biologische, respektive Anwendungen in den Life-Sciences zwingend erforderlich. Eine Sparte innerhalb dieser ist z.B. die Fluoreszenzmikroskopie an immunzytochemisch gefärbten Zellen. Halbleiter NCs haben sich in diesem Zusammenhang bereits einen festen Platz in den Sortimenten der Fluorophor-Hersteller (z.B. *Invitrogen*) erobert, da sie wegen ihrer außerordentlichen Photostabilität besonders in der Zweiphotonenmikroskopie geschätzt werden. Durch den großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt wird die funktionelle Zweiphotonenmikroskopie *in vivo*, d.h. am lebendigen Organismus ermöglicht [121]. Da für diese üblicherweise breitbandige fs-Laserquellen wie Ti:Saphir Oszillatoren eingesetzt werden, ist die Kontrasterzeugung durch Manipulation der spektralen Phase der Laserpulse ein vielversprechendes Anwendungsfeld der *Kohärenten Kontrolle*. Das Kontroll Szenario muß in diesem Fall robust gegenüber typischen Variationen der NC-Übergangsenergie sein, wie sie durch die Größenverteilung des Ensembles verursacht werden.

In diesem Kapitel wird das innerhalb der Atom- und Molekülphysik etablierte Kontrollprinzip der spektralen Interferenz (zweiter Ordnung) auf CdS und CdSe NCs angewendet. Neben dem praktischen Nutzen der Realisierung im Experiment wird geklärt, ob und in welchem Ausmaß sich die Resultate im Rahmen eines störungstheoretischen Ansatzes (Kapitel 3.7) beschreiben lassen. Diese Fragestellung erhält zusätzliches Gewicht, da bei hohen Anregungsintensitäten in NCs Prozesse beobachtet worden sind, die bei Atomen und Molekülen keine Rolle spielen, z.B. die Erzeugung von mehr als einem Elektron-Lochpaar pro NC [122]. Dadurch stellt sich die Frage, inwiefern die perturbative Modellierung der Anregungsprozesse geeignet ist, die experimentellen Resultate zu erklären.

5.2 Anregungsschema

Bei der Anregung mit breitbandigen Laserpulsen können Multiphotonenprozesse via spektraler Interferenz höherer Ordnung (Kapitel 3.7) kontrolliert werden. Da durch Pulsformungstechniken die Phase der Spektralkomponenten eines Laserpulses gezielt beeinflusst werden kann, ist es möglich die Interferenz zwischen verschiedenen Anregungspfaden innerhalb des Systems für dessen Kontrolle nutzbar zu machen. Es ist von Vorteil, den Einfluss der Pulsformung auf den Kontrollprozess in Systemen mit großer Linienbreite (gemessen an der Breite des Laserspektrums) im Spektralbereich zu beschreiben, zumal dadurch ein instruktives Gesamtbild des Kontrollszenarios entsteht (Abbildung 5.1).

Ausgegangen wird zunächst von der langsam veränderlichen zeitlichen Einhüllenden $\mathcal{E}(t)$ eines ultrakurzen Laserpulses, die über Fourier-Transformation in Bezug zu dessen Spektrum $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$ steht. Für das schnell oszillierende Feld gilt $E(t) = \mathcal{E}(t) e^{i\omega_0 t}$ und das zugehörige Spektrum ist gegeben durch $\tilde{\mathcal{E}}(\omega - \omega_0)$. Durch Einbeziehung der spektralen Phasenmodulationsfunktion $\varphi(\omega)$ wird das modulierte Spektrum $\tilde{\mathcal{E}}_{mod}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}(\omega) e^{-i\varphi(\omega)}$ erhalten. Wie bereits im Zusammen-

hang mit nichtlinearen Prozessen ausgeführt (Kapitel 4) ist das Spektrum der zweiten Ordnung $\tilde{S}_{mod}(\omega)$ des phasenmodulierten Pulses durch ein Faltungsintegral (Gleichung 4.9) zugänglich.

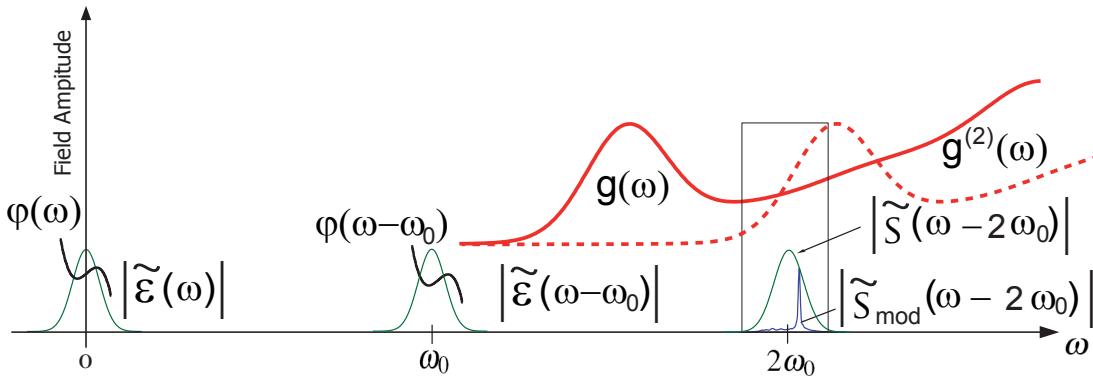


Abbildung 5.1: Frequenzdomänenbeschreibung der *Kohärenten Kontrolle* von CdS Nanokristallen. Einphotonen $g(\omega)$ und Zweiphotonen $g^{(2)}(\omega)$ Anregungsspektren im Vergleich. Der Realteil des elektrischen Feldes $E(t)$, das mit der Trägerfrequenz ω_0 oszilliert, steht in Bezug zum Laser- spektrum $\tilde{E}(\omega - \omega_0)$. Das Spektrum zweiter Ordnung $\tilde{S}(\omega - 2\omega_0)$ weist einen Beitrag der um $2\omega_0$ zentriert ist, auf. Wird eine spektrale Phase $\varphi(\omega - \omega_0)$ auf das fundamentale Feld $\tilde{E}(\omega - \omega_0)$ angewendet, so resultiert ein Spektrum zweiter Ordnung $\tilde{S}_{mod}(\omega - 2\omega_0)$, das sowohl in der Amplitude als auch in der Phase moduliert ist. Auf diese Weise werden Zweiphotonenübergänge kontrollierbar.

Durch die Verschiebung dieses Spektrums um $2\omega_0$, wird das Spektrum zweiter Ordnung $\tilde{S}_{mod}(\omega - 2\omega_0)$ erhalten, welches relevant für die Kontrolle von Zweiphotonenübergängen ist (Abbildung 5.1). Durch die alleinige Modulation der spektralen Phase des Spektrums erster Ordnung (Laserspektrum) $\tilde{E}(\omega - \omega_0)$ wird sowohl die Amplitude als auch die Phase des Spektrums der zweiten Ordnung moduliert. Auf diese Weise konzentriert sich die spektrale Energie des Feldes auf den gewünschten Übergang [123]. Als spektrale Modulationsfunktionen werden der Phasensprung bzw. die GDD-TOD Phasenmodulation eingesetzt. Die als Folge der Zweiphotonenabsorption auftretende Photolumineszenz $S^{(2)}$ ist proportional zum Überlapp des Zweiphotonenanregungsspektrums $g^{(2)}(\omega)$ der NCs und der *power spectral density* (PSD) $\tilde{I}_{mod}(\omega - 2\omega_0) = |\tilde{S}_{mod}(\omega - 2\omega_0)|^2$ (s.a. Kapitel 3.7). Da die linearen (einphotonischen) Spektren der NCs (Abbildung 2.2) keine Aussage über mögliche Zweiphotonen Übergänge erlauben, wird auf Literaturdaten zurückgegriffen, die mittels einer durchstimmbaren Laserquelle für die Zweiphotonenanregung gewonnen wurden (Abbildung 2.3). Diese werden im Folgenden den Simulationen zu Grunde gelegt. Da sich die Zweiphotonenanregungsspektren von CdSe und CdS NCs im Spektralbereich um $2\omega_0$ unterscheiden, wird im Rahmen eines perturbativen Mechanismus die Anregungsselektivität durch die Maßschneiderung des Spektrums zweiter Ordnung ermöglicht, obwohl nach wie vor im Spektrum erster Ordnung alle Spektralkomponenten vertreten sind. Um die Selektivität in der Anregung beider NC Spezies quantifizieren zu können, wird der Kontrast

$$C = \frac{S^{(2)}(\omega)_{CdSe} - S^{(2)}(\omega)_{CdS}}{S^{(2)}(\omega)_{CdSe} + S^{(2)}(\omega)_{CdS}} \quad (5.1)$$

eingeführt. Dabei sind $S^{(2)}(\omega)_{CdSe}$ und $S^{(2)}(\omega)_{CdS}$ die Photolumineszenz-Signale von CdSe und CdS NCs, in Abhängigkeit der spektralen Phasenmodulation¹. Die molaren Konzentrationen von NCs in der Probenlösung (s.a. Kapitel 2) wurden für die Experimente so gewählt, dass die Photolumineszenz-Signale in etwa den selben Betrag aufweisen. Daraus folgt, dass der Kontrast für den bandbreitebegrenzten Puls gleich Null ist.

¹Die Abhängigkeit von den Modulationsparametern wird hier nicht explizit angeschrieben.

5.3 Das Experiment

Für das Experiment wurde die in Kapitel (1) beschriebene Versuchsanordnung für die experimentelle Zweiphotonenanregung von kolloidalen CdSe und CdS Nanokristallen (Abbildung 1.5) verwendet und zunächst die Prozedur zur Restphasenkompenstation bzw. für die Pulsdauerbestimmung durchgeführt (Abschnitt 1.5). Zusätzlich wurde zunächst an dem Farbstoff ein GDD-TOD Scan durchgeführt, das Ergebnis ist in Kapitel (4), Abbildung (4.8 c) dargestellt. Anhand der Symmetrie dieser Landschaft wurde die Zentralfrequenz ω_0 des Laserspektrums zu $2.311 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ (815 nm) ermittelt. Im Anschluß daran wurde die Farbstoff-Küvette entnommen und gegen eine Durchflussküvette ersetzt, durch die eine Lösung von CdSe- und CdS NCs zirkulierte. Die als Folge der Zweiphotonenabsorption auftretenden Photolumineszenz (PL) Signale beider NC-Sorten sind als gut getrennte Peaks im detektierten Spektrum (Kapitel 1) in Abbildung (1.5) erkennbar.

Im Verlauf des Kontrollexperimentes wurden die PL-Spektren als Funktion der Parameter (ω_{step}, θ) für den Phasensprung bzw. (ϕ_2, ϕ_3) für die GDD-TOD Modulation aufgenommen. Nachträglich wurden die Signale $S^{(2)}(\omega)_{CdSe}$ bei (430-470) nm und $S^{(2)}(\omega)_{CdS}$ bei (530-610) nm durch Integration aus den gespeicherten Spektren erhalten und in Form von zweidimensionalen Landschaften dargestellt.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Um die Abhängigkeit des PL-Signals von der spektralen Phase der modulierten Laserpulse zu untersuchen, wird Gleichung (3.43) numerisch gelöst. Das korrigierte Laserspektrum (Abbildung 1.3) ermöglicht die Einbeziehung der realen, durch die experimentellen Begebenheiten beeinflussten Spektralverteilung in die Modellbildung. Da das Zweiphotonenanregungsspektrum $g^{(2)}(\omega)$ der NCs im Bereich der Laserbandbreite geringfügig moduliert ist und sich dessen Informationsgehalt somit auf einen (linearen) Anstieg gegenüber der Frequenz reduziert, werden ebenfalls die Auswirkungen dieser Steigung auf das Signal $S^{(2)}$ zum Gegenstand der Untersuchungen.

5.4.1 Simulationen

In Abbildung (5.2) ist der simulierte Signalverlauf $S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)$ für die Parameter der θ -Sprung Funktion (Phasensprung) gemäß den Gleichungen (3.43) und (4.1) dargestellt. Die Steigung von $0 \frac{1}{\text{eV}}$ (a) entspricht dabei dem Zweiphotonenanregungsspektrum von CdSe und eine Steigung von $1.3 \frac{1}{\text{eV}}$ (c), dem von CdS NCs (vgl. Kapitel 2, Abbildung 2.3). Die Erhöhung der Steigung von $g^{(2)}(\omega)$ führt in den Simulationen zu einem ausgeprägteren Minimum in der Landschaft bei $(\omega_{step}; \theta) = (2.4 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}; 4 \text{ rad})$. In diesem Bereich unterscheiden sich die simulierten Landschaften von CdSe und CdS NCs. Der bandbreitebegrenzte Puls erzeugt das maximale Signal, dies ist normalerweise für Sprungfrequenzen der Fall, die außerhalb des Laserspektrums liegen. Da die Einbeziehung der experimentell bestimmten Restphase zum Auftreten zweier Maxima in jeder Landschaft führt, ist diese auch für die experimentellen Ergebnisse relevant. Das amplitudenmodulierte Spektrum der zweiten Ordnung $\tilde{S}_{mod}(\omega - 2\omega_0)$ für die θ -Sprung Funktion ist bei der Modulationstiefe $\theta = \frac{\pi}{2}$ bzw. $\theta = \pi$ und für zwei ausgewählte Sprungfrequenzen, die durch Punkte in Landschaft (c) hervorgehoben wurden, dargestellt. Wenn die Sprungfrequenz im Randbereich des Laserspektrums lokalisiert ist ($\omega_{step} = 2.5 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$), so ist das resultierende Spektrum

trum zweiter Ordnung verhältnismäßig breit und die Position der beinhalteten „Spitze“ kann nicht besonders effektiv beeinflusst werden. Wenn ω_{step} allerdings identisch mit der Zentraffrequenz des Laserspektrums ist, so hat dies eine weitaus drastischere Modulation des Spektrums zweiter Ordnung zur Folge. Dennoch führt die „dreihöckerige“-Gestalt zu einer geringen spektralen Selektivität.

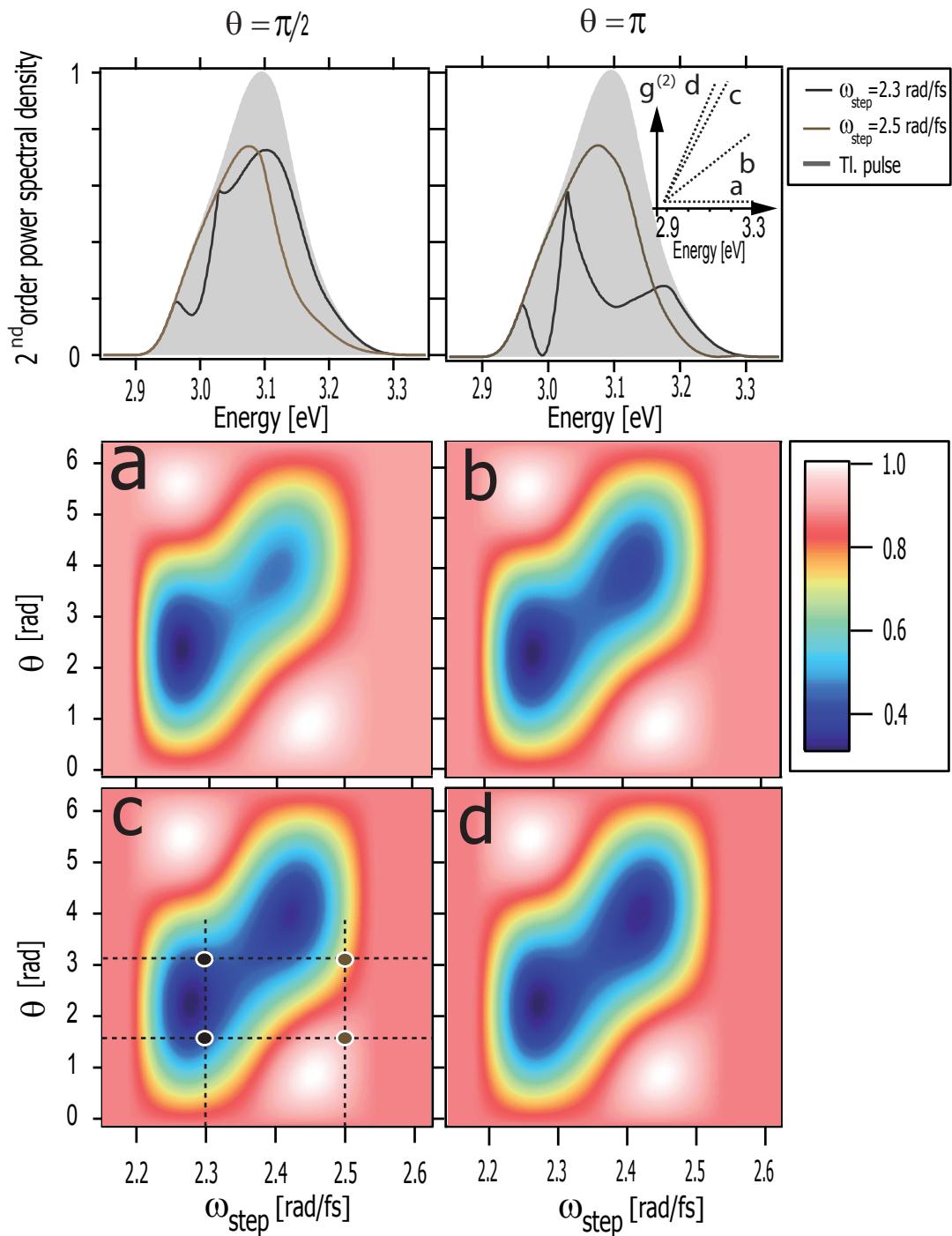


Abbildung 5.2: Obere zwei Graphen: Simulierte Spektren zweiter Ordnung des bandbreite-begrenzten Laserpulses (schattiert) und für ausgewählte Phasenmodulationsparameter, sämtliche Spektren sind auf das maximale Signal normiert. Die gestrichelten Linien (Inset der oben Grafik rechts) stellen die lineare Approximation der Zweiphotonenanregungsspektren $g^{(2)}(\omega)$ mit den Steigungen (a) $0 \frac{1}{\text{eV}}$, (b) $0.6 \frac{1}{\text{eV}}$, (c) $1.3 \frac{1}{\text{eV}}$ and (d) $1.6 \frac{1}{\text{eV}}$ dar. Die darunter abgebildeten Landschaften geben die zugehörigen Simulationen des Signals $S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)$ für die verschiedenen Steigungen a-d wieder. Die integrierten Signale werden als Funktion der Phasensprung-Position ω_{step} und Modulationstiefe θ dargestellt. Ausgewählte Parameterkombinationen welche zu den darüber abgebildeten Spektren zweiter Ordnung führen, sind durch Punkte in der Landschaft (c) angedeutet.

Zusätzlich kann die Position der Spitze nicht frei über die gesamte Bandbreite des Spektrums verändert werden (Abbildung 5.2 obere Graphen). Aus den Simulationen geht hervor, dass trotz einer Einschränkung der spektralen Selektivität der Überlapp mit einem Zweiphotonenanregungsspektrum dessen Steigung $\neq 0$ ist, für die verschiedenen Sprungfrequenzen unterschiedlich ist. Da dieser Sachverhalt für CdS NCs zutrifft, nicht aber für CdSe, unterscheiden sich dennoch die simulierten Landschaften der θ -Sprung Funktion für beide NC-Typen voneinander. Auf der Grundlage dieses Modells beläuft sich der Anregungskontrast zwischen CdSe und CdS NCs auf 0.15 (s.a. Abbildung 5.4 d).

Im Hinblick auf eine Steigerung der spektralen Selektivität wird im Folgenden die zweite spektrale Phasenmodulationsfunktion in die Betrachtung einbezogen. In Abbildung (5.3) wurde dieselbe Art der graphischen Darstellung für den zu erwartenden Signalverlauf $S^{(2)}(\phi_2, \phi_3)$ der als Resultat von GDD-TOD Phasenmodulation auftritt, gewählt. Legt man ein flaches (d.h. Steigung $0 \frac{1}{\text{eV}}$) Zweiphotonenanregungsspektrum zu Grunde, so entsteht eine „schmetterlingsförmige“ Landschaft die marginal geneigt ist (Abbildung 5.3 a). Für ein ideal gaußförmiges Spektrum ist die Zentralfrequenz des Lasers genau definiert, wodurch eine symmetrische Landschaft erhalten wird. Da das experimentelle Spektrum welches ebenfalls den Simulationen zu Grunde liegt, nicht symmetrisch ist, kann die Zentralfrequenz nur näherungsweise bestimmt werden. Dies führt zu der geringfügigen Neigung in der Landschaft. Im Spektrum zweiter Ordnung bewirkt eine geeignete Kombination von GDD und TOD eine scharf-umrissene „Spitze“ mit wohldefinierter spektraler Position $\omega_m = 2 \left(\omega_0 - \frac{\phi_2}{\phi_3} \right)$, die über eine Wahl der Parameter (ϕ_2, ϕ_3) nahezu beliebig und über den gesamten vom fs-Laser bereitgestellten Spektralbereich eingestellt werden kann (s.a. Kapitel 4). Die Erhöhung des GDD Parameters hat ein durchstimmbares und in der Amplitude moduliertes Spektrum zweiter Ordnung zur Folge. Eine Vorzeichenumkehr des TOD-Wertes verursacht einen Positionswechsel der spektralen Spitze vom „roten“ in den „blauen“ Teil des Spektrums bzw. umgekehrt. Die Breite der Spitze vergrößert sich je weiter selbige in die Randbereiche des Spektrums verschoben wird. Insgesamt fällt auf, dass besonders im Vergleich zum Phasensprung der Hintergrund in den Spektren weniger stark ausgeprägt ist. Übergänge die in den intensitätsärmeren Bereich des Spektrums, d.h. die Flanken fallen, können dennoch effektiv addressiert werden. Die gesteigerte spektrale Auflösung manifestiert sich darüberhinaus in dem Kontrastverhältnis der Landschaften, für das ein Wert um 0.4 prognostiziert wird. Dieser Wert ist signifikant größer als im Fall einer Modulation mittels Phasensprung. Die GDD-TOD Landschaften werden bedingt durch die Steigung des Zweiphotonenanregungsspektrums zunehmend asymmetrisch, d.h. die Intensität entlang einer Diagonalrichtung nimmt relativ zu der Anderen ab. Dieses Verhalten kann anschaulich nachvollzogen werden, bedenkt man, dass der Überlapp der spektralen Spitze mit dem Zweiphotonenanregungsspektrum ($g^{(2)}(\omega)$, Steigung $> 0 \frac{1}{\text{eV}}$) im „blauen“ größer als im „roten“ Teil des Spektrums zweiter Ordnung ist. Der Betrag des Signals im „blauen“ muss demnach höher als im „roten“ Teil des Spektrums sein. Im Gegensatz dazu haben Kombinationen von GDD-TOD Parametern, welche zu einer „Konzentration“ der spektralen Energie im „roten“ Spektralbereich führen, eine Signalabnahme zur Folge, da der Überlapp des modulierten Spektrums der zweiten Ordnung mit $g^{(2)}(\omega)$ in diesem Fall geringer ist.

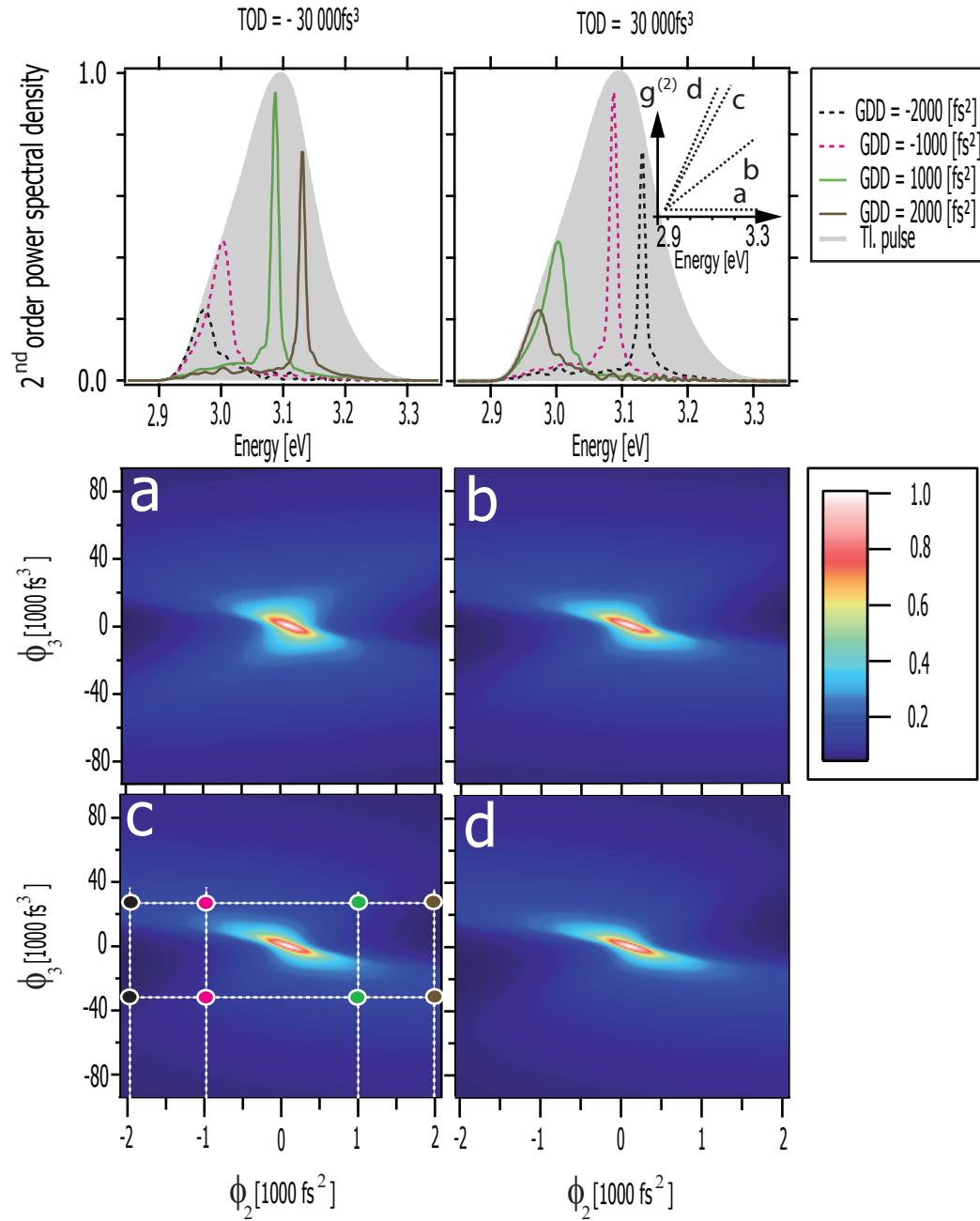


Abbildung 5.3: Wie Abbildung (5.2), allerdings für unterschiedliche GDD und TOD Phasenmodulationsparameter. Im Gegensatz zum Phasensprung haben in diesem Fall verschiedene Parameterkombinationen ein „scharfes“ und spektral abstimmbares Spektrum zweiter Ordnung zur Folge, mittels diesem das Zweiphotonen-Anregungsspektrum $g^{(2)}$ effektiv „gescannt“ werden kann.

5.4.2 Vergleich von Experiment und Simulation

Eine typische experimentelle Kontroll-Landschaft der zweiphotonisch induzierten NC PL besteht aus (41x41) Einzelmessungen. Jede Messung entspricht einem Pixel in der Landschaft

(Abbildung 5.4). Die Frequenz des Phasensprungs ω_{step} wurde entlang der horizontalen Achse von 2.2 bis 2.6 $\frac{\text{rad}}{\text{fs}}$, entsprechend einem Wellenlängenbereich von 856-725 nm aufgetragen und die Modulationstiefe θ wurde von 0 bis 2π entlang der horizontalen Achse variiert. Die Signalintensität nahm für Sprungfrequenzen in der Nähe der Zentrafrequenz für CdSe (a) und CdS (b) NCs ab. Allerdings wurde für CdSe NCs ein ausgeprägterer Signalrückgang im „roten“ Teil (niedrige Sprungfrequenz) des Spektrums verzeichnet.

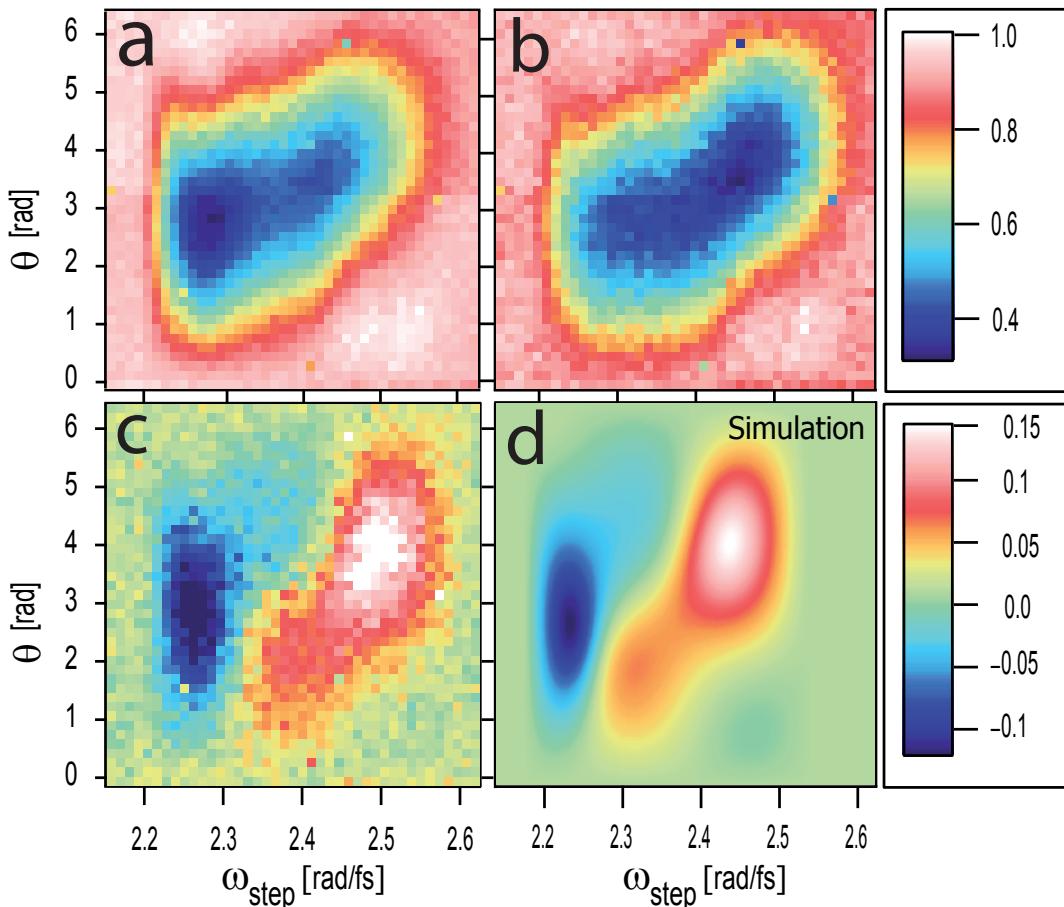


Abbildung 5.4: Kontrolle mittels Phasensprung. Kontroll-Landschaften der zweiphotonisch induzierten PL des Bandkanten-Exzitons von (a) CdSe Nanokristallen mit einem Durchmesser von 2.9 nm, gemessen im Spektralbereich 530-610 nm und (b) von CdS Nanokristallen mit einem Durchmesser von 4.2 nm, gemessen im Spektralbereich 430-470 nm. Die resultierenden integrierten PL-Signale $S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)_{CdSe}$ und $S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)_{CdS}$ wurden auf das maximale Signal des bandbreitebegrenzten Laserpulses normiert. Der Kontrast von $S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)_{CdSe}$ und $S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)_{CdS}$, gemäß Gleichung (5.1) in (c), basiert auf den experimentellen Daten und in (d) auf den Simulationen.

Hingegen zeigt die Landschaft die durch Integration der CdS-PL gewonnen wurden (b), einen stärkeren Signalrückgang im „blauen“ Teil (größere Sprungfrequenz) des Spektrums. Diese Beobachtungen decken sich mit den Vorhersagen durch die Simulationen (Abbildung 5.2). Die dort dargestellten simulierten Landschaften (a, c) wurden für die Steigungen $0 \frac{1}{\text{eV}}$ (CdSe) und $1.3 \frac{1}{\text{eV}}$ (CdS) berechnet. Die Bereiche mit dem höchsten Signal (unten rechts, oben links) in den äußeren Ecken der Landschaften (Abbildung 5.2 a-d) sind die direkte Folge einer quadratischen Restphase von 50 fs^2 , die in den Simulationen berücksichtigt werden musste, da sie während des Experiments nicht im Vorfeld vermieden werden konnte. Bei genauer Betrachtung

der Abbildungen (5.4 a, b) ist erkennbar, dass diese Bereiche ebenfalls vorhanden, aber durch die Pixelierung schwerer zu erkennen sind. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist daher der experimentelle Kontrast (Abbildung 5.4 c) in der Anregung beider Typen von NCs in Verbindung mit dem simulierten Kontrast (Abbildung 5.4 d) gezeigt. Der Maximale mit dem Θ -Sprung erzielte Kontrast wurde zu 0.15 bestimmt.

In Abbildung (5.5 a, b) sind Landschaften der NC-PL für die GDD-TOD Phasenmodulation dargestellt. Für diese Messreihe wurden die GDD-Werte von -2000 bis 2000 fs^2 entlang der horizontalen Achse (41 Messpunkte) variiert. Für die TOD-Werte wurde ein Intervall beginnend bei $-90 \cdot 10^3 \text{fs}^3$ bis $90 \cdot 10^3 \text{fs}^3$ gewählt und entlang der vertikalen Achse (41 Messpunkte) dargestellt. Die spektrale Phasenmodulation durch GDD und TOD führt zu einer beinahe symmetrischen Form der Landschaft, die dem Verlauf der CdSe-PL entspricht (a). Im Gegensatz dazu zeigt die Landschaft der CdS NCs (b) eine signifikante Abweichung der Intensität entlang der Diagonalen. Der analog zu Gleichung (5.1) ermittelte Kontrast ist in Abbildung (5.5 c) nebст der Simulation (d) dargestellt. Letztere ist direkt als Kontrast der simulierten Datensätze zugänglich. Für beide der untersuchten Phasenfunktionen gilt, dass sowohl in den experimentellen wie auch in den simulierten Daten Bereiche mit geringen aber auch mit einem hohen erzielten Kontrast vorzufinden sind.

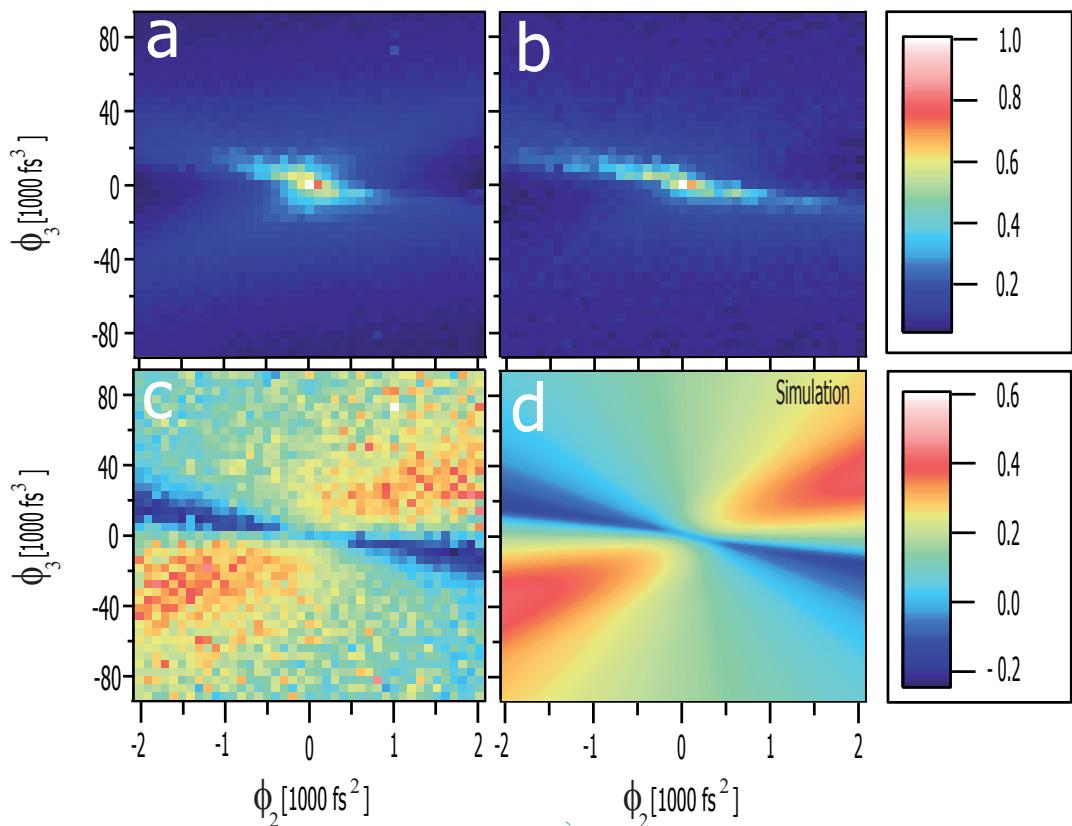


Abbildung 5.5: Kontrolle durch GDD-TOD Phasenmodulation. Wie in Abbildung (5.4), aber mit GDD-TOD-phasenmodulierten Laserpulsen. Die zweiphotonisch induzierte PL von CdSe Nanokristallen führt zu „schmetterlingsförmigen“ Landschaften (a), wohingegen für CdS Nanokristalle eine ausgeprägt asymmetrische Landschaft vorliegt (b). Zu Beachten ist der im Vergleich zur Θ -Sprung Phasenmodulation größere Kontrast von 0.4.

Durch die GDD-TOD Phasenmodulation wird die Energie effizienter auf einen schmalbandigen

Bereich des Spektrums beschränkt. Die zugehörigen Frequenzkomponenten sind (in Abhängigkeit der Position die sie innerhalb des Spektrums einnehmen) unterschiedlich gut für die Anregung von CdSe- bzw. CdS NCs geeignet, was letztendlich zur beobachteten Selektivität im Anregungsverhalten der NCs führt.

5.5 Schlussfolgerungen

Der Betrag des erzielten Kontrasts in den simulierten Landschaften sowie deren Struktur stimmt im Fall beider Phasenmodulationen gut mit den experimentellen Daten überein. Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, dass die Unterschiede in der Abhängigkeit der NC PL von der spektralen Phase ausschließlich durch den Verlauf der Zweiphotonenanregungsspektren der NCs hervorgerufen werden. Aus diesem Grund ist es naheliegend, dass in den durchgeföhrten Experimenten Prozesse wie die Erzeugung von Multiexzitonen bzw. Absorption aus einem angeregten Zustand der NCs keine wesentlichen Auswirkungen auf das Experiment haben, bzw. diese Prozesse nicht stattfinden. Zusätzlich zu den dargestellten Datensätzen wurde das Experiment mit CdSe NCs mit verschiedenen Durchmessern (2.3, 3.9, 4.5 und 6.9 nm) wiederholt. Darüber hinaus wurde die Probentemperatur mit einer geeigneten Anordnung (Heliumdampf-Kryostat, *Leybold*) auf 35 K abgesenkt. Die resultierenden Landschaften waren in allen Fällen identisch zu denen der CdSe NCs, die hier vorgestellt wurden. Die Änderung des NC-Durchmessers beeinflusste wie zu erwarten war die Einphotonenanregungsspektren signifikant, offensichtlich jedoch nicht die Zweiphotonenanregungsspektren. Die Verwendung kommerzieller CdSe und CdS NCs (*LumidotTM CdSe510, CdS420*) aus dem Sortiment von *Sigma Aldrich* führte für beide Phasenmodulationsfunktionen zu den bereits beobachteten Unterschieden. Für den Einsatz von NCs im Hinblick auf eine via Phasenmodulation gezielt beeinflussbare Nano-Sonde (Zweiphotonen-Mikroskopie) bedeutet dies, dass auf zwei unterschiedliche Materialsysteme (CdSe und CdS) zurückgegriffen werden muss.

Kapitel 6

Kohärente Kontrolle und Spektroskopie von Zweiphotonenübergängen in Lanthanid-Systemen

Die in Kapitel (5) präsentierten Experimente stützten sich ausschließlich auf die spektralen Eigenschaften der Systeme (Halbleiter NCs), da auf Grund der kurzen Kohärenzzeiten (unterhalb der Pulsdauer) eine Beobachtung bzw. Manipulation im Zeitbereich nicht möglich war. Um einen deutlicheren Effekt in Bezug auf den erreichten Kontrast erzielen zu können, wurde die im Spektralbereich äußerst anregungs-selektiv wirkende GDD-TOD Phasenmodulation eingesetzt, die den Puls jedoch zeitlich stark verbreitert. Da die zu kontrollierenden Prozesse nichtlinear in der Anregungsintensität sind, wirkt sich eine (zu große) Pulsdauerzunahme nachteilig auf die Effizienz aus. Bedingt durch diesen Sachverhalt werden für die folgenden Experimente spektrale Phasenfunktionen herangezogen, die im Allgemeinen eine geringere Pulsdauerzunahme zur Folge haben und somit einen eher impulsiven Charakter besitzen. Darüberhinaus werden sowohl die Experimente als auch deren Modellierung auf den Zeitbereich erweitert. Gegenstand dieses Kapitels sind die verschiedenen Lanthanid-Systeme. Diesen kommt neben dem Einsatz in Leuchtmitteln eine vielfältige technische Bedeutung zu. Hervorzuheben ist hier Terbium, da es für die Dotierung in ultraschnellen Computerfestplatten (solid state discs) benötigt wird und daher von besonderer Relevanz ist.

6.1 Stand der Forschung

Wie Halbleiter NCs können auch Lanthanid-Ionen bzw. Lanthanid dotierte NCs als Fluorophor für die Mikroskopie eingesetzt werden [124]. Gegenüber Halbleiter NCs bieten diese den Vorteil, dass eine physiologische Unbedenklichkeit besteht, auch für den Fall, dass Lanthanid-Ionen z.B. in das Medium einer zu untersuchenden Zelle abgegeben würden. Darüberhinaus könnte die selektive Anregung von Lanthanid-Ionen bei deren Gewinnung von Nutzen sein, da die bislang zum Einsatz kommenden Verfahren sehr umweltbelastend sind (Handelsblatt vom 21.06.2012). Eine effektive (photo) Anregung der Ionen könnte den wesentlichen, d.h. selektiven Prozessschritt eines neuartiges Gewinnungsverfahren bilden. Durch die hohen Konzentrationen in der flüssigen

Umgebung ist das Potential zur Aufreinigung makroskopischer Stoffmengen gegeben [86].

Die spektroskopischen Eigenschaften von Lanthanid Ionen in Wirtskristallen wurden insbesondere von Dieke und Crosswhite [125] untersucht. Wie bereits in Kapitel (2) angeführt, wurden derartige Untersuchungen an solvatisierten Lanthanid-Ionen in verschiedenen Lösemitteln vorgenommen [52, 65, 68, 126]. Experimente, die im weitesten Sinne dem Umfeld der *Kohärenten Kontrolle* zuzuordnen sind, fanden an dieser Art von Ionen im Festkörperrgitter bei tiefen Temperaturen statt [127–131]. Holmium dotierte Festkörper, darunter auch Gläser, wurden in Bezug auf ihre Eigenschaft der Aufwärtskonversion von Strahlung durch die Absorption aus einem angeregten Zustand (*excited state absorption*, ESA) spektroskopisch untersucht [132, 133] und verschiedene mögliche Anregungspfade für den Prozess der Aufwärtskonversion wurden in [134, 135] postuliert.

Ziel dieses Kapitels ist es zunächst durch kohärente Spektroskopie die Zweiphotonenanregung der Lanthanid-Systeme genauer zu untersuchen, d.h. die beteiligten Übergänge eindeutig zu identifizieren. Diesbezüglich wird der in Kapitel (4) eingeführte und am SHG-Prozess erprobte Phasenkamm für die Erzeugung einer Pulssequenz genutzt, die ihrerseits zur Sondierung der einzelnen Systeme dient. Zunächst wird das Experiment an den Systemen (Eu^{3+} , Tb^{3+}) durchgeführt, die über keine (Einphotonen) Resonanzen im Bereich der Laserbandbreite verfügen. Darauffolgend wird in einem weiteren Doppelpulseperiment der Aufwärtskonversionsprozess in Holmium dotierten CaF_2 NCs untersucht. Des Weiteren werden Kontroll-Landschaften der phasenabhängigen, zweiphotonisch induzierten PL aufgenommen und mit Simulationen verglichen.

6.2 Anregungsprozesse

Europium und Terbium

In ihrer Gesamtheit besitzen die verschiedenen dreiwertigen Lanthanidionen eine Vielzahl von optischen Übergängen in einem Bereich von 1000 bis 40 000 cm^{-1} (Abbildung 6.1). Eine energetische Lücke bzw. ein spektroskopisches Transparenz-Fenster im Bereich der Zentralfrequenz des Laserspektrums (815 nm bzw. ca. 12 300 cm^{-1}) hingegen weisen lediglich nur sechs der 18 Ionen (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}) auf. Von diesen besitzen Sm^{3+} , Eu^{3+} und Tb^{3+} unterschiedlich dicht benachbarte Übergänge um 25 000 cm^{-1} , d.h. solche, die auf Grund ihrer Lage mit dem elektrischen Feld der zweiten Ordnung der Laserpulse überlappen und daher für die Zweiphotonenanregung ohne intermediaten Zwischenschritt in Betracht kommen. Darüberhinaus vermindert die verhältnismäßig große energetische Lücke zwischen den Zuständen die Beteiligung von parasitären Prozessen, wie der Multiphononenrelaxation (MPR) und ermöglicht ebenfalls den Einsatz von D_2O als Lösemittel. Zusätzlich wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, die zu erwartenden Kontroll-Prozesse in „Reinkultur“ beobachten zu können (Abbildungen 6.5 und 6.8).

Holmium

Das Ho^{3+} -Ion verfügt im Gegensatz zu denen von Europium und Terbium über eine Grundzustandsabsorption ($^5\text{I}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$) die bei 13 329 cm^{-1} (748 nm) angesiedelt und daher in Resonanz mit dem Laserfeld ist, sowie weitere Übergänge aus angeregten Zuständen, die ebenfalls noch innerhalb der Laserbandbreite anzutreffen sind (Abbildung 6.1). Diese, über dem Grundzustand

liegenden, metastabilen Zustände geben auch bei der Anregung mit (IR) cw-Lasern den Anlass zu verschiedenen Emissionen im sichtbaren Spektralbereich [136]. Der als Erzeugung von aufwärtskonvertierter Strahlung bekannte Vorgang, kann u.a. durch Multiphotonenprozesse zu denen auch die ESA zu zählen ist, bewerkstelligt werden. In Holmium dotierten Matrizen wird die $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ Emission in den meisten Fällen durch eben diesen Mechanismus hervorgerufen, da die langlebigen¹ 5I_7 (ca. 12 ms) und 5I_6 (ca. 3 ms) Zustände als gutes Populationsreservoir dienen und somit eine hohe Dichte von angeregten Ionen zulassen [132]. Diese Zustände liegen energetisch unterhalb von 5I_4 und können daher nach vorangegangener Anregung, gefolgt von MPR, eine Population anhäufen (akkumulieren). Ausgehend von diesen Zuständen kann dann die Absorption von weiteren Photonen zu den Anregungen $^5S_2 \leftarrow ^5I_7$ bei $13\ 372\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $^5F_3 \leftarrow ^5I_6$ bei $12\ 057\ \text{cm}^{-1}$ führen und das System kehrt unter Emission von PL ($18\ 500\ \text{cm}^{-1}$) in den Grundzustand (5I_8) zurück. Angesichts der langen Lebensdauer dieser intermediären Zustände bleibt dem System jedoch keine Zeit zwischen den Einzelpulsen des vom Oszillatoren emittierten Pulszuges in den Grundzustand zu relaxieren. Da die zum Einsatz kommende Spektroskopietechnik jedoch auf kohärenten Prozessen basiert, ist die Zeitskala der Populationsrelaxation von untergeordneter Bedeutung. Ausschlaggebend ist die Dauer der Dephasierungszeiten elektromischer Kohärenzen, die bei Raumtemperatur wesentlich kürzer seien können und wie sich im Rahmen der Experimente zeigte, zwischen den Einzelpulsen bereits abgeklungen sind.

¹ Angaben bei 10 K

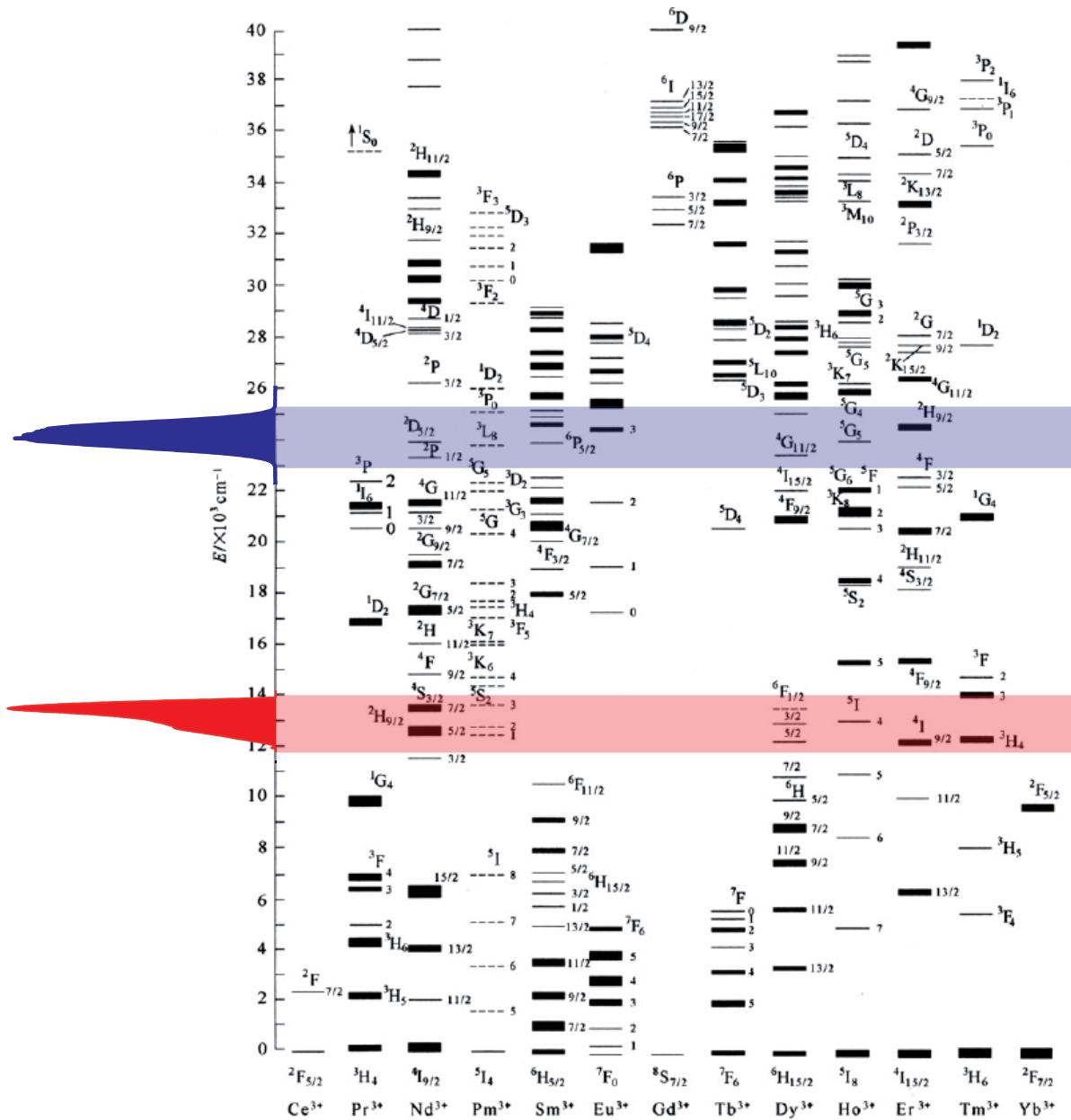


Abbildung 6.1: Dieke-Diagramm der dreiwertigen Lanthanidionen (La^{3+}) entnommen aus [137] und bearbeitet. Die Energieniveaudaten dieses Diagramms entstammen spektroskopischen Messungen an dreiwertigen Lanthanid-Ionen sowohl in der Gasphase (Funkenentladung) als auch in verschiedenen Wirtskristallen. Der Vergleich derselben Ionen in unterschiedlichen Wirtskristallen bzw. Umgebungen zeigte, dass Verschiebungen von einigen 100 cm^{-1} auftreten können. Diese Darstellung liefert somit nur einen ungefähren Überblick in Bezug auf die zu erwartenden Übergänge und deren energetische Lage. Daher erfolgte die Zuordnung der Übergänge in dieser Arbeit anhand von Wirtsmatrix-spezifischen Literaturdaten (s.a. Kapitel 2). Typische experimentelle Laserspektren erster (rot) sowie zweiter Ordnung (blau) sind in Bezug zur energetischen Lage der Niveaus zusätzlich dargestellt.

6.3 Die Experimente

Die Experimente wurden mit der in Kapitel (1) vorgestellten Versuchsanordnung für die experimentelle Zweiphotonenanregung von Lanthanid-Systemen (Abbildung 1.6) durchgeführt. Wie bereits in den vorangegangenen Experimenten an CdSe und CdS NCs wurde zunächst die Prozedur zur Restphasenkompenstation bzw. für die Pulsdauer- und Zentralfrequenz-Bestimmung mittels der Farbstofflösung durchgeführt (Abschnitt 1.5). Nach deren Abschluss fand der Austausch der Farbstoffküvette gegen die in D_2O gelösten Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} -Ionen (Konzentration 1.5 Mol/l), die sich ebenfalls in einer Standardküvette befanden, statt.

Die lösemittelfreien und mit Eu^{3+} bzw. Ho^{3+} dotierten CaF_2 NCs (s.a. Kapitel 2, NC Fraktionen $CaF_2 : Ho1\%$ und $CaF_2 : Eu5\%$) wurden jeweils mit einem geeigneten Polymer (PMMA in Chloroform) immobilisiert. Der entstandene Film war im Gegensatz zu den Lösungen der Ionen in Folge der Streuung von geringer optischer Qualität. Da für die Experimente ausschließlich PL detektiert wird, sind auch stärker streuende Proben geeignet. Alternativ können die NCs auch mit Kaliumbromid (KBr) unter einem Druck von ca. 7 Tonnen zu Presslingen mit einem Durchmesser von einem Zentimeter und etwa einem Millimeter Stärke verarbeitet werden, die völlig transparent sind [138]. Allerdings sollten in diesem Fall Vorkehrungen zum Ausschluss von Feuchtigkeit getroffen werden, da in Folge der Hygroskopizität des KBr eine Trübung eintreten kann. Der über ein Stativ an einem Mikrometertisch gehaltene Probenfilm wurde entlang der Strahlachse in den Fokus des Objektives translatiert und die Position solange optimiert, bis das maximale Signal der erwarteten PL zu detektieren war. Bei der Restphasenkompenstation unter Verwendung der Farbstoffküvette wurde die Fokusposition so eingestellt, dass diese sich unmittelbar hinter dem Eintrittsfenster der Küvette befand. Die optionale Einbringung eines rotierbaren Abschwächers in den Strahlengang ermöglichte die Bestimmung der Abhängigkeit der PL-Intensität von der Intensität des Lasers. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für die verschiedenen Systeme in Abbildung (6.2) dargestellt. Bei allen untersuchten Lanthanid Systemen wurde eine quadratische Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Intensität im Fokus des Objektives festgestellt. Die Emission der mit Holmium dotierten CaF_2 NCs lässt mit einem Exponenten von 1.8 die größte Abweichung (von 2) erkennen, bei den übrigen Proben beträgt die Potenz nahezu genau 2, d.h. in jedem Fall liegt der Anregung ein Zweiphotonenprozess zu Grunde. Diese Form von Untersuchung erlaubt keine Aussage über Position und Anordnung von beteiligten Zuständen, stellt zunächst aber sicher, dass Prozesse mit einer Ordnung >2 nicht beteiligt sind. In den Daten von Holmium dotierten Calciumfluorid NCs (d) zeigt sich nach einer linearen Kurvenanpassung der gemessenen Intensitätsabhängigkeit (links) die einzelne Periode einer Oszillation, die im Fall der hier gewählten exponentiellen Kurvenanpassung nur schwer erkennbar ist. Die Ursache für diese Oszillation im PL Signal als Funktion der Fluenz konnte nicht genau geklärt werden, wird hier aber der Vollständigkeit halber angeführt.

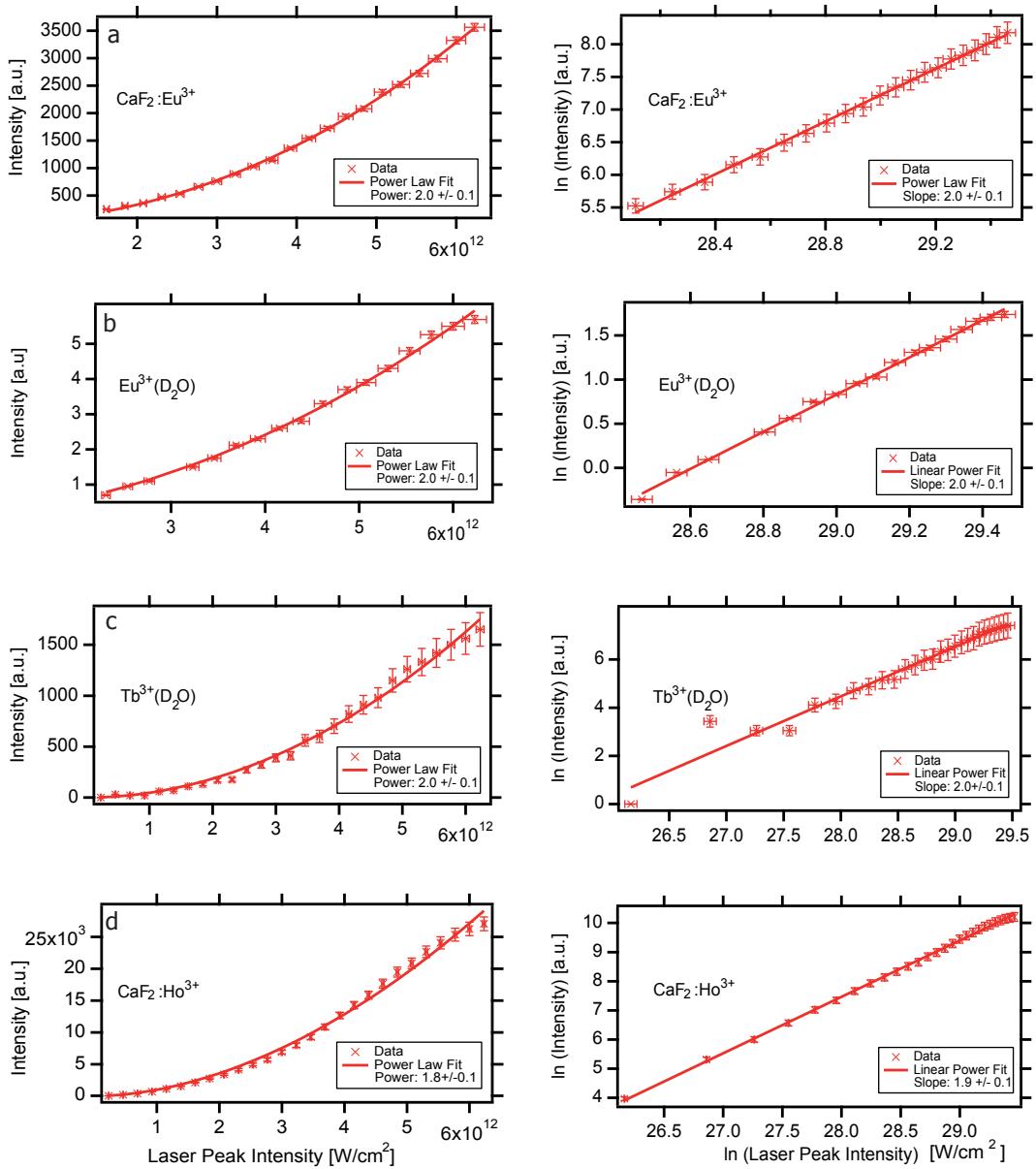


Abbildung 6.2: Abhängigkeiten der zweiphotonisch induzierten Photolumineszenz verschiedener Lanthanid-Systeme von der Intensität der Anregungsstrahlung des Ti:Saphir-Oszillators (30 fs im Interaktionsgebiet, 815 nm, max. 150 mW, 75 MHz), in linearer (linke Spalte) und logarithmischer Auftragung (rechte Spalte). Bestimmt anhand der Übergänge: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Emission von Europium dotierten Calciumfluorid NCs (a) und dem Europium-Deuterio Ion (b). $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Emission des Terbium-Deuterio Ions (c) und der $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ Emission von Holmium dotierten Calciumfluorid NCs (d).

6.4 Doppelpulseexperimente und Fourier-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Kurzzeitdynamik der Systeme wurde Zweiphotonen Fourier-Spektroskopie mit fs-Laserpulsen eingesetzt. Normalerweise besteht der experimentelle Aufbau aus einem Mach-Zehnder-Interferometer, welches auch die Hauptkomponente eines Autokorrelators bildet (Abbildung 3.1). Die Systemantwort einer atomaren Resonanz kann im Rahmen eines Ramsey-

Prozesses beschrieben werden, bei dem sich die in den Zuständen hervorgerufenen Besetzungsamplituden solange kohärent addieren, wie der Pulsabstand kürzer als die atomare Dephasierungszeit ist [139]. In einem Zweiniveausystem erzeugt zunächst der erste Puls eine kohärente Superposition von Grund- und angeregten Zustand, was dazu führt, dass das Atom auch nach dem Ende der Wechselwirkung mit dem ersten Puls auf der Eigenfrequenz des Übergangs oszilliert. Die Oszillation setzt sich solange fort, bis Dephasierungsprozesse zum Tragen kommen. Abhängig von der Phasenlage zwischen induzierter Polarisation und dem zweiten Puls kann der Transfer von Population aus dem Grund- in den angeregten Zustand verstärkt oder abgeschwächt werden. Dies schlägt sich im PL Signal in Form einer Intensitätsab- bzw. Zunahme nieder [14].

Bei den folgenden Experimenten wird an Stelle einer interferometrisch erzeugten Pulssequenz eine Sequenz verwendet, die via Phasenkamm generiert wurde (Kapitel 4). An der Stelle eines atomaren Systems werden die Lanthanid Systeme untersucht.

6.4.1 Ergebnisse und Diskussion

Europium

Für das Doppelpulseperiment am Europium Deuterio-Ion wurde wie in allen darauffolgenden Messungen dieser Art ein Pulsabstand von -100 bis 100 fs, mit einer Auflösung von 2000 Messpunkten gewählt. Die als Funktion des Pulsabstandes gewonnenen PL-Spektren sind in Abbildung (6.3 oben) dargestellt. Erkennbar sind die Linien der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sowie der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergänge. Die Änderung in der Multiplizität der beteiligten Zustände geht auf die Lockerung der Spin-Auswahlregel durch die Spin-Bahn Kopplung zurück (s.a. Unterabschnitt (2.2.2) und Referenzen dort). Der Verlauf des ersten der beiden Signale, integriert über einen Spektralbereich von 580-600 nm ist in der Mitte der Abbildung dargestellt und die zugehörige Simulation auf der Grundlage der Störungstheorie spiegelbildlich darunter. Zusätzlich zu den optischen Interferenzen bei kleinen Pulsabständen sind bei Pulsabständen > 30 fs deutlich sinusförmige Oszillation des PL-Signals zu erkennen. Das Eu^{3+} Ion verfügt im Bereich der Bandbreite des (Laser) Spektrums der zweiten Ordnung mindestens über zwei Übergänge, die simultan angeregt werden können. Diese sind der $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ Übergang bei $25\ 400\ cm^{-1}$ und der $^5G_2 \leftarrow ^7F_0$ Übergang bei $26\ 300\ cm^{-1}$. Auch eine Änderung des Gesamtbahndrehimpulses $|\Delta L| \leq 6$ wird in Lanthanid-Systemen üblicherweise beobachtet, siehe dazu auch Tabellen (2.3) und (2.5) sowie Referenzen dort. Werden in einem Quanteninterferenzexperiment zwei derart dicht benachbarte Übergänge (ω_1, ω_2) eines Systems simultan angeregt, so erzeugt jeder Übergang einen oszillierischen Beitrag, nach dem oben beschriebenen Prinzip. Von der sogenannten *Quantum Beat Spectroscopy* ist dieses Experiment jedoch abzugrenzen, da bei dieser das „Beat“-Signal in der zeitlich aufgelösten Photolumineszenz auftritt [140]. Im Verlauf der hier durchgeführten Doppelpulseperimente tritt das „Beating“ hingegen in der Anregung auf. Die Frequenz der im PL-Signal beobachtbaren Oszillation ergibt sich als Mittelwert der Frequenzen beider Übergänge, da die PL nicht zustandselektiv ist und die Beiträge somit nicht getrennt voneinander zugänglich sind. Ist ein einzelner Übergang beteiligt, so kann ausgehend vom Signal im Zeitbereich die absolute Frequenz ν als inverse Periodendauer T der (nicht optischen) Oszillationen gemäß $\nu = \frac{1}{T}$ erhalten werden. Da in diesem Fall jedoch zwei Übergänge beteiligt sind, ändert sich die Periode der Oszillationen. Wie im klassischen Fall einer Schwebung wird zusätzlich noch die Einhüllende der (nicht optischen) Oszillationen moduliert, die zugehörige Modulationsfrequenz $\Delta\nu = \frac{1}{T_{envelope}}$ ist gegeben durch die inverse Perioden $T_{envelope}$ der Einhüllenden und ist identisch zum Frequenzunterschied der beteiligten Zustände [14]. Die Einhüllende der zusätzlichen (nicht optischen) Oszillation des

PL-Signals sollte demzufolge über eine Modulation verfügen, deren Periode der Differenz beider Übergangsfrequenzen, d.h. 900 cm^{-1} bzw. 37 fs entspricht. Im Zeitbereich der experimentellen und simulierten Interferogramme (Abbildung 6.3) ist eine derartige Modulation jedoch nicht direkt erkennbar.

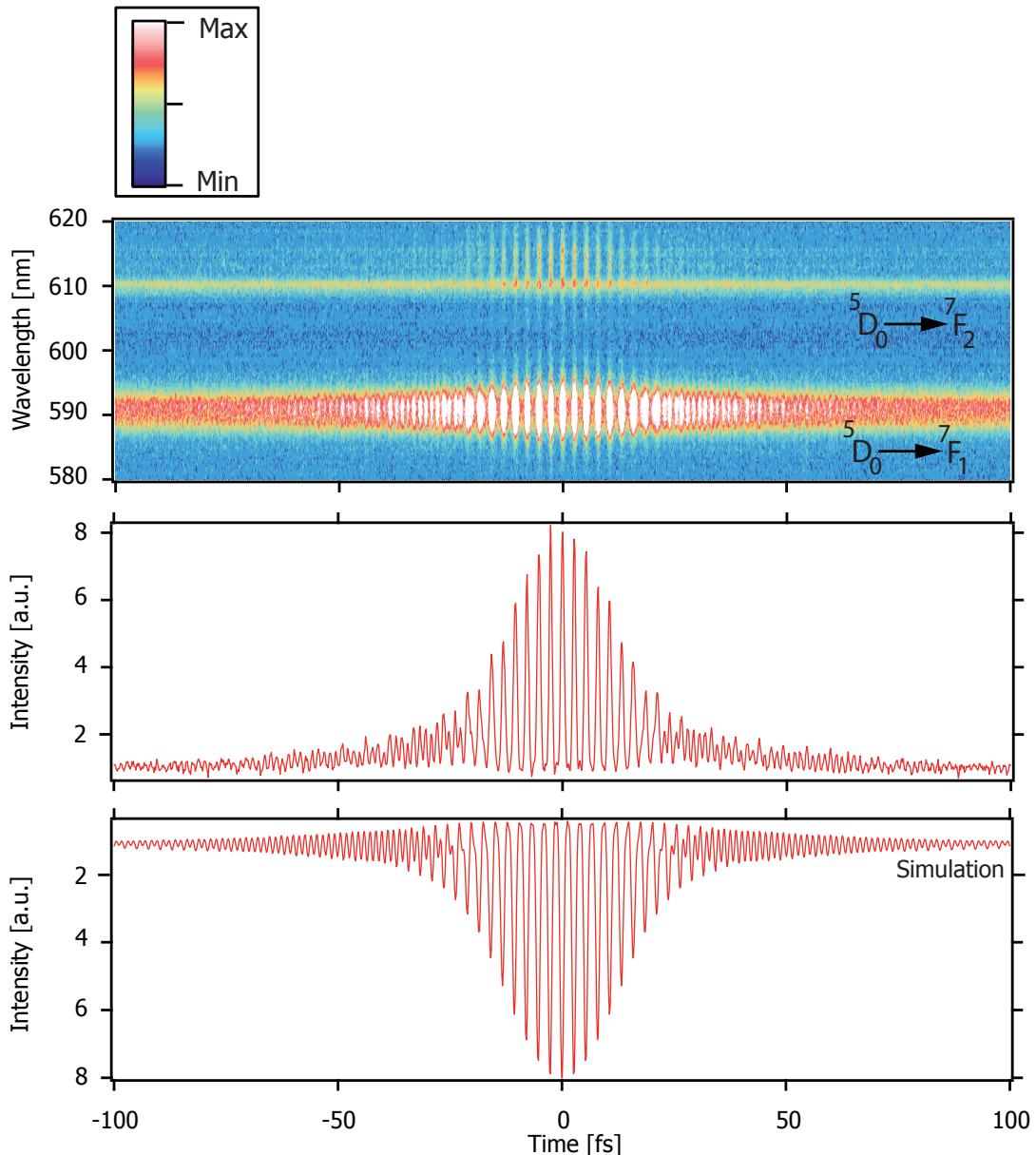


Abbildung 6.3: Messung in D_2O : Spektral aufgelöstes PL-Signal ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) bzw. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ als Funktion des Pulsabstandes gemessen am Europium-Deuterio Ion (oben) und zwischen 580-600 nm spektral integriertes ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) Signal (Mitte) sowie die Simulation (unten). Der Verlauf des integrierten $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Signals ist nahezu identisch zu dem Signalverlauf des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Übergangs, jedoch reicher an Hintergrund. Weitere Angaben zu den Übergängen sind Tabelle (6.1) bzw. der Beschreibung von Abbildung (6.5) zu entnehmen. Zusätzlich zu den rein optischen Interferenzen beim Pulsüberlapp, ist im integrierten Signal, d.h. im Bereich der Flanken ein Beitrag mit höherer Frequenz zu erkennen.

Dafür kommen prinzipiell zwei Gründe als Ursache in Betracht, zum einen könnte der Signalbeitrag eines der beiden Übergänge geringer sein, zum Anderen führt ein „Hintergrund“ im

Spektralbereich zu einem beschleunigten Abklingen der Oszillation im Zeitbereich. Gleichermaßen gilt auch wenn das System über eine größere Anzahl von möglichen Übergängen verfügt, deren Population jedoch nicht einzeln abgefragt werden kann. Bei gegebenen Ion kann dies bereits durch einen Wechsel der Matrix bedingt sein (siehe Abbildung 6.3 im Vergleich zu Abbildung 6.4), d.h. z.B. durch den Übergang vom nahezu „Freien-Ion“ (in D_2O) zu dem Ion im Kristallfeld (CaF_2 NCs).

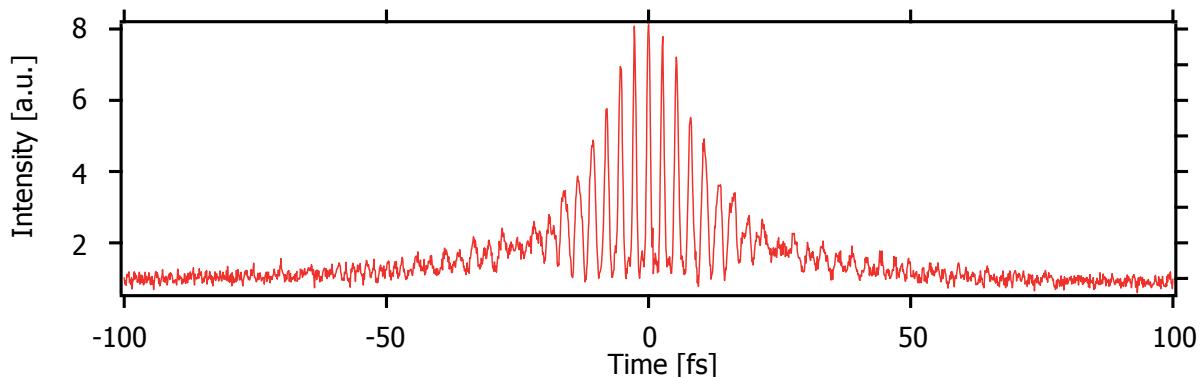


Abbildung 6.4: Messung im Kristall: Spektral zwischen 580-600 nm integriertes ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) Signal als Funktion des Pulsabstandes gemessen an $CaF_2 : Eu^{3+}$ NCs. Ein (nicht optischer) Signalbeitrag ist in den Daten mit bloßem Auge kaum erkennbar.

Für eine genauere Analyse werden daher die im Zeitbereich gewonnenen Messdaten² aus Abbildung (6.3) einer Fourier-Transformation unterzogen, wodurch die Übergangsfrequenzen direkt zugänglich sind. Die Ergebnisse werden in Abbildung (6.5) im Vergleich mit dem Anregungsschema präsentiert. Dieses ist auf der Energie-Achse so skaliert, dass die Lage der durch horizontale Linien angedeuteten Energieniveaus der Energieskalierung des Fourier-Spektrums (links) entsprechen.

²Die FT-Spektren der Daten aus Abbildung (6.4) werden in der Übersichtsgrafik (Abbildung 6.13) am Ende dieses Abschnitts gezeigt.

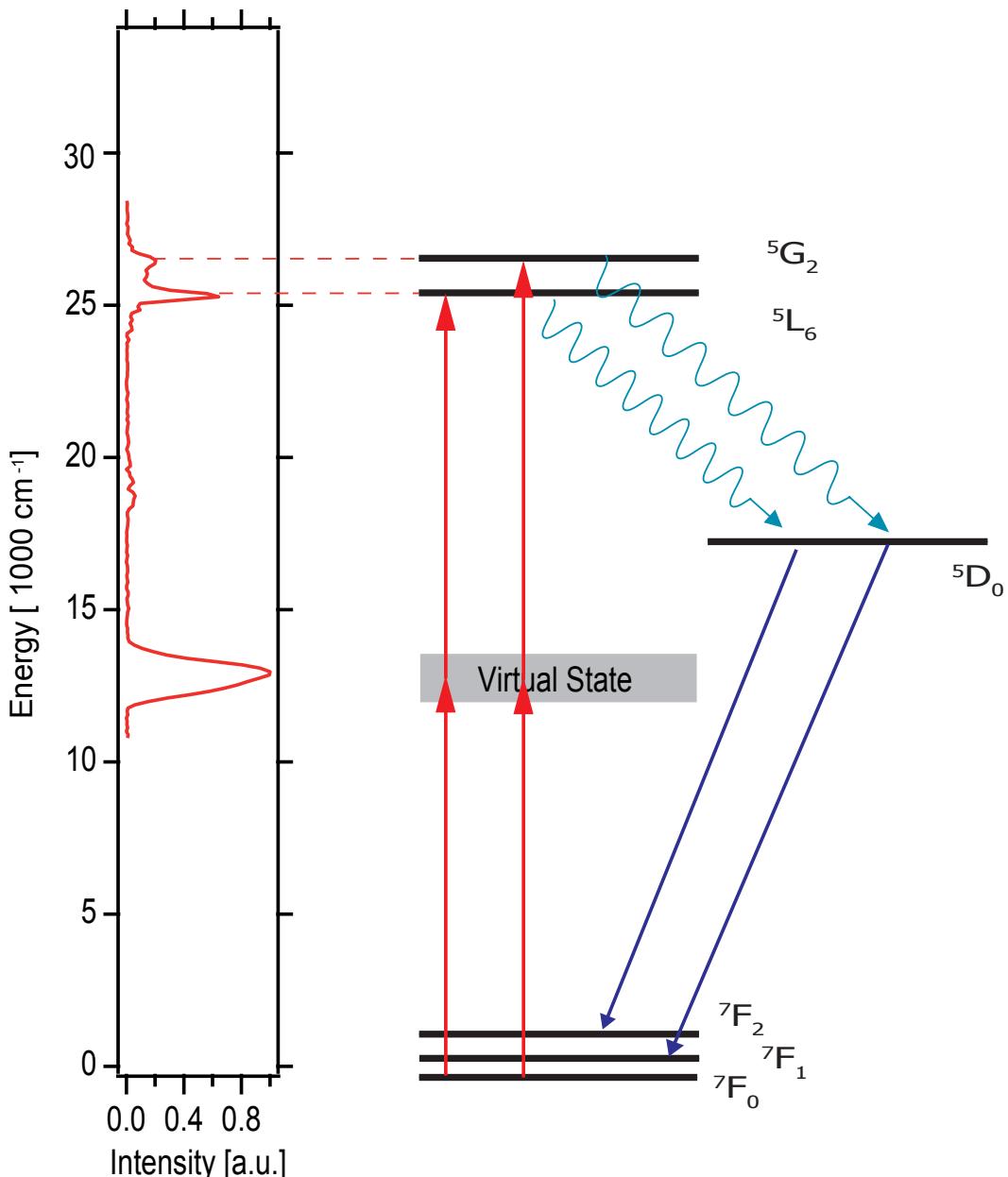


Abbildung 6.5: FT-Spektrum des Europium-Deuterio Ions sowie quantitatives Termschema. Die direkte Zweiphotonenanregung über einen virtuellen Zustand kann den Übergängen $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (beobachtet bei $25\ 227\text{ cm}^{-1}$) und $^5G_2 \leftarrow ^7F_0$ (beobachtet bei $26\ 400\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden. Die energetische Lage der Energieniveaus stimmt mit den beobachteten Übergängen gut überein. Nach der Anregung in die Zustände 5G_2 bzw. 5L_6 findet zunächst die strahlungslose Relaxation in den Zustand 5D_0 gefolgt von strahlenden Übergängen in die Zustände 7F_2 , 7F_1 und 7F_0 statt (beobachtet bei $16\ 897$ und $16\ 352\text{ cm}^{-1}$), wobei der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergang im Emissionsspektrum nicht ausgemacht werden konnte. Die Übergänge sind in Tabelle (6.1) aufgeführt.

Im Fourier-Spektrum ist bei einer Energie von ungefähr $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ der fundamentale, d.h. rein optische Beitrag des Signals zu erkennen. Dieser wird indirekt über die Interferenzfähigkeit des elektrischen Feldes zweiter Ordnung der Laserpulse (s.a. Kapitel 4) abgebildet. Im Bereich um $25\ 000\text{ cm}^{-1}$ sind nahezu bei den erwarteten Energien der beiden Übergänge ($^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ bei $25\ 227\text{ cm}^{-1}$ und $^5G_2 \leftarrow ^7F_0$ bei $26\ 400\text{ cm}^{-1}$) zwei Beiträge erkennbar. Der $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ Übergang besitzt rund ein Viertel der Abundanz des $^5G_2 \leftarrow ^7F_0$ Übergangs, was eine

Erklärung dafür ist, warum die zusätzliche Modulation im Zeitbereich nicht direkt zu erkennen ist. In Tabelle (6.1) wird die energetische Lage der relevanten Übergänge mit den Literatur- sowie den Daten verglichen, die mittels linearer Spektroskopie gewonnen wurden (s.a. Kapitel 2).

Übergang	Literaturwerte aus [65]	lineare Spektroskopie	FT-Spektroskopie
$^5L_6 \leftarrow ^7F_0$	25400 cm ⁻¹ 393.7 nm	25400 cm ⁻¹ 393.7 nm	25 227 cm ⁻¹ 396.4 nm
		PL	
$^5G_2 \leftarrow ^7F_0$	26 300 cm ⁻¹ 380.3 nm	26 600 cm ⁻¹ 376.0 nm	26 400 cm ⁻¹ 378.8 nm
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16 894 cm ⁻¹ 591.9 nm	16 897 cm ⁻¹ 591.8 nm	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16 206 cm ⁻¹ 617.06 nm	16 352 cm ⁻¹ 611.5 nm	-

Tabelle 6.1: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Eu³⁺-Deuterio Ions. Detektiert wurde das $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ PL-Signal bei 16 897 cm⁻¹ bzw. 591.8 nm.

Die geringfügigen Abweichungen zwischen den Literaturangaben des Eu³⁺-Deuterio Ions und denen, die im Rahmen dieser Arbeit mittels linearer Spektroskopie ermittelt wurden, haben ihre Ursache vermutlich in den individuellen Linienformen einzelner Übergänge (Abbildung 2.16), da diese zum Teil asymmetrisch sind, was wiederum eine Zuordnung der energetischen Lage erschwert. Auch die aus den FT-Spektren bestimmten Übergangsenergien zeigen ebenfalls geringfügige Abweichungen sowohl bezüglich der via linearer Spektroskopie gewonnenen, als auch bezüglich der Literaturwerte. Neben den zuvor erwähnten Ursachen kommen in diesem Fall sowohl die „gestreiften“ Spektren (als Folge des Phasenkamms) beider Pulse (Abbildung 4.12), die Nebenpulse und die, durch den maximalen Pulsabstand mögliche Frequenzauflösung, hinzu.

Wird das über Fourier-Transformation erhaltene Linienprofil (Abbildung 6.5 links) als Ausgangspunkt für eine störungstheoretische Simulation gemäß Gleichung (3.43) herangezogen, so ist im simulierten Interferogramm (Abbildung 6.3 unten), wie auch im Experiment darüber kein „Beating“ zu erkennen. Im Spektralbereich sind allerdings zwei dicht benachbarte und nicht vollständig aufzulösende Beiträge, die über einen breiten Hintergrund verfügen eindeutig zu erkennen. Wie in Kapitel (2) genau erläutert, sind die f-f-Übergänge der Lanthanid-Ionen für Einphotonenanregung verboten und ihr schwaches Auftreten ist der Lockerung entsprechender Auswahlregeln durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung geschuldet, so dass induzierte elektrische Dipolübergänge stattfinden können. Da diese Übergänge für die Anregung mit zwei Photonen generell auf Grundlage der Auswahlregeln erlaubt sind, sollten die Einphotonen PL-Anregungsspektren den Zweiphotonenspekten gleichen, die aus den Interferogrammen über Fourier-Transformation zugänglich sind (Abbildung 6.6).

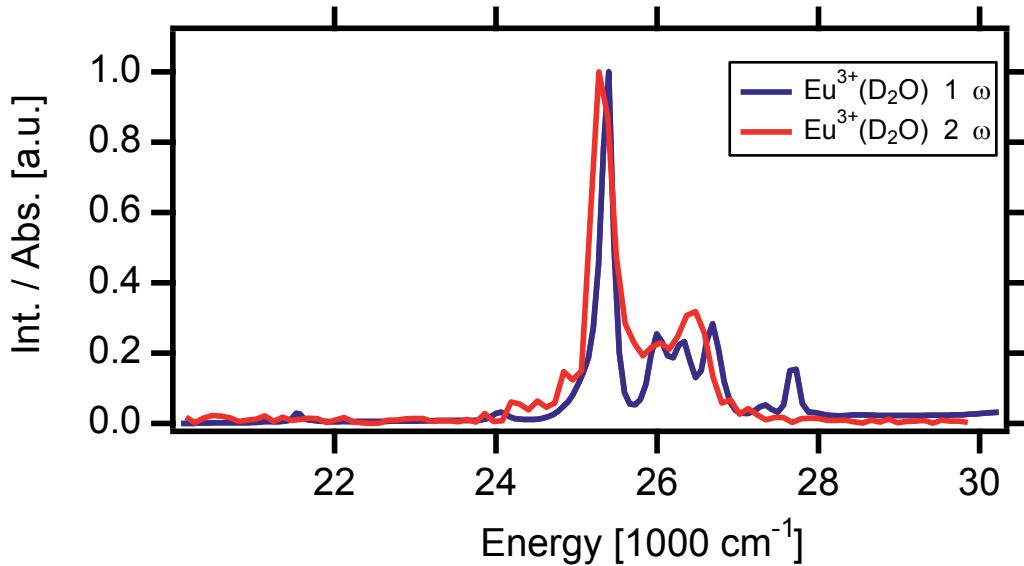


Abbildung 6.6: Einphotonenanregungsspektrum (blau) und Zweiphotonen Fourier-Spektrum (rot) von Eu^{3+} in D_2O im direkten Vergleich.

Die Spektren ähneln sich auffallend, die Positionen der Linien sind bis auf geringe Abweichungen nahezu identisch. Das Einphotonenspektrum erscheint etwas strukturierter, was aber ebenfalls auf die mittels FT-Spektroskopie erzielbare Auflösung zurückzuführen sein kann. Eine Auflösungserhöhung im FT-Spektrum wäre durch eine Vergrößerung des Pulsabstandes zu bewerkstelligen, die dann aber zu einer Verstärkung der Nebenpulse und somit zu Störeinflüssen führen würde. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die mittels Phasenkamm erzeugten Pulssequenzen für eine komfortable Variante der Pulssformer basierten Spektroskopie tatsächlich geeignet sind, sofern die Linienbreite der zu untersuchenden Systeme nicht wesentlich kleiner als die Intervalle des Phasenkamms (Abbildung 4.4) sind.

Terbium

Für das Doppelpulseperiment am Terbium Deuterio-Ion wurden dieselben Parameter gewählt, wie zuvor. Allerdings treten in diesem Fall die drei Linien der Übergänge $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ und $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ im PL-Spektrum der Lösung auf. Der Verlauf des $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Signals wurde in einem Bereich von 530-550 nm spektral integriert und in der Mitte von Abbildung (6.7) dargestellt.

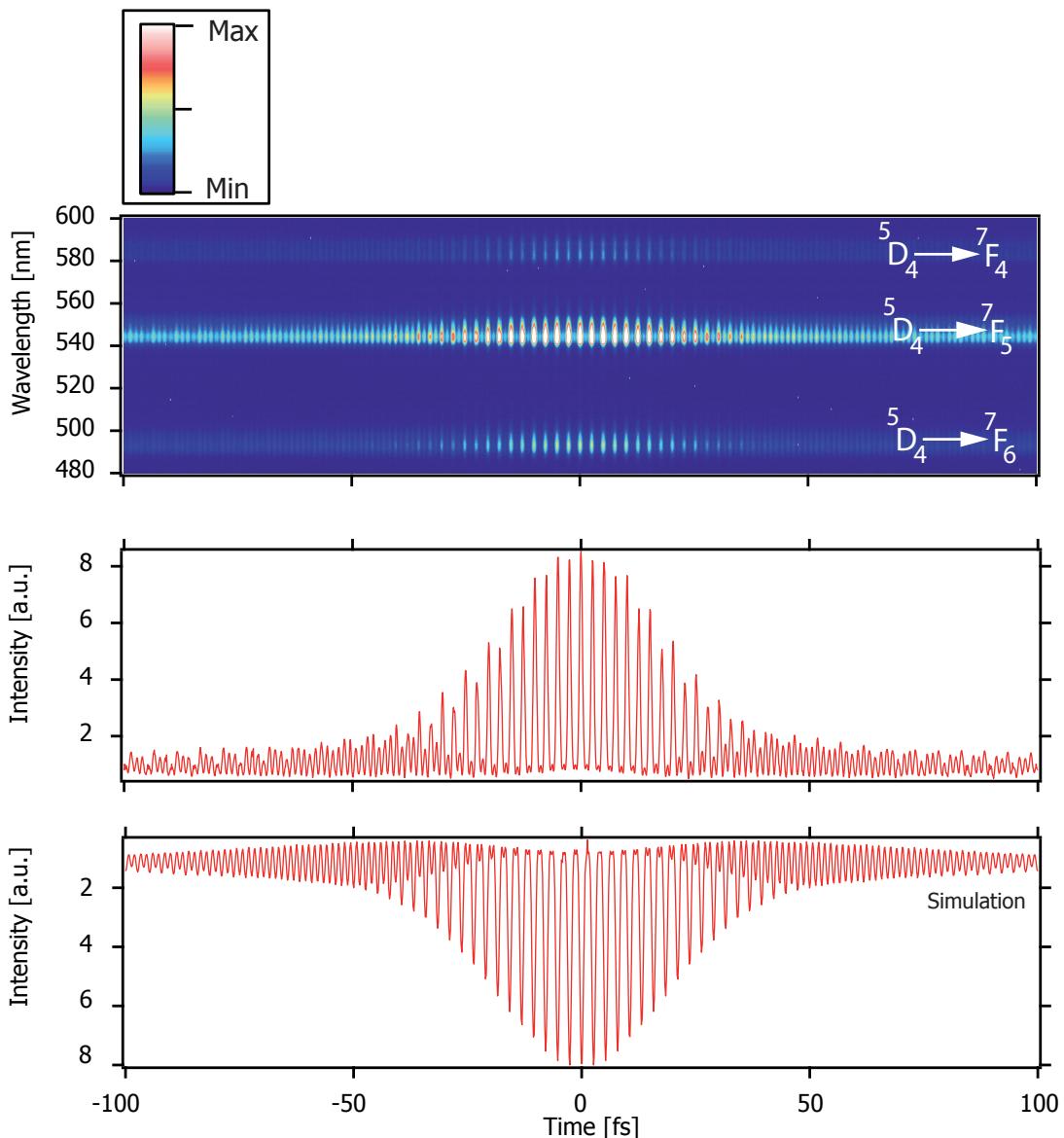


Abbildung 6.7: Spektral aufgelöstes PL-Signal ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ und $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$) als Funktion des Pulsabstandes gemessen am Terbium-Deuterio Ion (oben) bei 582.5 nm, 543.1 nm sowie bei 488.3 nm und spektral integriertes ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) Signal im Bereich von 530-550 nm (Mitte) sowie die Simulation (unten). Weitere Angaben zu den Übergängen sind Tabelle (6.2) zu entnehmen. Der Verlauf des integrierten $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Signals ist identisch zu dem Verlauf der anderen beiden Signale. Auch in diesem Fall tritt zusätzlich zu den rein optischen Interferenzen ein Beitrag mit höherer Frequenz auf, der bereits in den Rohdaten (oben) eindeutig sichtbar ist. Die Unregelmäßigkeiten im oszillatorischen Verlauf (Mitte) sind auf den Phasenkamm zurückzuführen und finden sich sowohl in den experimentellen FT-Spektren, als auch in der entsprechenden Simulation (Abbildung 6.13 a, Inset) nach Berücksichtigung von Streuverlusten durch Phasensprünge.

Im Gegensatz zu den PL-Signalen des Europium-Deuterio Ions ist in diesem Fall das Auftreten von Oszillationen bei höherer Frequenz bereits deutlich in den PL Spektren als Funktion des Pulsabstandes (Abbildung 6.7, oben) sichtbar. Die Verläufe der PL-Signale aller Linien in Abhängigkeit des Pulsabstandes sind identisch. Das Terbium Deuterio-Ion verfügt nur über einen einzelnen Übergang im Bereich der Bandbreite des Spektrums der zweiten Ordnung. Bei diesem handelt es sich um den $^5G_6 \leftarrow ^7F_6$ Übergang bei $26\ 650\ \text{cm}^{-1}$, der in der äußersten „blauen“ Flanke des Laserspektrums der zweiten Ordnung lokalisiert, d.h. in Bezug auf die Zentrfrequenz stark verstimmt ist. Diesbezüglich kommt es auch nur zu einem einzelnen oszillatorischen Beitrag im PL-Signal, dessen Einhüllende nicht zusätzlich moduliert ist und deshalb der höherfrequente Signalbeitrag langsamer abklingt als im Fall des Europiums.

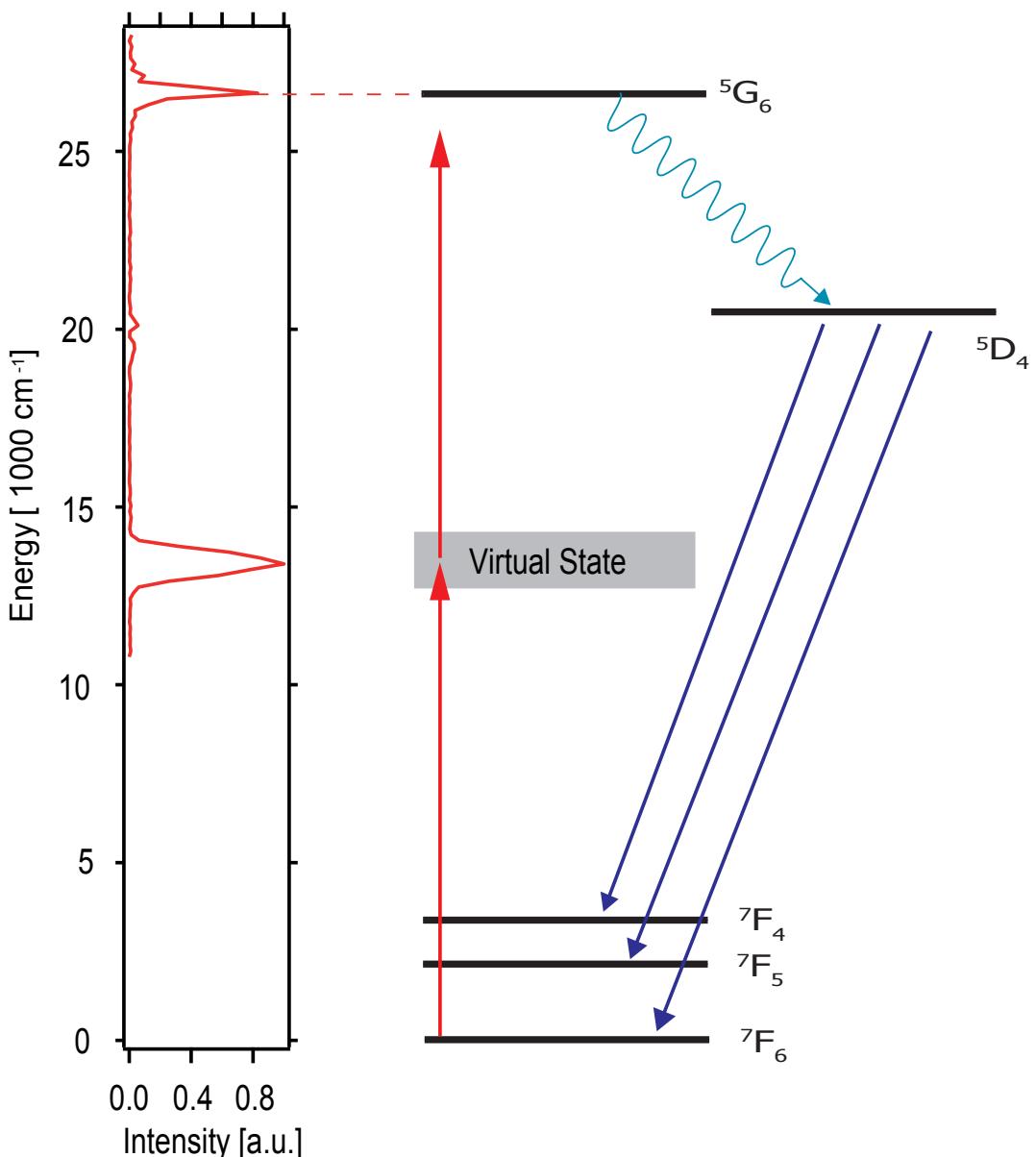


Abbildung 6.8: FT-Spektrum des Terbium-Deuterio Ions sowie quantitatives Termschema. Die direkte Zweiphotonenanregung über einen virtuellen Zustand kann dem Übergang ${}^5G_6 \leftarrow {}^7F_6$ (beobachtet bei $26\ 650\ \text{cm}^{-1}$) zugeordnet werden. Dieser ist in Bezug auf die Zentralenergie des Laserspektrums „verstimmt“ und wird nur für das Aquo- bzw. Deuterio-Ion beobachtet, d.h. findet sich nicht in Abbildung (6.1). Nach der Anregung in den Zustand 5G_6 findet zunächst die strahlungslose Relaxation in den Zustand 5D_4 gefolgt von strahlenden Übergängen in die Zustände 7F_4 , 7F_5 und 7F_6 statt, beobachtet bei $17\ 168$ (582.5 nm), $18\ 414$ (543.1 nm) und $20\ 480\ \text{cm}^{-1}$ (488.3 nm). Alle Übergänge treten in den Emissionsspektren auf und sind in Tabelle (6.2) zusammengefasst. Der 5G_6 Zustand tritt allerdings nicht im Kristall auf und findet sich daher nicht in Abbildung (6.1).

Das FT-Spektrum des Terbium-Deuterio Ions bestätigt die zuvor getroffene Vermutung. Bei $26\ 650\ \text{cm}^{-1}$ befindet sich ein einzelner, sehr scharfer Peak der zweifelsfrei dem o.g. Übergang zugeordnet werden kann. Auffällig ist, dass das Spektrum des fundamentalen Beitrags der optischen Oszillationen (bei ca. $12\ 500\ \text{cm}^{-1}$) eine geringere Breite aufweist und sowohl im Vergleich mit der Referenzmessung am Farbstoff (Abbildung 6.13 a) als auch im Vergleich mit dem

Europium-Deuterio Ion (Abbildung 6.13 c) blauverschoben ist. Auch für dieses Ion wird in Tabelle (6.2) die energetische Lage der relevanten Übergänge mit den Literatur- sowie den Daten verglichen, die mittels linearer Spektroskopie gewonnen wurden.

Übergang	Literaturwerte aus [68]	lineare Spektroskopie	FT-Spektroskopie
$^5G_6 \leftarrow ^7F_6$	26 500 cm^{-1} 377.4 nm	26 500 cm^{-1} 377.4 nm	26 650 cm^{-1} 375.2 nm
		PL	
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	17 144 cm^{-1} 583.3 nm	17 168 cm^{-1} 582.5 nm	-
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	18 400 cm^{-1} 543.5 nm	18 414 cm^{-1} 543.1 nm	-
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	20 415 cm^{-1} 489.8 nm	20 480 cm^{-1} 488.3 nm	-

Tabelle 6.2: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Tb^{3+} -Deuterio Ions. Detektiert wurde das $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ PL-Signal bei 18 414 cm^{-1} bzw. 543.1 nm.

Die Ursachen für die geringfügigen Abweichungen der energetischen Lage bezüglich Literatur- und experimentellen Daten in Tabelle (6.2) ist vermutlich dieselbe, wie zuvor im Fall des Eu^{3+} -Deuterio Ions. Zusätzlich liegt der $^5G_6 \leftarrow ^7F_6$ Übergang jedoch energetisch sehr ungünstig, da das Oszillatorspektrum in diesem Bereich nur noch sehr wenig Intensität besitzt. Das bedeutet, dass nicht für alle im ersten Puls enthaltenen Photonenergien passende Photonenergien im zweiten Puls existieren, so dass deren Summe der Frequenz des Überganges entspricht. Anhand der Spektrogramme des Doppelpulses Abbildung (4.12 e, f) die im Rahmen der Charakterisierung aufgenommen wurden, ist dies unmittelbar ersichtlich, bedenkt man, dass die Resonanz bei 375.2 nm ist und sich somit in einem Bereich befindet, der am äußersten Rand des Spektrums liegt. In Abbildung (6.9) ist das Einphotonenanregungsspektrum sowie das Zweiphotonen Fourier-Spektrum (rot) im direkten Vergleich dargestellt.

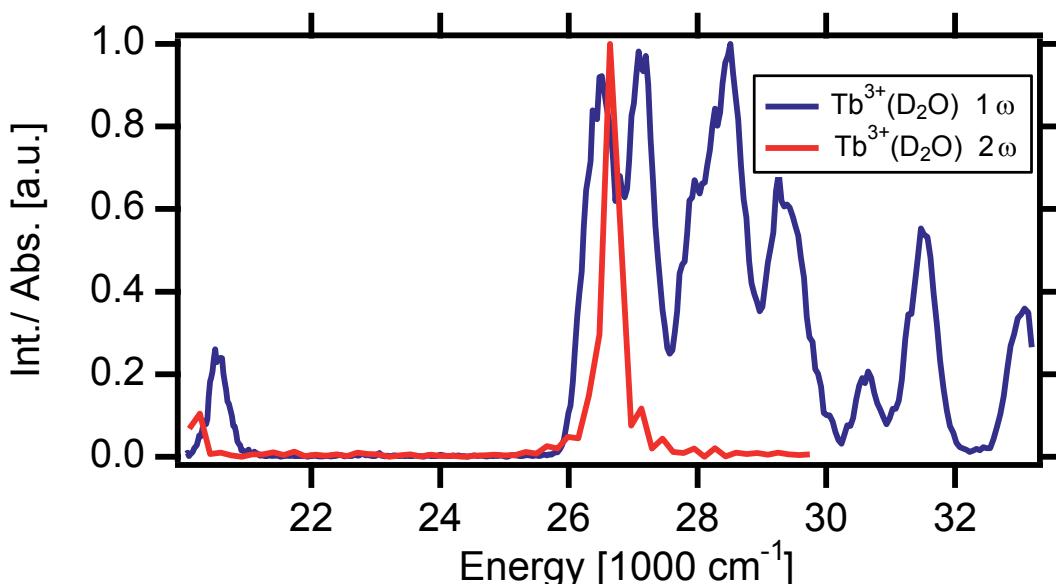


Abbildung 6.9: Einphotonenanregungsspektrum (blau) und Zweiphotonen Fourier-Spektrum (rot) von Tb^{3+} in D_2O im direkten Vergleich.

Die FT-Spektroskopie konnte bedingt durch die zur Verfügung stehende Laserbandbreite nur den $^5G_6 \leftarrow ^7F_6$ Übergang erfassen. Die energetisch höher liegenden Zustände (Zuordnung siehe Abbildung 2.17) befinden sich nicht mehr innerhalb der verfügbaren Bandbreite und können deshalb spektroskopisch nicht mehr erfasst werden.

Holmium

Wie in Abschnitt (6.2) erläutert, nimmt das dreiwertige Holmium-Ion auf Grund seiner Level-Struktur und der durch diese bedingten kleineren Energiedifferenz zwischen den Zuständen eine Sonderstellung ein. Diese beinhaltet nicht nur das Vorhandensein von Einphotonenresonanzen im Bereich des (fundamentalen) Lasespektrums, sondern auch die verstärkte Beteiligung der Multiphononenrelaxation an den Anregungsprozessen. Diese wurden in Ho^{3+} dotierten Matrizen bislang mit inkohärenten Techniken untersucht und im Rahmen von inkohärenten Modellen (Ratengleichungen) beschrieben [141–144]. Das spektral aufgelöste Interferogramm der PL von Holmium dotierten Calciumfluorid NCs ist in Abbildung (6.10 links) dargestellt. Die PL des $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ Übergangs [143] welche möglicherweise ebenfalls Beiträge weiterer Zustände (5F_4) beinhaltet, ist deutlich in den Spektren zu erkennen. Die Spektren zeigen in der Falschfarbdarstellung ein oszillatorisches Verhalten, wobei der Kontrast im Bereich größer werdender Pulsabstände stetig abnimmt. Das spektral integrierte (535–560 nm) PL-Signal (rechts) lässt ebenfalls deutliche Oszillationen erkennen, die unabhängig vom gewählten Integrationsbereich der PL sind. Die Signatur des PL Signals in Abhängigkeit des Pulsabstandes unterscheidet sich auffällig von einer Autokorrelationsspur der zweiten Ordnung. Der Betrag der gesamten Signaländerung beläuft sich hier auf ca. 15% zwischen Maxima und Minima. Für einen nichtlinearen Prozess der zweiten Ordnung würde man mit einer Änderung von nahezu 100%, d.h. vollständiger Modulation rechnen. Eine direkte Zweiphotonenanregung des Übergangs $^5G_6 \leftarrow ^5I_8$ (s.a. Abbildung 6.1) ohne einen intermediären Zwischenschritt wie von Apanasevich et. al. in [135] vorgeschlagen, kann demnach zumindest als alleiniger Anregungsmechanismus ausgeschlossen werden. Darüberhinaus ist in den spektral integrierten Daten eine zusätzliche Modulation der Einhüllenden zu erkennen, was bereits auf der Grundlage dieser Beobachtung den Schluss zulässt, dass zusätzlich zur Grundzustandsabsorption ($^5I_4 \leftarrow ^5I_8$) ein zweiter Übergang bei einer ähnlichen Frequenz getrieben werden muss. Die Periodendauer dieser Oszillation beträgt 33.3 fs, was einem energetischen Abstand von 1000 cm^{-1} zwischen den Zuständen entspricht. In der Arbeit von Apanasevich et. al. wurde nichtlineare Fluoreszenzanregungsspektroskopie realisiert, indem die PL der Probe als Funktion von der Wellenlänge des anregenden IR-Lasers gemessen wurde. Bei Wellenzahlen von $13\,300 \text{ cm}^{-1}$ und $12\,900 \text{ cm}^{-1}$ wurde ein Anstieg der PL registriert, welchen die Autoren den direkten Zweiphotonenübergängen $^5G_5 \leftarrow ^5I_8$ sowie $^3H_6 \leftarrow ^5I_8$ zugeordnet haben. Diese Übergänge sollten demnach auch im Fourier-Spektrum der im Rahmen dieser Arbeit durchgeföhrten Messung (Abbildung 6.11) zu identifizieren sein.

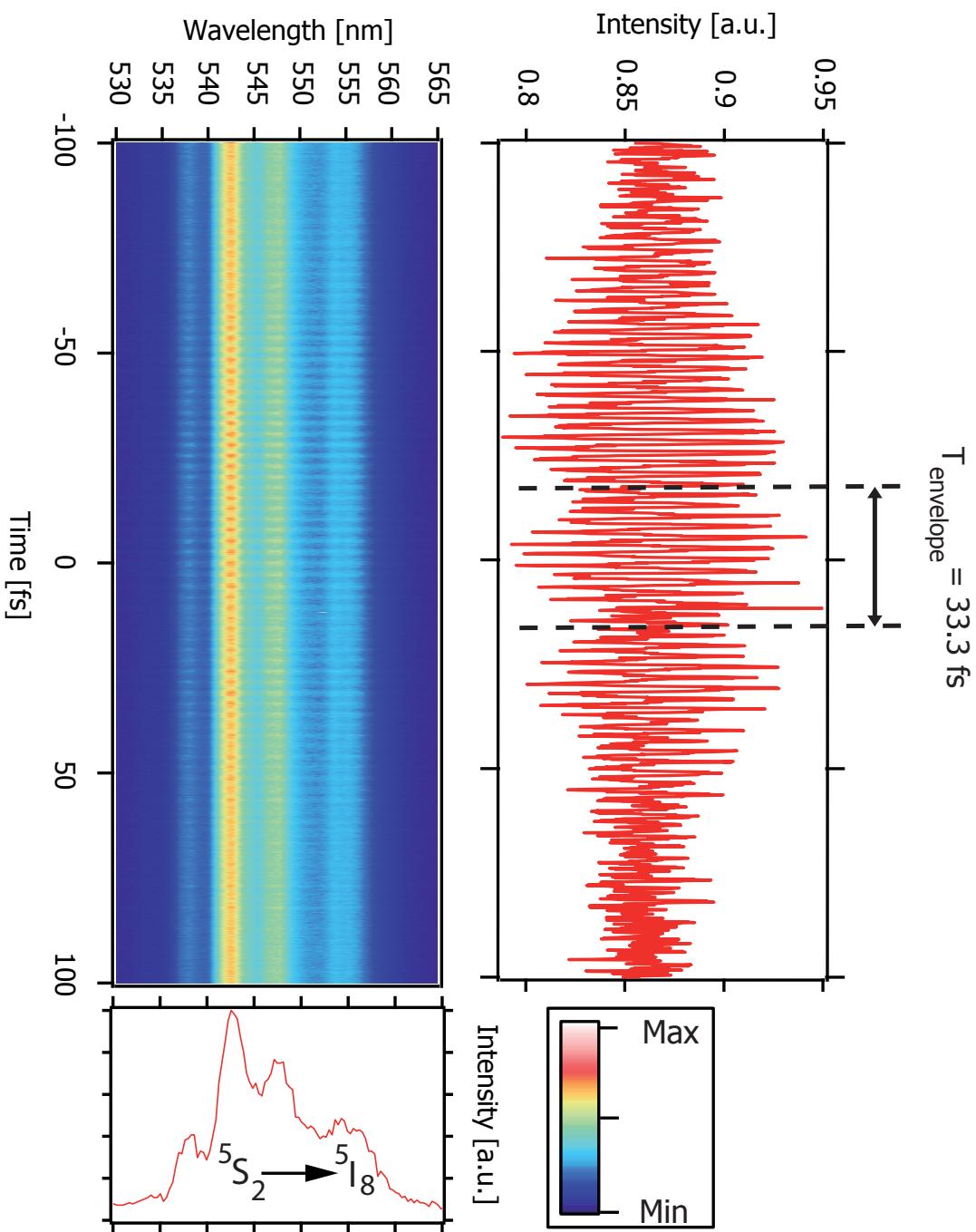


Abbildung 6.10: Spektral aufgelöstes PL-Signal (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) als Funktion des Pulsabstandes gemessen an Holmium dotierten Calciumfluorid NCs (links) und spektral integriertes Signal (rechts) sowie ein Schnitt durch das Emissionsspektrum (unten) bei einer Spitzenintensität von 6.1 TW cm^{-2} . Der Verlauf des integrierten Signals besitzt nahezu ein 1:1 Verhältnis, welches untypisch für einen Prozess höherer Ordnung ist. Detektiert wurde das ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ PL-Signal bei $18\,464 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 541.6 nm (Integration zwischen 535-560 nm), das eine zusätzliche Modulation der Einhüllenden mit der Periodendauer $T_{envelope}$ aufweist (im Folgenden als „Beating“ bezeichnet).

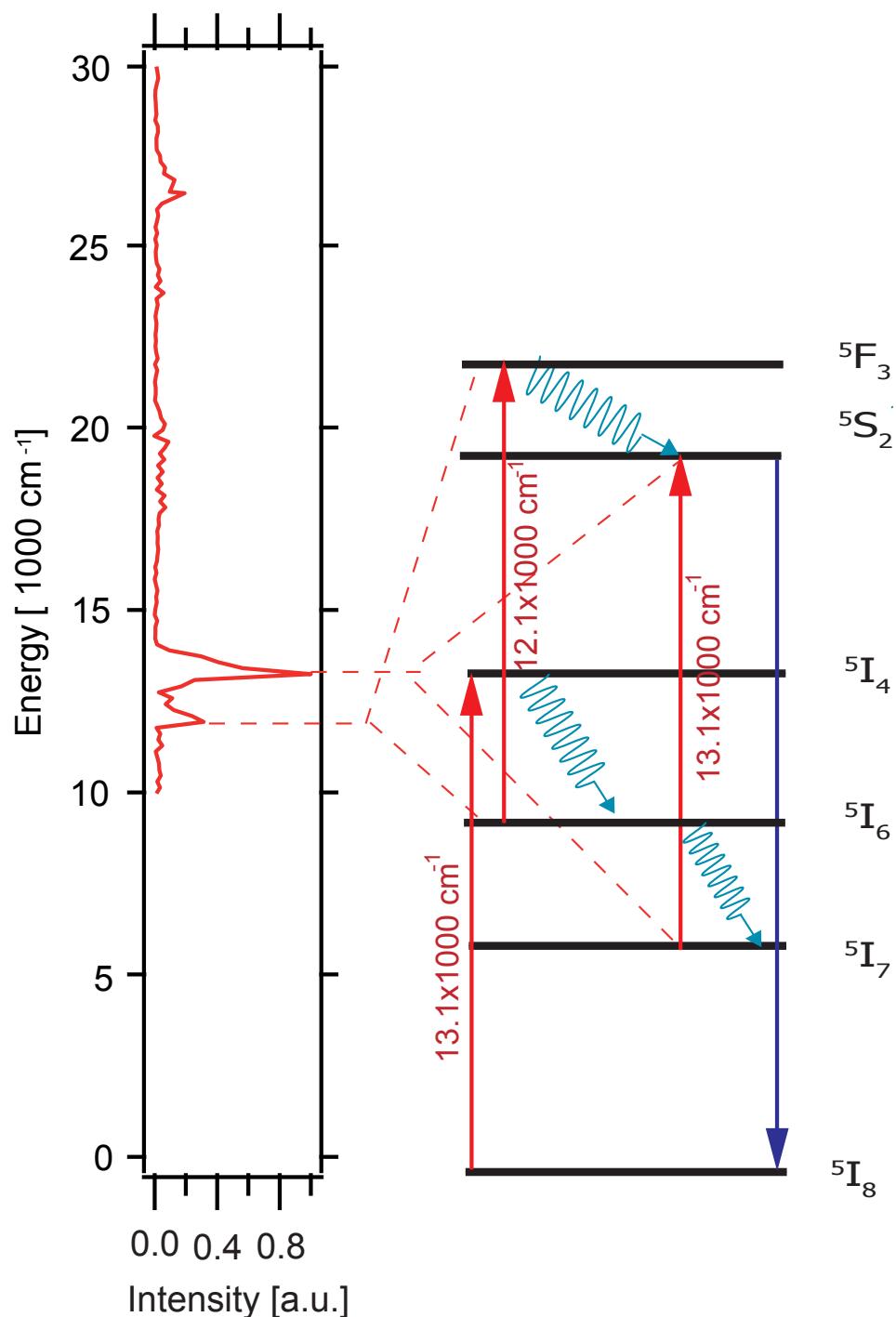


Abbildung 6.11: FT-Spektrum von Holmium dotierten Calciumfluorid NCs sowie quantitatives Termschema. Im Bereich um $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ befindet sich ein marginaler Beitrag, hingegen treten um $12\ 500\ \text{cm}^{-1}$ zwei deutlich erkennbare Strukturen auf, die den Übergängen $^5\text{S}_2 \leftarrow ^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$ und $^5\text{F}_3 \leftarrow ^5\text{I}_6$ zuzuordnen sind. Erstere beiden Übergänge überlagern sich im FT-Spektrum bei $13\ 100\ \text{cm}^{-1}$. Im Anschluß an die (einphotonische) Anregung $^5\text{I}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$ tritt strahlungslose Relaxation nach $^5\text{I}_6$ und $^5\text{I}_7$ auf, wodurch Population in diesen Zuständen akkumuliert wird. Darauffolgend findet ESA (excited state absorption) nach $^5\text{F}_3$ und $^5\text{S}_2$ statt, die als Messgröße fungierende PL erfolgt schlussendlich aus dem $^5\text{S}_2$ Zustand. Die Zustände $^5\text{I}_7$ und $^5\text{I}_6$ dienen mit Lebensdauern von ca. 12 ms bzw. ca. 3 ms als gutes Populationsreservoir, aus dem ESA stattfinden kann. Detektiert wurde das PL-Signal des $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ Übergangs bei $18\ 464\ \text{cm}^{-1}$ bzw. 541.6 nm.

Tatsächlich befindet sich im Bereich der (Zweiphotonen) Energie der Übergänge ein geringfügiger Beitrag (vgl. auch Abbildung 6.1). Wesentlich auffälliger hingegen ist das Auftreten von zwei Peaks bei $12\ 100\ \text{cm}^{-1}$ und $13\ 100\ \text{cm}^{-1}$, wobei Letzterer eine atypische Linienform besitzt. Diese sind den Übergängen $^5\text{S}_2 \leftarrow ^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$ und $^5\text{F}_3 \leftarrow ^5\text{I}_6$ zuzuordnen (Tabelle 6.3). Die Über-

Übergang	Literaturwerte aus [132]	FT-Spektroskopie	Bemerkung
$^5\text{I}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$	$13\ 329\ \text{cm}^{-1}$ 747.8 nm	$13\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 763.4 nm	GSA
$^5\text{F}_3 \leftarrow ^5\text{I}_6$	$12\ 057\ \text{cm}^{-1}$ 829.4 nm	$12\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 826.5 nm	ESA von $^5\text{I}_6$ (Lebensd. 3 ms)
$^5\text{S}_2 \leftarrow ^5\text{I}_7$	$13\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 747.8 nm	$13\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 763.4 nm	ESA von $^5\text{I}_7$ (Lebensd. 12 ms) maskiert von GSA
	Literaturwerte aus [132]	PL	
$^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$	$18\ 533\ \text{cm}^{-1}$ 539.6 nm	$18\ 464\ \text{cm}^{-1}$ 541.6 nm	- -

Tabelle 6.3: Zuordnung der relevanten elektronischen Übergänge des Ho^{3+} -Ions in Calciumfluorid NCs. Detektiert wurde das $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ PL-Signal bei $18\ 464\ \text{cm}^{-1}$ bzw. 541.6 nm.

lagerung der beiden erstgenannten Übergänge hat eine deutliche Auswirkung auf die spektroskopische Linienform, dennoch beträgt die Energiedifferenz der simultan angeregten Übergänge 1000 cm^{-1} , d.h. entspricht genau der Periodendauer des „Beatings“ im Zeitbereich (Abbildung 6.10). Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die dominierenden Kanäle der Aufwärtskonversion in dem untersuchten Spektralbereich identisch zu denen sind, die in [132] auf der Grundlage von inkohärenter Spektroskopie vorgeschlagen wurden. Durch die Absorption eines Photons wird zunächst ausgehend vom Grundzustand $^5\text{I}_8$ der Zustand $^5\text{I}_4$ bevölkert. Durch Multiphononenrelaxation erhalten die energetisch tiefer gelegenen Zustände wie $^5\text{I}_6$ und $^5\text{I}_7$ Population, die dann mit einem weiteren Photon zu Übergängen nach $^5\text{F}_3$ bzw. $^5\text{S}_2$ führen. Demzufolge werden simultan zum Grundzustandsübergang (aus $^5\text{I}_8$) zwei weitere Übergänge aus angeregten Zuständen ($^5\text{I}_6$ und $^5\text{I}_7$) getrieben. Da diese allerdings nur nach einer vorangegangenen Anregung Population akkumulieren können, muss eine Abhängigkeit von der Intensität der Laserstrahlung vorliegen. Aus diesem Grund wird das Doppelpulseperiment mit sonst gleichen Parametern wiederholt, allerdings für Peak-Intensitäten von 3.7, 2.5 und 1.3 TW cm^{-2} . Das vorangegangene Experiment hingegen wurde bei einer Peak-Intensität von 6.1 TW cm^{-2} durchgeführt (Abbildung 6.12). Es ist deutlich zu erkennen, dass als Folge der Reduzierung der Anregungsintensität die zusätzliche Modulation im PL-Signal abnimmt. Besonders drastisch fällt dies beim Vergleich von Unterabbildung (a) mit (d) auf.

In Abbildung (6.13) sind die untersuchten Lanthanid-Systeme und die Hauptmerkmale der Anregung sowie deren FT-Spektren in intuitiver Weise dargestellt. In (a) ist neben dem experimentellen FT-Spektrum für eine breitbandige Zweiphotonenanregung (Farbstoff) die zugehörige Simulation auf der Grundlage der nichtlinearen Optik (schwarz) dargestellt. Dazu wurde ausgehend von einem typischen experimentellen Laserspektrum mittels spektraler Kammpause der daraus resultierende zeitliche Pulsverlauf berechnet. Aufbauend auf diesem wurde die Autokorrelationsfunktion der zweiten Ordnung ermittelt, um daraus schlussendlich das zugehörige FT-Spektrum zu gewinnen. Dieses zeigt die bekannten Charakteristika, d.h. zwei gut sichtbare Beiträge der Felder erster- bzw. zweiter Ordnung des Laserpulses. In den experimentellen FT-Spektren fällt bei sämtlichen Experimenten im Bereich zwischen $15\ 000 - 20\ 000\ \text{cm}^{-2}$ ein geringfügiger Beitrag auf. In dem FT-Spektrum der Simulation konnte dieser anfänglich nicht nachgewiesen werden. Berücksichtigt man jedoch Streuverluste des Pulsformers, die als Folge der Phasensprünge auftreten, so kommt es zu einem Beitrag im entsprechenden Bereich

(Inset Abbildung 6.13 a). Dieser ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie in den experimentellen Daten. Dennoch kann mit Sicherheit attestiert werden, dass es sich um einen „parasitären“ Effekt handelt.

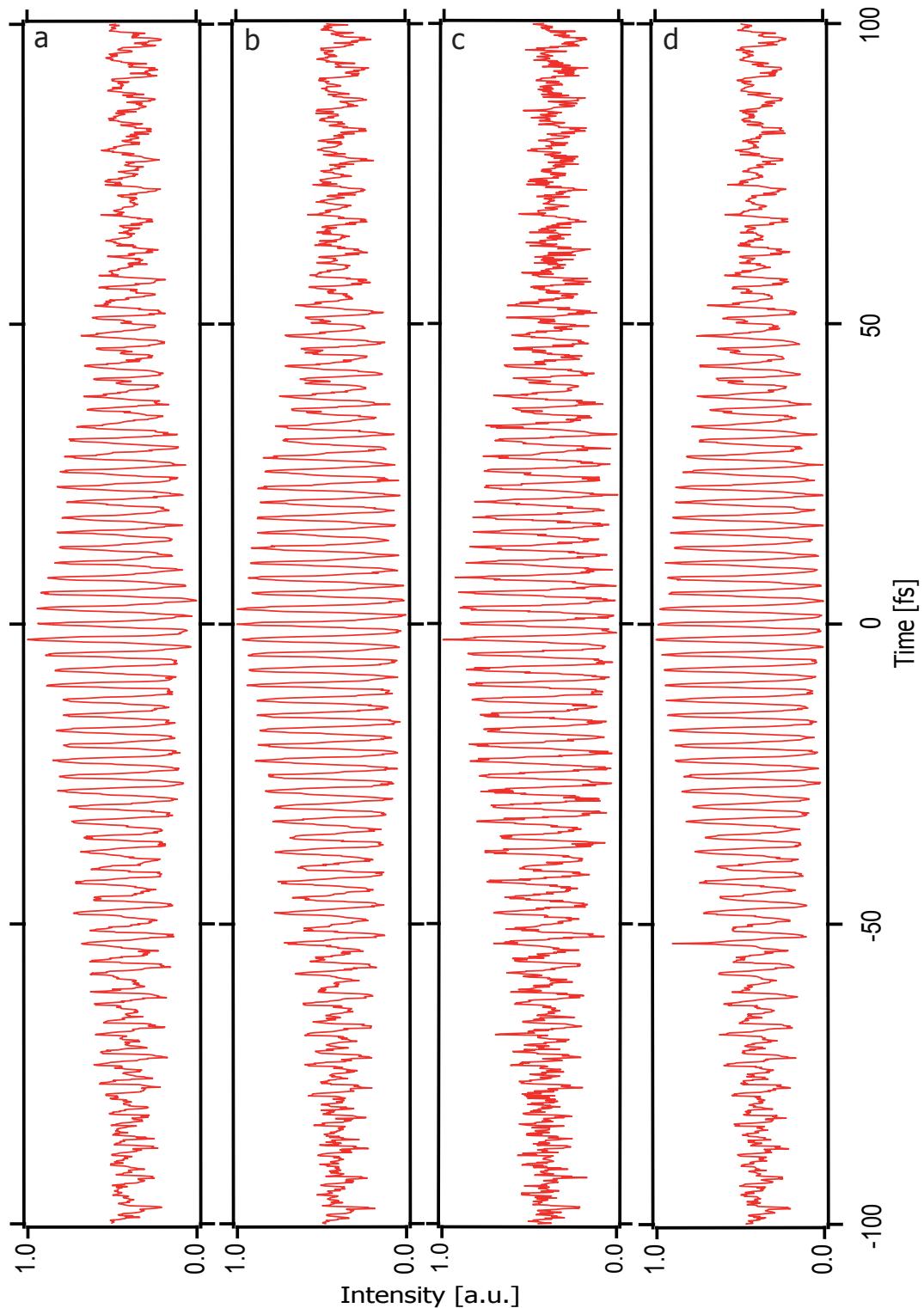


Abbildung 6.12: „Quantum-beating“ in Holmium dotierten Calciumfluorid NCs in Abhängigkeit der Fluenz. Bei einer hohen Peak-Intensität (6.1 TW cm^{-2}) ist in (a) deutlich der Einfluss einer Superposition zweier verschiedener Oszillationen zu erkennen. Eine Verminderung der Peak-Intensität auf 3.7 (b), 2.5 (c) und schließlich auf 1.3 TW cm^{-2} in (d) hat die Eliminierung der Einhüllenden Modulation zur Folge. Die Ursache dafür ist die geringere Bevölkerung der angeregten Zustände $^5\text{I}_6$ und $^5\text{I}_7$ und die damit einhergehende verminderte Ausbildung einer zeitabhängigen Polarisation die mit dem zweiten eintreffenden Puls interagieren könnte.

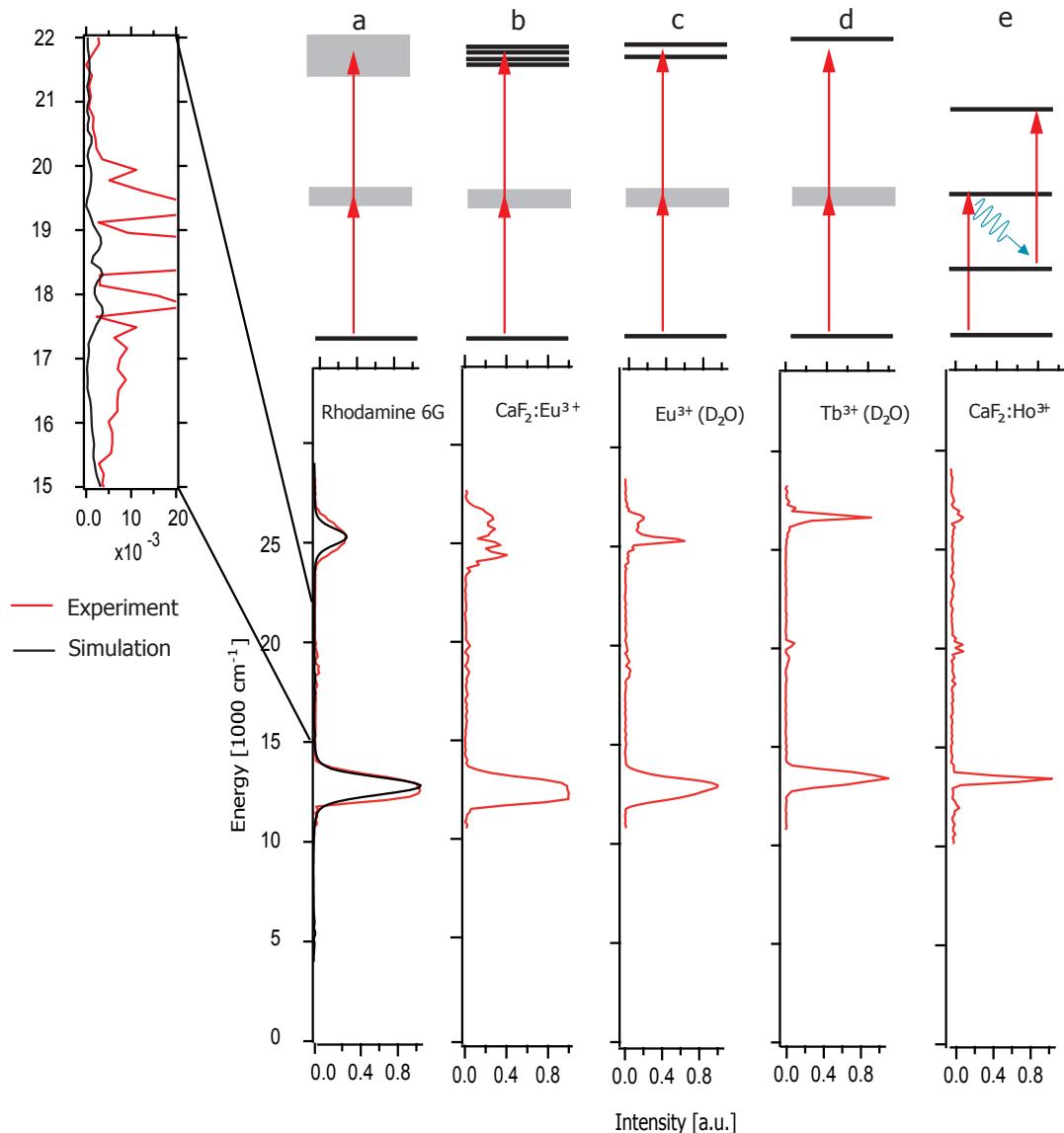


Abbildung 6.13: Qualitatives Termschema der Zweiphotonenanregung von verschiedenen (Lanthanid)-Systemen (oben) und den zugehörigen experimentellen FT-Spektren (unten, rot). Die Zweiphotonenanregung eines breitbandig absorbierenden Farbstoffes (Rhodamin 6G) spiegelt das Spektrum der zweiten Ordnung (bei $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$) des Laserpulses wieder, die Simulation wurde zum Vergleich ebenfalls dargestellt (schwarz) (a). Mehrere dicht benachbarte Zustände in Europium dotierten Calciumfluorid ($\text{CaF}_2 : \text{Eu}$) NCs bewirken eine Modulation des FT-Spektrums im Bereich um $2\omega_0$ (b). Zweiphotonen-Doppelresonanz im Europium-Deuterio Ion (c). In Bezug auf die Zentralfrequenz des Laserspektrums verstimmte und gut isolierte Zweiphotonenresonanz im Terbium-Deuterio Ion (d). Konsekutive Zweiphotonenanregung nach Relaxation in einen (realen) intermediaten Zustand in Holmium dotierten Calciumfluorid NCs (d). Typische experimentelle Spektren der ersten- bzw. zweiten Ordnung finden sich aus Platzgründen in Abbildung (6.1).

6.5 Kontroll-Landschaften

In diesem Abschnitt werden Kontroll-Landschaften der zweiphotonisch induzierten PL in Abhängigkeit von GDD-TOD ($S^{(2)}(\phi_2, \phi_3)$), Phasensprung ($S^{(2)}(\omega_{step}, \theta)$) und der sinusförmigen Modulationsfunktion ($S^{(2)}(T, \phi)$) der spektralen Phase bzw. deren Parameter untersucht.

Bei den $\text{CaF}_2 : \text{Eu}$ NCs handelt es sich um ein System, welches geringe Effekte im Doppel-pulseperiment zeigte und dort nicht explizit diskutiert wurde. Die Ursache dafür liegt in der Dichte von Zuständen im Bereich um $2\omega_0$ (vgl. Abbildung 6.13 b), die darüberhinaus nicht aufgelöst werden konnten und eine Zuordnung anhand Abbildung (6.1) nicht eindeutig möglich ist. In den Experimenten an den Halbleiter NCs wurde die GDD-TOD Phasenmodulation dazu genutzt, um auf der Grundlage einer Steigung des Zweiphotonenspektrums eine selektive Anregung zu erreichen. Das Zweiphotonenspektrum der $\text{CaF}_2 : \text{Eu}$ NCs kennzeichnet sich nicht durch einen Anstieg über die Bandbreite des Spektrums der zweiten Ordnung, weist aber dennoch eine Struktur auf. Im Folgenden wird die Sensitivität der GDD-TOD Phasenmodulation auf diese spektroskopische Struktur in einem Experiment näher untersucht. Zum Vergleich wird die selbe Messung unter den gleichen experimentellen Bedingungen mit dem (freien) Europium-Deuterio Ion in Lösung wiederholt. Die Parameter der Phasenmodulation werden in diesen Messungen wie in Unterabschnitt (5.4.2) angesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung (6.14) dargestellt. Das PL Spektrum (a) des Ions in der nanoskaligen Calciumfluorid-Matrix besteht aus vier Linien, die den Übergängen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3}$ zugeordnet werden können. Diese Emissionslinien sind „schärfer“ als die Linien, die als Folge der Anregung des solvatisierten Ions (b) auftreten. Dieses zeigt darüberhinaus nur zwei Übergänge ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ bzw. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), was auf die geringere Symmetrie in der Umgebung des Eu^{3+} Ions in flüssiger Phase zurückzuführen ist (s.a. Kapitel 2). Die erhöhte Linienbreite kann sowohl durch die größere Phononenenergie der (D_2O) Matrix, als auch durch Stöße mit den Lösemittel-Molekülen bedingt sein. Die Landschaften der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ PL als Funktion der Parameter ϕ_2 und ϕ_3 der GDD-TOD Phasenmodulation sind für die $\text{CaF}_2 : \text{Eu}$ NCs in (c) und für das Europium-Deuterio Ion in (d) dargestellt. Die Integration über die verbliebenen Emissionslinien eines betrachteten Systems führt jeweils zu identischen Landschaften. Jedoch unterscheiden sich die Landschaften in Abhängigkeit der Matrix grundlegend voneinander. Die im Fall einer Anregung in ein unmoduliertes und breitbandiges Kontinuum auftretende „schmetterlingsförmige“ Landschaft erhält für das Signal der $\text{CaF}_2 : \text{Eu}$ NCs eine zusätzliche Komponente, sodass eine „sternförmige“ Intensitätsverteilung resultiert. Die Landschaft der PL des Ions in D_2O hingegen ähnelt jener Landschaft, die im Rahmen der Experimente an den CdS NCs erhalten wurde (Abbildung 5.5 b). Die Simulationen auf Grundlage der Störungstheorie sind jeweils direkt unterhalb der experimentellen Daten in (e, f) gezeigt. Für diese wurde Gleichung (3.43) numerisch gelöst, wozu im Detail die 2ω Linienprofile der jeweiligen Systeme (Abbildung 6.13 c, d) benutzt wurden um den Verlauf von $g^{(2)}(\omega)$ zu berücksichtigen. Die Landschaft weist in Folge der wenig definierten Struktur im FT-Spektrum, welches für die Simulation herangezogen wurde (Abbildung 6.13 b), d.h. im Fall der $\text{CaF}_2 : \text{Eu}$ NCs keine perfekte Übereinstimmung auf. Dennoch werden deren Charakteristika tendenziell gut wiedergegeben.

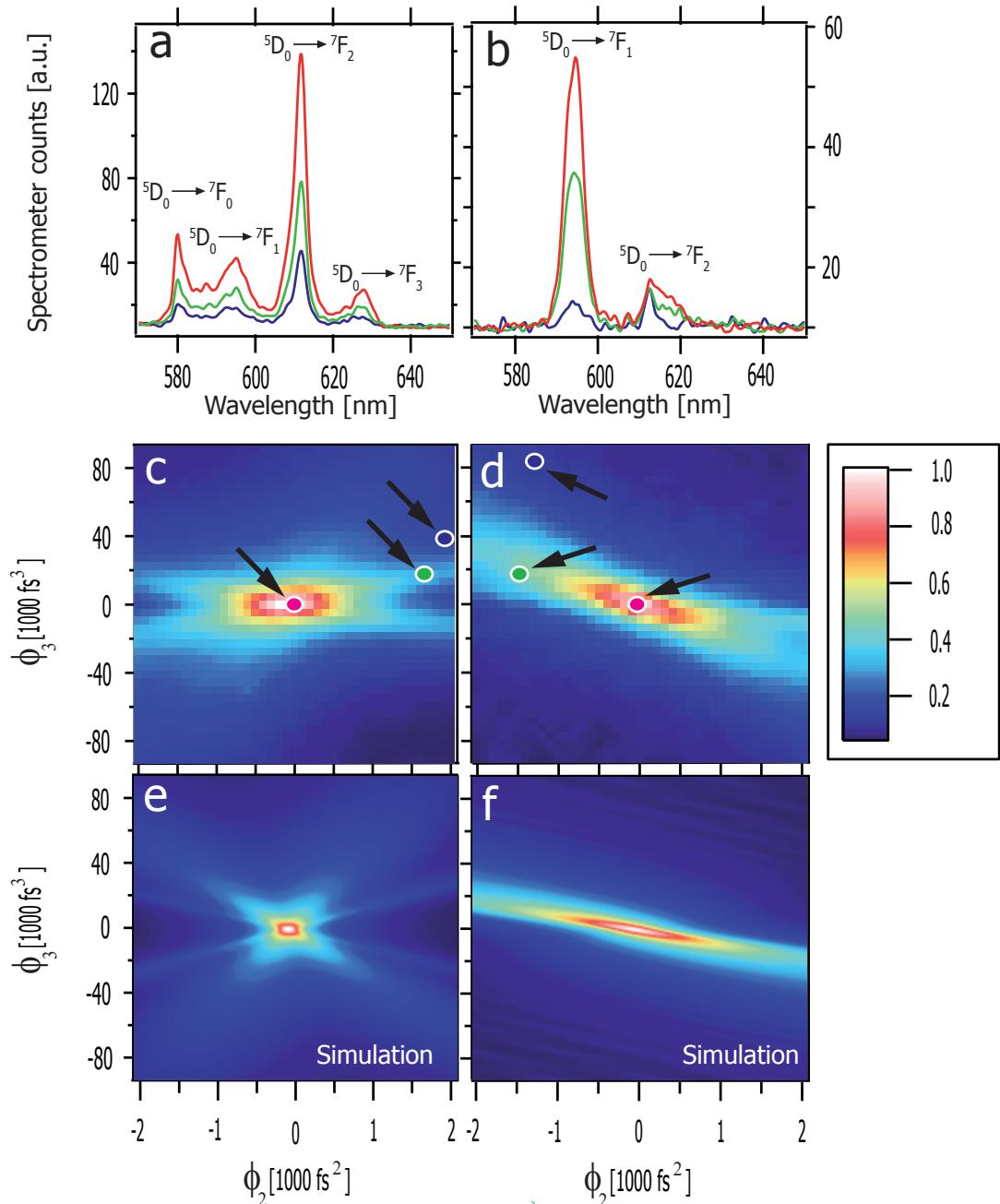


Abbildung 6.14: Kontrolle der zweiphotonisch induzierten PL von Europium dotierten Calciumfluorid NCs (PL-Spektrum a) und dem Europium-Deuterio Ion (PL-Spektrum b) durch GDD-TOD Phasenmodulation. Die Farbzufuhrung der Spektren entspricht den mit Pfeilen markierten Parameterkombinationen in den experimentellen Landschaften (c, d). Dasselbe Ion zeigt in Abhängigkeit seiner Umgebung unterschiedliche Spektren, in denen u.a. das Intensitätsverhältnis des Hypersensitiven ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergangs bei 611.5 nm relativ zum ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Übergang bei 591.8 nm in den NCs größer, als im Europium-Deuterio Ion ist. Die an den NCs gemessene Landschaft (c) nimmt eine sternförmige Gestalt an, wohingegen die Landschaft des Europium-Deuterio Ions (d) entlang der Diagonalrichtung geneigt ist. In beiden Fällen wurden die Landschaften durch Integration (580-600 nm) über die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ PL gewonnen, fallen aber für die verbleibenden Emissionen identisch aus. Die Simulationen der Landschaften sind jeweils direkt unter den experimentellen Daten in (e, f) dargestellt.

In Abbildung (6.15) sind die Ergebnisse für die Phasensprungmodulation am Europium-Deuterio Ion dargestellt. Die experimentelle Landschaft (a) weist für Sprungpositionen die außerhalb des Spektrums liegen das maximale Signal auf. Dieses Verhalten ist auch bei einer Zweiphotonenanregung in ein gleichförmiges Kontinuum, bzw. für nichtlineare nichtresonante Prozesse der zweiten Ordnung (SHG) zu beobachten (Abbildung 4.8, b). Bei einer Phasensprungposition von $2.36 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ kommt es allerdings nach vorangegangener Signalreduktion zu einer erneuten Signalerhöhung, obwohl der resultierende Puls eine stärkere Modulation erfährt, d.h. folglich eine größere Pulsdauer aufweist. Diese Signalerhöhung tritt bei einer Anregung in ein gleichförmiges Kontinuum (Farbstoff) nicht auf (vgl. Abbildung 6.15 e). Der Effekt ist jedoch verhältnismäßig gering, was auch an den PL Spektren (b) ausgewählter Punkte in der Landschaft abzulesen ist. Die Simulation auf Grundlage der störungstheoretischen Betrachtungsweise (c) gibt die Messung gut wieder. Für diese wurde Gleichung (3.43) numerisch gelöst und das 2ω Linioprofil des Europium Deuterion-Ions (Abbildung 6.13 c) benutzt, um den Verlauf von $g^{(2)}(\omega)$ zu berücksichtigen. Die numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (d) führt zu einem sehr ähnlichen Resultat, jedoch steigt das Signal bei $2.39 \frac{\text{rad}}{\text{fs}}$ bis auf den Ausgangswert (bandbreitebegrenzter Puls) wieder an. An dieser Stelle wurde die TDSE für das in Abbildung (6.13 c oben) skizzierte diskrete Level-System gelöst. Die energetische Lage der Level entspricht den „Peak“-Positionen im FT-Spektrum. Die geringere Abundanz des oberen Levels wurde durch eine geringere Kopplungsstärke (0.25) vs. 1.0 modelliert. Die Schnitte durch die experimentellen (rote Rauten) und simulierten Landschaften (grün, s.a. Legende) bei $\theta = \pi$ sind in (e) dargestellt. Zusätzlich wurde auch der Schnitt (schwarze Dreiecke) durch die am Farbstoff gemessene Landschaft, der keine Signalerhöhung erkennen lässt, mit in die Abbildung aufgenommen. Somit kann auch hier eine residuale Phase als Ursache für die Erhöhung des Signals ausgeschlossen werden. In Abbildung (6.16) sind die Ergebnisse der Wiederholung des Phasensprung Experiments am Terbium Deuterio-Ion zusammengefasst.

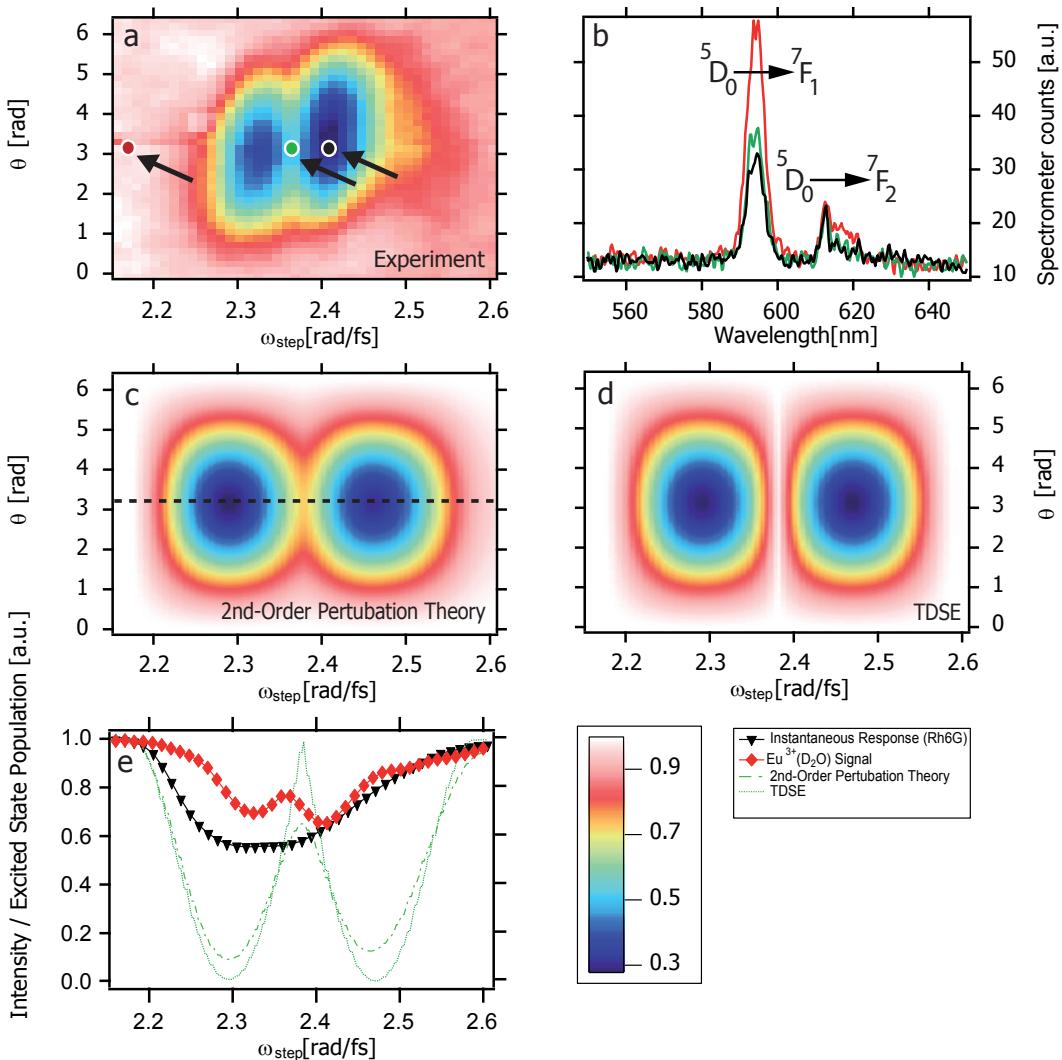


Abbildung 6.15: Kontrolle der zweiphotonisch induzierten PL des Europium-Deuterio Ions via Phasensprung. Die Farbzuzuordnung der mit Pfeilen markierten Parameterkombinationen in der experimentellen Landschaft (a) entspricht den PL Spektren (b). Die Simulationen auf Grundlage der Störungstheorie sowie der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung sind in (c, d) dargestellt. Die endliche Breite der Übergänge, die bei (c) in Form des 2ω Linienprofils berücksichtigt wurde (Details zuvor im Text), hat zur Folge, dass das Signal nicht wieder bis auf den Maximalwert ansteigt. Hingegen entspricht (c) einem diskreten Zustandssystem, in dem der modulierte Puls eine genauso effiziente Anregung wie der bandbreitebegrenzte Puls ermöglicht. In (e) sind Schnitte (bei $\theta = \pi$) durch die experimentellen Landschaften des Europium-Deuterio Ions (rote Rauten) sowie durch eine Landschaft die an Rhodamin 6G aufgenommen wurde, (schwarze Dreiecke) wiedergegeben. Schnitte durch die simulierten Landschaften sind in grün dargestellt (s.a. Legende).

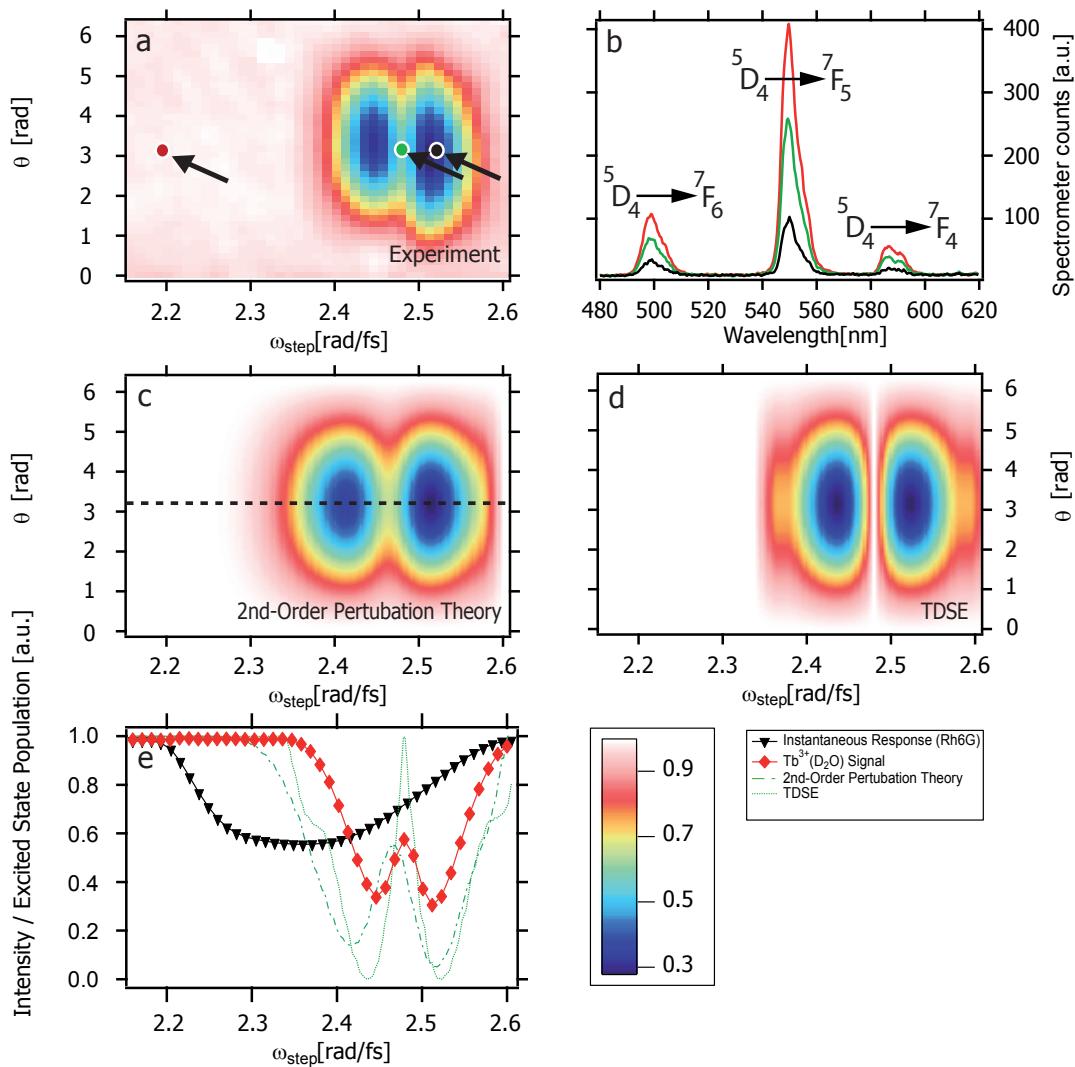


Abbildung 6.16: Kontrolle der zweiphotonisch induzierten PL des Terbium-Deuterio Ions via Phasensprung. Für die Simulation in (c) wurde das 2ω Linienprofil (Abbildung 6.13 d) verwendet bzw. hier in (d) die TDSE für das diskrete Zustands-System aus Abbildung (6.13 d oben) gelöst. Sonst wie in Abbildung (6.15) beschrieben. Das Intervall der Phasensprungposition wurde bewusst identisch zu der vorangegangenen Messung am Europium-Deuterio Ion gewählt, um den Einfluss der Resonanzverstimmung zu verdeutlichen. Besonders anschaulich tritt diese im direkten Vergleich des phasenabhängigen Terbiumsignals (e, rote Rauten) mit dem Signal des breitbandig absorbierenden Farbstoffes (e, schwarze Dreiecke) in Erscheinung.

Die experimentelle Landschaft der $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ PL ist in (a) dargestellt. Diese ähnelt den Messungen am Europium Deuterio-Ion, allerdings ist die sonst zentral gelegene Struktur hin zu höheren Sprungfrequenzen verschoben, was in Anbetracht der relativ zur Zentralfrequenz des Lasers verstimmten Resonanz auch zu erwarten ist. Das PL Signal (grünes Spektrum in b) an der Phasensprung-Position (ω_{step}) die identisch mit der Position der Resonanz des Ions ist, erscheint deutlich gegenüber dem minimalen Signal erhöht. In den Simulationen (c) und (d) ist eine ähnliche Tendenz wie im Fall des Europium Deuterio-Ions klar zu erkennen. Die Simulation auf Grundlage der Störungstheorie (c) liefert die beste Übereinstimmung, welche sich in der Signalhöhe an der Position der Resonanz misst. Besonders eindrucksvoll tritt der Unterschied im Anregungsverhalten in den Schnitten durch die Landschaften (e) zu Tage. Verglichen mit dem Farbstoff (schwarze Dreiecke) bricht das Signal des Terbium Deuterio-Ions erst bei höheren

Sprungfrequenzen ein.

In den abschließenden Experimenten dieser Arbeit kommt die sinusförmige Phasenmodulation (Gleichung 4.19) zum Einsatz. Bei einer konstanten Amplitude A von 1 rad wird die Sinusfrequenz T von 0-70 fs und die Phase ϕ von 0 bis 2π variiert. Die im Verlauf dieser Messung detektierten PL Signale sind jeweils identisch zu denen der vorangegangenen Messungen. Für eine Zweiphotonenanregung in ein breitbandiges Kontinuum wird keine Modulation der Landschaft entlang der ϕ -Achse erwartet, dafür aber eine Signalabnahme mit zunehmender Frequenz T (vgl. Abbildung 4.8 a). In Abbildung (6.17) sind die Landschaften für die sinusförmige Phasenmodulation sowie zugehörige PL Spektren (b) an ausgewählten Positionen in den Landschaften dargestellt. Entlang der vertikalen Achse ist für größere Sinus-Frequenzen in zwei Bereichen eine Signalerhöhung zu erkennen. Diese kann besonders anschaulich im Spektralbereich des elektrischen Feldes der zweiten Ordnung nachvollzogen werden. Eine Signalerhöhung tritt immer dann ein, wenn das modulierte Spektrum der zweiten Ordnung als Folge der Phasenmodulation die Resonanz des Systems überstreicht. Dies wird durch eine Variation der Phase ϕ , die Einfluss auf die spektrale Position dieser Maxima hat, erreicht. Die Erhöhung der Frequenz der sinusförmigen Phasenmodulation führt zu einem Interferenzmuster im Spektrum der zweiten Ordnung mit einer zunehmenden Anzahl schärfer werdender Maxima. Wenn die Linienbreite des betreffenden Systems demnach größer bzw. gleich der Bandbreite des Spektrums der zweiten Ordnung ist, kann für zunehmende Sinusfrequenz keine Signalsteigerung erreicht werden, da das Überlappintegrale (Gleichung 3.43) konstant ist. Wenn umgekehrt die Linienbreite sehr klein ist, wie es bei Atomen in der Gasphase der Fall ist, wird eine Erhöhung des Signals auf den Wert erwartet, der vom bandbreitebegrenzten Puls hervorgerufen wird und dies auch für große Sinusfrequenzen. Auf Grundlage der Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts ist ersichtlich, daß das Europium Deuterio-Ion ein Mittelmaß zwischen den Extremfällen eines Kontinuums und einer scharfen Resonanz darstellt, was sich im Erscheinungsbild der Landschaft widerspiegelt. Die Simulation auf Grundlage der Störungstheorie (c) gibt die Strukturen und den Kontrastverlust gut wieder, der durch die nicht zu vernachlässigende Linienbreite verursacht wird. Für die iterative Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung hingegen stimmen die Strukturen und deren Positionen mit den experimentellen Daten überein. Der Kontrastverlust wird in dieser Simulation jedoch nicht reproduziert, wodurch das Vorhandensein einer Doppelresonanz, d.h. von zwei Zuständen im Bereich der Zweiphotonenenergie als alleinige Ursache ausgeschlossen werden kann. Die Simulationen die jeweils in (c, d) der Abbildungen (6.17) und (6.18) präsentiert werden, wurden wie im vorangegangenen Abschnitt auf der Grundlage von Gleichung (3.43) und den zugehörigen 2ω Linienprofilen aus Abbildung (6.13) bzw. durch Lösung der TDSE für die ebenfalls dort skizzierten diskreten Zustandssysteme vorgenommen. Zusätzlich wurden jeweils in der Unterabbildung (d) die Landschaft für dasselbe Zustandssystem, dem auch (c) zu Grunde liegt, dargestellt. Allerdings wurden wie in Unterabschnitt (3.7.2.2) des Grundlagenteils vorgestellt, die reelwertigen Eigenenergien E_n gegen komplexwertige Energien der Form $E_n - i\frac{\gamma}{2}$ ersetzt. Dabei wird ein fester Wert von $\gamma = 0.04$ eV, der einer Halbwertsbreite von 322 cm^{-1} entspricht und ungefähr die beim Europium bzw. Terbium Deuterio-Ion beobachtete Linienbreite der einzelnen Übergänge wiedergibt, verwendet. Bezieht man diese Dissipation bzw. den spontanen Zerfall in der geschilderten Art und Weise mit ein, hat dies ebenfalls einen realitätsgetreuen Kontrastverlust in den simulierten Landschaften (e) zur Folge. Im Zusammenhang werden die Teilergebnisse von Experiment (rote Rauten), Simulation (grüne Linie, s.a. Legende) und der Anregung in ein breitbandiges Kontinuum (schwarze Dreiecke) in Form von horizontalen (f) sowie vertikalen Schnitten (g) dargestellt.

In Abbildung (6.18) wurden die experimentellen und simulierten Daten in der selben Weise für das Terbium Deuterio-Ion präsentiert. Die experimentelle Landschaft (a) weist einen geringen Kontrastverlust, verglichen mit dem vorangegangenen Experiment auf. Das PL Signal (b)

kann bei höheren Sinusfrequenzen ($T=50$ fs) durch die geeignete Variation der Phase effizient geschaltet werden, so dass es nahezu den Wert des bandbreitebegrenzten Pulses erreicht. Die Simulationen (c, d, e) stimmen gut mit dem Experiment überein. In den Schnitten durch die Landschaften (e, f) ist das „atomähnliche“ Anregungsverhalten ebenfalls sehr deutlich erkennbar.

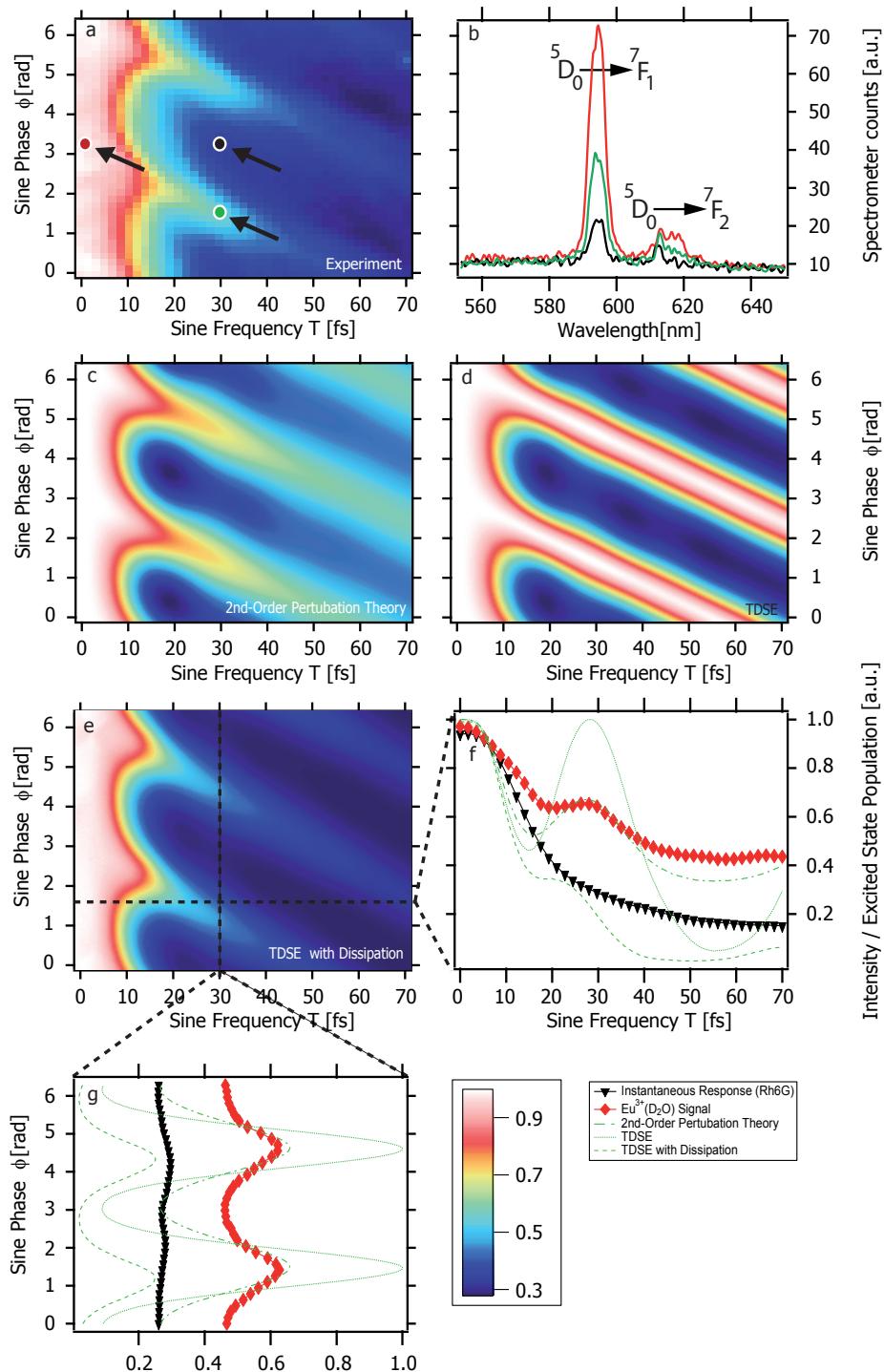


Abbildung 6.17: Kontrolle der zweiphotonisch induzierten PL des Europium-Deuterio Ions durch sinusförmige Phasenmodulation. Die experimentellen Landschaften sind in (a) und die zugehörigen PL Spektren in (b) wiedergegeben. Die Simulation auf Grundlage der Störungstheorie (c) spiegelt den Kontrastverlust bei steigender Sinus-Frequenz wieder. Im Gegensatz dazu bleibt dieser im Fall der Modellierung mittels TDSE (d) aus. Die Einbeziehung des spontanen Zerfalls ($\gamma = 0.04$ eV) in Bezug auf die beteiligten Zustände reproduziert den experimentellen Kontrastverlust und die Form der Strukturen (e). Horizontale sowie vertikale Schnitte durch die Landschaften sowie der Vergleich mit dem Farbstoff sind in (f, g) dargestellt.

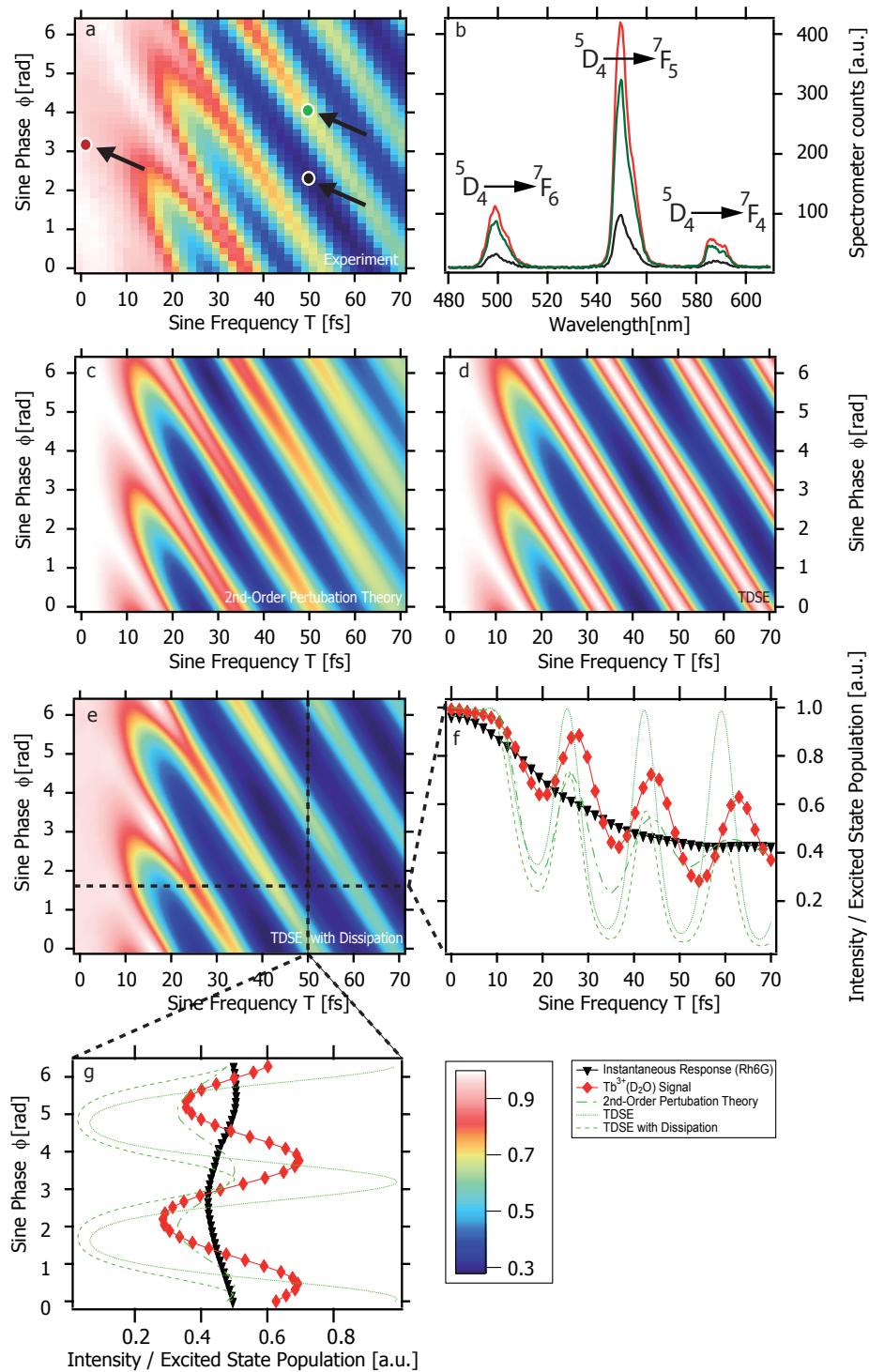


Abbildung 6.18: Kontrolle der zweiphotonisch induzierten PL des Terbium-Deutero Ions durch sinusförmige Phasenmodulation. Zuordnung wie in Abbildung (6.17) beschrieben. Der weniger prägnante Kontrastverlust in (a) geht primär auf die isolierte Resonanz, als auf einen verminderen spontanen Zerfall zurück (ebenfalls $\gamma = 0.04$ eV). Durch die Variation der Phase bei höherer Sinus-Frequenz (50 fs) kann die PL effektiv geschaltet werden und erreicht dabei nahezu die Signalstärke, die durch den bandbreitebegrenzten Puls hervorgerufen wird (b).

6.6 Schlussfolgerungen

In dieser letzten Serie von Experimenten bestätigte sich, dass der via Phasenkamm generierte Doppelpuls eine geeignete Sonde zur Untersuchung systemspezifischer Zweiphotonenanregung darstellt, obwohl die Nebenpulse ein Nachteil dieser Technik sind, der bei herkömmlicher Interferometrie gar nicht erst auftritt. Diese verursachen einen parasitären Beitrag zum Signal, der sich im FT-Spektrum der Systeme jeweils zwischen 18 000 und 20 000 cm⁻¹ (Abbildung 6.13) befindet und auch in der Referenzmessung an Rhodamin 6G sichtbar ist. Der Ursprung des Beitrages konnte durch numerisch Simulation (Abbildung 6.13 Inset zu a) zweifelsfrei auf die Eigenschaften des spektralen Phasenkamms zurückgeführt werden. Dennoch ist es möglich, auf diese Weise kohärente Prozesse direkt im Zeitbereich zu untersuchen und auf der Grundlage von Literaturdaten eine Zuordnung beteiligter Zustände mit hoher Übereinstimmung vorzunehmen. Die kohärenten Prozesse unterscheiden sich nur in sofern von ihren Pendants, die bereits in der Gasphase beobachtet werden konnten, als dass die Zeitskala ihrer Persistenz verkürzt ist. Ferner ergibt sich für die Zweiphotonenanregung mit etablierten Pulsformen (Landschaften) dieselbe Erkenntnis, die besonders deutlich an einem Beispiel, nämlich der sinusförmigen Phasenmodulation sichtbar ist. Mittels der Phase (der Subpulse) kann für einen bestimmten Subpulsabstand, d.h. eine feste Frequenz T die Anregung kontrolliert werden. Je länger die im angeregten Zustand induzierte Polarisation besteht, desto höher darf die Frequenz gewählt werden, um Kontrolle noch zu gewährleisten. Neben dem störungstheoretischen Ansatz lieferte bereits die (voll kohärente) Modellierung im Rahmen der TDSE auf Grundlage der Literaturdaten eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Erst durch die Einbeziehung des spontanen Zerfalls, d.h. jenem Prozess welcher die Zeitskala auf der Kontrolle ausgeübt werden kann nach oben limitiert, wird der Kontrastverlust in den experimentellen Daten exakt reproduziert (Abbildungen 6.17 und 6.18). Die (Multi-Elektron) Lanthanid-Systeme verhalten sich in den hier durchgeführten Experimenten genauso, wie es bereits teilweise für Einelektronensysteme in der Gasphase gezeigt werden konnte, sofern die aus den zusätzlichen Wechselwirkungen resultierende energetische Aufspaltung semiempirisch berücksichtigt wird. Als unerwartetes Ergebnis ist zu werten, dass eine kristalline Matrix (CaF₂ : Eu NCs) trotz geringerer Phononenenergie, d.h. geringerer Ankopplung an die Matrix bzw. Phononenmoden, geringfügigere kohärente Effekte zeigt (Abbildung 6.13 b, c bzw. im Zeitbereich Abbildung 6.4), als dasselbe Ion in der Matrix mit vergleichsweise hoher Phononenenergie (D₂O). Auch konnten die Übergänge in (b) auf Grund der wenig definierten Struktur den Literaturdaten nicht eindeutig zugeordnet werden. Da die PL nicht zustandsselektiv ist, tritt eine Mittelung über die einzelnen oszillatorischen Beiträge ein. Auch auf der Grundlage der PL-Spektren, die im Kristall deutlich geringere Linienbreiten aufweisen (Abbildung 5.5, oben) ist dieses Verhalten zumindest nicht sofort nachzuvollziehen. Die Erhöhung der Anzahl von Linien im PL-Spektrum der NCs lässt allerdings die Vermutung zu, dass auch für die Anregung mehr Zustände zur Verfügung stehen, als es für das Ion in Lösung der Fall ist. Das Argument der elektronischen Abschirmung von optisch aktiven Elektronen der Lanthanide ist demzufolge nicht hinreichend für lange Kohärenzzeiten und somit eine effektive Kontrolle. Ebenso wichtig ist das isolierte Vorliegen der Zielzustände. Dennoch unterstreichen diese Beobachtungen die Generalität fundamentaler Prinzipien der *Kohärenten Kontrolle* und dies an Systemen, die sowohl in Bezug auf ihre Größenordnung als auch durch die Ankopplung an ihre Umgebung zwischen Atomen und Molekülen einzuordnen, d.h. mesoskopisch sind. Wenngleich bei diesen Experimenten „Confinement-Effekte“ eine untergeordnete Stellung einnehmen. Auch können die hier durchgeführten Experimente ggü. solchen bislang in der flüssigen bzw. kondensierten Phase durchgeführten, abgegrenzt werden. Dies begründet sich im Nachweis elektronischer Kohärenzen, die deutlich länger bestehen als die übliche Dauer von fs-Laserpulsen beträgt und darüber hinaus direkt über die Interferenzfähigkeit in einem Doppel-pulseexperiment nachgewiesen werden konnten. Holmium dotierte Calciumfluorid NCs haben in

den Experimenten keine Sensitivität auf die etablierten Pulsformen (via GDD-TOD-, Sinus- und Phasensprungmodulation) gezeigt. Die mittels Phasenkamm erzeugten Pulssequenzen haben sich dennoch auch an diesem System als spektroskopisches Werkzeug als geeignet erwiesen. Die beobachteten kohärenten Effekte im aufwärtskonvertierten PL-Signal der NCs lassen sich nicht mit dem vorgestellten störungstheoretischen Modell der Zweiphotonenanregung bzw. dem N-Niveau-System beschreiben, da es sich hierbei weder um eine direkte Zweiphotonenabsorption bzw. eine solche mit intermediatem Zwischenschritt im eigentlichen Sinne handelt. Im Unterschied zu den Experimenten an Europium und Terbium besteht in diesem Fall keine feste Phasenbeziehung zwischen den Photonen, die aus dem Grundzustand und denen die aus einem der angeregten Zustände heraus absorbiert werden. Die in den einzelnen Zuständen jeweils vom ersten Puls induzierten zeitabhängigen Polarisationen können aber dennoch mit dem zweiten Puls interagieren, so dass bei einer ausreichenden Besetzung der Zustände 5I_6 und 5I_7 , die durch eine Erhöhung der Fluenz bewerkstelligt werden kann, ein „Beating“ (Abbildung 6.12) auftritt. Im Gegensatz zu herkömmlicher Zweiphotonenanregusspektroskopie kann mit dieser Methode zwischen direkter Zweiphotonenanregung (Europium, Terbium) und der konsekutiven Form (Holmium) zweifelsfrei differenziert werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Das erstmalig von Broers und Noordam [123] am atomaren Modellsystem vorgestellte Konzept der *Fokussierung spektraler Energie* welches zunächst eine Erweiterung im Hinblick auf Pulsformungsverfahren¹ [81] erfuhr, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig für die selektive Anregung von Halbleiter Nanokristallen eingesetzt. Ferner erfolgte der Nachweis kohärenter Eigenschaften an Calciumfluorid Nanokristallen, die mit dreiwertigen Lanthanid-Ionen dotiert wurden. Dieser wurde ebenfalls für die „freien Ionen“ von Europium und Terbium in Lösung erbracht, die eine bislang noch nicht beobachtete Übereinstimmung zum kohärenten Verhalten von Atomen aufweisen.

Für die Halbleiter Nanokristalle ergibt sich aus dem Resultat der Untersuchungen eine unmittelbare Anwendbarkeit als Pulsform-sensitives Kontrast-Reagenz bzw. Fluorophor in der Zweiphotonenmikroskopie. Bedingt durch die außerordentliche Photostabilität und den großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt sind NCs einer möglichen Alternative (Organischen Farbstoffen) gegenüber, deutlich überlegen. Der in der Anregbarkeit von CdSe und CdS NCs erzielte Kontrast, hängt neben dem Zweiphotonenanregungsspektrum maßgeblich von den eingesetzten Phasenmodulationsfunktionen ab. Genauer, von der Eigenschaft dieser, die Einhüllende des spektralen elektrischen Feldes der zweiten Ordnung in der Weise zu modulieren, dass für die Zweiphotonenanregungsspektren beider NC-Typen ein deutlich unterschiedlicher Überlapp resultiert. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass bei Kontrolle der Zweiphotonenanregung mittels Phasensprung ein geringerer Anregungskontrast erzielt wird, als vergleichsweise mit der GDD-TOD Phasenmodulation. Die inherent bessere spektroskopische Auflösung via GDD-TOD Phasenmodulation wurde zusätzlich zum Experiment und numerischen Simulationen, durch die analytische Beschreibung der Spektren zweiter Ordnung belegt. In dieser Arbeit erfolgte neben dem Beweis der Operativität von spektraler Interferenz zweiter Ordnung für kolloidale Nanokristalle, eine detaillierte Analyse der Wechselwirkung. Diese wurde unter der Verwendung von Literaturdaten in Form von Zweiphotonenanregungsspektren der Nanokristalle simuliert. Die von Nanokristallen mit sehr ähnlichen Durchmessern und synthetischer Herkunft stammenden Zweiphotonenanregungsspektren, lieferten eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen simulierten- und experimentellen Landschaften. Die Steuerbarkeit des PL-Signals beider NC-Typen ist nicht so stark ausgeprägt, wie es bei atomaren Systemen mit isolierten Resonanzen der Fall gewesen wäre. In der Praxis ist der maximal erreichbare Kontrast dennoch ausreichend, um in der Zweiphotonenmikroskopie durch die Wahl der Pulsform eine Bildgebung zu gewährleisten. Zu diesem Zweck muss jeweils der andere NC Typ in den zu kontrastierenden Zellkompartimenten vorliegen, was mittels etablierter immuncytochemischer Methoden schon zum Standard

¹in den Arbeiten von Silberberg unter der Bezeichnung *spektrale Interferenz zweiter Ordnung*

gehört. Ein unerwartetes Ergebnis ist der Sachverhalt, dass durch die systematische Variation des NC-Durchmessers, zumindest für CdSe keinerlei Unterschiede in den Kontrolllandschaften und somit im phasenabhängigen Anregungsverhalten feststellbar waren. Dies wird insbesondere dadurch verdeutlicht, dass gerade die Größenabhängigkeit der Übergangsenergien das hervorstechendste Charakteristikum von Quantenpunkten bzw. Nanokristallen ist. Eine Erklärung ist die unzureichende Modulation der Dichte von zweiphotonisch adressierbaren Zuständen, im Bereich des Spektrums der zweiten Ordnung der Laserpulse. Obwohl das Kontrollkonzept der spektralen Interferenz auch bei inhomogen verbreiterten NC-Ensembles operativ ist, konnte kohärentes Anregungsverhalten nicht direkt im Zeitbereich nachgewiesen werden, da diese Prozesse vermutlich auf Zeitskalen ablaufen, die unterhalb der verfügbaren Pulsdauer liegen.

Da dies, wie sich herausstellte jedoch nicht für die ebenfalls untersuchten Lanthanid-Systeme gilt, konnten elektronische Kohärenzen in diesem Fall sogar für die Spektroskopie genutzt werden. Der Vorteil gegenüber herkömmlicher nichtlinearer Anregungsspektroskopie konnte anhand von Holmium-dotierten Calciumfluorid Nanokristallen demonstriert werden. Bei der Detektion des aufwärtskonvertierten Signals auf herkömmliche Weise, d.h. als bloße Funktion der Wellenlänge eines anregenden (IR) Lasers, kommt es zum Signalanstieg, sofern die Wellenlänge mit der Position einer Resonanz übereinstimmt. Aus dieser Art von Experiment ist jedoch nicht ersichtlich, ob der Signalanstieg auf einen intermediären Zustand zurückzuführen ist, oder auf eine direkte Zweiphotonenabsorption. In den FT-Spektren der via Phasenkamm erzeugten Autokorrelationsfunktionen ist dieser Unterschied hingegen sofort zu erkennen. Würde für das Experiment an diesem System ein interferometrisch erzeugtes Doppelpulspaar eingesetzt werden, so würden die optischen Interferenzen die quantenmechanischen maskieren. Die Wechselwirkung dieses Systems mit den via Phasenkamm generierten Doppelpulsen kann auf Grund der nachweislich konsekutiven Anregung mit zwischengeschalteter Relaxation nicht durch Lösung der TDSE modelliert werden. Die Übergänge die mittels FT-Spektroskopie identifiziert werden konnten, legen jedoch einen Anregungsprozess nahe, der mit der (aktuellen) Literatur in Einklang ist. Der Beweis für das Vorhandensein von Kohärenzen die bei Raumtemperatur und auch in flüssiger Phase auf einer experimentell leicht zugänglichen Zeitskala persistieren, birgt darüberhinaus ebenfalls durch die industrielle Relevanz der Systeme, ein Anwendungspotential. Anders als im Fall der Halbleiter NCs bzw. einem vergleichbaren Einsatz als physiologisch unbedenkliches nichtlineares Fluorophor, sind für die nachfolgende Verwendung noch weitere Arbeiten erforderlich. Die hohe Anregungsselektivität der in flüssiger Phase untersuchten Lanthanid-Ionen, könnte sich in Kombination mit einer Folgereaktion zu deren Gewinnung eignen. Prinzipiell müsste es sich bei dieser Folgereaktion um eine Ligandensubstitution handeln, die durch eine Photoaktivierung ausgelöst wird, wobei letztere den selektiven Schritt in dem Gewinnungsprozess bildet. Der resultierende Koordinationskomplex aus Ligand(en) und Lanthanid-Ion müsste darüber hinaus schwerer löslich als die Ausgangsverbindungen sein, die sich in der Mutterlauge befinden. Auf diese Weise könnte das gewünschte Ion bzw. der Komplex selektiv und in einem kontinuierlichen Prozess aus der Lösung entfernt werden. Andere Ionen bzw. Begleitstoffe würden auf Grund keiner oder nur unzureichender Photoaktivierung in der Mutterlauge verbleiben. Das verhältnismäßig lange Bestehen von elektronischen Kohärenzen der Lanthanid-Ionen ist die Ursache für deren Anregungsselektivität durch die eingesetzten Phasenmodulationsfunktionen. Diese machten es ebenfalls möglich, die Lanthanid-Ionen durch ein geeignetes N-Niveau Atom quantenmechanisch im Zeitbereich zu beschreiben. Die iterative Lösung der TDSE führte bereits ohne Modifikationen des Modells zu Ergebnissen, die den experimentellen Landschaften sehr ähnlich sind. Die anfänglichen Unterschiede sind nach der Berücksichtigung eines spontanen Zerfalls bzw. der Dissipation mittels komplexer Eigenenergien, kaum noch feststellbar.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mittels spektraler Interferenz zweiter Ordnung die selektive Anregung von kolloidalen Halbleiter Nanokristallen bei Raumtemperatur demonstriert. Das Ausmaß der erzielten Anregungsselektivität sowie die experimentellen Kontroll-Landschaften selbst, konnten vollständig auf der Grundlage des verwendeten Modells reproduziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen den direkten Einsatz von CdSe und CdS NCs als Pulsform-sensitives und zweiphotonisch anregbares Nano-Fluorophor unter technisch- bzw. biologisch relevanten Umgebungsbedingungen. Ferner konnten an Lanthanid-Ionen sowohl bei Raumtemperatur als auch in flüssiger Umgebung kohärente elektronische Prozesse im Zeitbereich nachgewiesen werden, die deutlich langlebiger als die Dauer der Laserpulse waren. Diese Ergebnisse zeigten darüber hinaus eine deutliche Ähnlichkeit zu denen, die bereits an isolierten Atomen in der Gasphase nachgewiesen wurden. Auch diese Experimente konnten in ihrer Mehrheit mit einer hohen Übereinstimmung auf der Grundlage etablierter Modelle reproduziert werden. Allerdings stießen diese im Rahmen der Untersuchung von Holmium dotierten CaF_2 NCs an ihre Grenzen. Hier kommen Relaxationsprozesse hinzu, welche die experimentellen Ergebnisse maßgeblich beeinflussen und im Rahmen der TDSE nicht adäquat berücksichtigt werden können. Jedoch wurden auf Basis einer kohärenten Spektroskopietechnik die beteiligten Zustände direkt „abgebildet“.

Anhang A

Synthese für Halbleiter und Lanthanid dotierte Calciumfluorid NCs

Die hier aufgeführten Syntheseanleitungen für CdSe und CdS NCs stammen im Original aus den entsprechenden Publikationen (Kapitel 2) und wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Roland Wilcken [16], wie auch die Charakterisierung der Halbleiter NCs durchgeführt und verschriftlicht. Diese Anleitungen werden ohne wesentliche Änderung wörtlich übernommen und im Folgenden wiedergegeben.

CdSe NCs

Die zur Zeit übliche Standardsynthese für CdSe Nanokristalle wurde von Peng und Mitarbeitern entwickelt [145] und verwendet CdO als Cadmiumquelle und TOPSe als Injektionslösung. Die Methode erfüllt alle Voraussetzungen einer guten Nanokristallsynthese, d.h. die entstehenden NC-Lösungen sind nahezu monodispers, haben eine hohe Konzentration, eine gute Quantenausbeute sowie eine wohldefinierte Form (sphärisch) und Kristallstruktur (Zinkblende). Diese Kriterien wurden für alle hier verwendeten Synthesen angesetzt. Die Reaktion ist robust und verwendet - bei richtiger Handhabung - relativ ungefährliche Substanzen. Die Synthese kann auch an Luft und mit großen Mengen durchgeführt werden. Die moderate Wachstumsgeschwindigkeit ermöglicht zudem das Abnehmen von Stichproben während der Wachstumsreaktion. Diese Synthese wird bereits an einigen Universitäten als Versuch in Fortgeschrittenenpraktika verwendet [146].

Durchführung

Die Stammlösung wurde in einem 100 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Temperaturfühler, Septum und Magnetrührkern angesetzt. Dazu wurden CdO (128 mg 1 mmol), Ölsäure (1.05-6.3 mL, 0.93-5.64 g, 3.3-20 mmol) und ODE (39.0-34.4 mL, auf 40 g insgesamt) vorgelegt. Die Lösung wurde unter Vakuum bei 100 °C kurz entgast und unter Ar- Schutzgas auf 300 °C erhitzt, bis die Lösung klar und leicht gelb wurde. Die Injektionslösung wurde in einem 100 mL

Schlenk-Kolben angesetzt. Selen-Pulver (39.5 mg, 0.5 mmol) wurde unter Schutzgas mit TOP (250 μ L, 204 mg, 0.55 mmol) versetzt (Se/TOP 1:1.1). Sobald die Lösung klar und Se vollständig gelöst war, wurde ein Teil des ODE für die Stammlösung (ca. 5 mL) hinzugegeben. Die Injektionslösung wurde in eine Spritze aufgezogen und schnell in die Stammlösung injiziert. Die Temperatur wurde dann möglichst schnell auf 250 °C für das Wachstum der Nanokristalle geregelt. Während der Wachstumsreaktion wurden zu verschiedenen Zeiten Aliquots entnommen. Die Reaktion wurde nach ca. 20 min durch Abkühlen der Reaktionsmischung abgebrochen. Die Aufreinigung erfolgte durch mehrfaches Ausfällen mit Ethanol und Aufnehmen des Rückstands in n-Hexan.

CdS NCs

Die erste Synthese von monodispersen, kolloidalen Cadmiumchalkogenid Nanokristallen geht auf Murray et. al. zurück [147]. Die heute angewandte Standardsynthese für CdS-NCs findet sich in [145]. Die Synthese ist vergleichsweise einfach, da lediglich Cadmiumoxid, Ölsäure und Schwefel als Reagenzien und ODE als Lösungsmittel verwendet werden. Für die Injektionslösung dient ODE zusätzlich als Ligand für den Schwefel. Die Wachstumsgeschwindigkeit und somit die Größe der erhaltenen Nanokristalle wird über die Ölsäurekonzentration gesteuert. Weniger Ölsäure verlangsamt das Wachstum der Nanokristalle deutlich.

Durchführung

Für die Stammlösung wurden Cadmiumoxid (128 mg, 1 mmol) und OA (9.4 mL, 3 mmol) in ODE (32 mL, 25.3 g) vorgelegt. Die Stammlösung wurde unter Ar-Schutzgas bei 100 °C für 30 min unter verminderter Druck entgast und auf 300 °C erhitzt bis die Lösung klar und farblos wurde. Für die Injektionslösung wurde unter Ar-Schutzgas Schwefel (16 mg, 0.5 mmol) in ODE (8 mL, 6.3 g) gelöst. Die Injektionslösung wurde schnell injiziert und die Temperatur für das Wachstum auf 250 °C geregelt. Die Reaktion wurde nach 1 min (für Absorptionsmaximum bei 370 nm) oder nach 10 min (für Absorptionsmaximum bei 450 nm) abgebrochen.

Lanthanid dotierte Calciumfluorid NCs

Diese Synthese [61] erfolgt wie in Abschnitt (2.2.4) beschrieben, unter Verwendung der in den Tabellen (A.1 und A.2) angegebenen Massen. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf ein Lösemittelvolumen (Ethanol, unvergällt) von jeweils 180 ml.

Probe	m _{HoCl₃} [g]	m _{CaCl₂} [g]	m _{NH₄F} [g]
CaF ₂ : Ho15%	0.293	0.679	0.573
CaF ₂ : Ho5%	0.0977	0.759	0.547
CaF ₂ : Ho1%	0.019	0.791	0.536
CaF ₂ (EtOH precip.)	-	0.799	0.533

Tabelle A.1: Zur Herstellung verschieden dotierter Calciumfluorid CaF₂ NCs eingewogene Mengen der Ausgangsstoffe: Trichlorid des Lanthanids Holmium (HoCl₃), Calciumchlorid (CaCl₂) und Ammoniumfluorid (NH₄F).

Probe	m_{EuCl_3} [g]	m_{CaCl_2} [g]	$m_{\text{NH}_4\text{F}}$ [g]
$\text{CaF}_2 : \text{Eu}15\%$	0.279	0.679	0.573
$\text{CaF}_2 : \text{Eu}5\%$	0.093	0.759	0.546
$\text{CaF}_2 : \text{Eu}1\%$	0.019	0.791	0.536

Tabelle A.2: Zuordnung wie in Tabelle A.1 nur mit Europiumtrichlorid (EuCl_3) als Dotand.

Durchführung

Das Trichlorid des jeweiligen Lanthanides wird zusammen mit ca. 150 ml Ethanol in ein Kunststoff-Becherglas gegeben und unter Röhren (Magnetrührer und möglichst großer Rührfisch) gelöst. Nach ca. 10 Minuten wird das Ammoniumfluorid zugegeben, die verbliebenen 30 ml Ethanol werden genutzt um etwaige Reste in das Becherglas zu spülen. Nach wenigen Minuten tritt eine Trübung der zuvor transparenten Lösung ein, anhand derer die Bildung der Calciumfluorid NCs erkenntlich ist. Das Röhren wird noch ca. 12 h fortgesetzt und die Lösungen anschließend zentrifugiert. Der Rückstand wird zunächst mit destilliertem Wasser aufgenommen, aufgewirbelt und erneut zentrifugiert. Dieses Vorgehen wird noch zwei mal mit Ethanol wiederholt, bevor die NCs abschließend im Muffelofen für 3 h bei 800 °C getrocknet werden.

Anhang B

Publikation der Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten (neuen) wissenschaftlichen Erkenntnisse sind im Wesentlichen in den Kapiteln (5) sowie (6) dargestellt. Die Inhalte aus Kapitel (5) wurden im *Journal of Physical Chemistry C* veröffentlicht.

- Ruge, M.; Wilcken, R.; Wollenhaupt, M.; Horn, A. and Baumert, T. Coherent control of colloidal semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 11780-11790.

Die Publikation der Inhalte aus Kapitel (6) befindet sich in Vorbereitung.

Literaturverzeichnis

- [1] NOYES, W. A., G. S. HAMMOND J. N. PITTS: *Advances in Photochemistry*, Seiten i–ix. John Wiley Sons, Inc., 2007.
- [2] ZEWAIL, A. H.: *Femtochemistry. Past, present, and future*. Pure and Applied Chemistry, 72:2219 – 2231, 2000.
- [3] ZEWAIL, A. H.: *Femtochemistry*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1994.
- [4] JOO, T. and A. C. ALBRECHT: *Femtosecond time-resolved coherent anti-stokes raman spectroscopy of liquid benzene: A kubo relaxation function analysis*. The Journal of Chemical Physics, 99(5):3244–3251, 1993.
- [5] LUMING, L., X. PENG, C. LIU, H. GUO, and X. CHEN: *The deceleration and storage of a light pulse in caesium vapour*. Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics, 7(2):39, 2005.
- [6] CERULLO, G., C.J. BARDEEN, Q. WANG, and C.V. SHANK: *High-power femtosecond chirped pulse excitation of molecules in solution*. Chemical Physics Letters, 262(3â4):362 – 368, 1996.
- [7] SCHNEIDER, J., M. WOLLENHAUPT, A. WINZENBURG, T. BAYER, R. J. KOEHLER, FAUST, and T. BAUMERT: *Efficient and robust strong-field control of population transfer in sensitizer dyes with designed femtosecond laser pulses*. Phys. Chem. Chem. Phys., 13:8733–8746, 2011.
- [8] OGILVIE, J. P., D. DÉBARRE, X. SOLINAS, J.-L. MARTIN, E. BEAUREPAIRE, and M. JOFFRE: *Use of coherent control for selective two-photon fluorescence microscopy in live organisms*. Opt. Express, 14(2):759–766, Jan 2006.
- [9] NUERNBERGER, P., G. VOGT, T. BRIXNER, and G. GERBER: *Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase*. Phys. Chem. Chem. Phys., 9:2470–2497, 2007.
- [10] ROTH, M., L. GUYON, J. ROSLUND, V. BOUTOU, F. COURVOISIER, J.-P. WOLF, and H. RABITZ: *Quantum control of tightly competitive product channels*. Phys. Rev. Lett., 102:253001, Jun 2009.
- [11] XU, B., Y. COELLO, V. V. LOZOVOY, and M. DANTUS: *Two-photon fluorescence excitation spectroscopy by pulse shaping ultrabroad-bandwidth femtosecond laser pulses*. Appl. Opt., 49(32):6348–6353, Nov 2010.
- [12] BRIXNER, T. and G. GERBER: *Quantum control of gas-phase and liquid-phase femtochemistry*. Chem. Phys. Chem., 4(5):418–438, 2003.

- [13] BOEIJ, WIM P. DE, MAXIM S. PSHENICHNIKOV, and DOUWE A. WIERSMA: *Ultrafast solvation dynamics explored by femtosecond photon echo spectroscopies*. Annual Review of Physical Chemistry, 49(1):99–123, 1998. PMID: 15012426.
- [14] BELLINI, M., A. BARTOLI, and T. W. HÄNSCH: *Two-photon fourier spectroscopy with femtosecond light pulses*. Opt. Lett., 22(8):540–542, Apr 1997.
- [15] PRÄKELT, A., M. WOLLENHAUPT, A. ASSION, CH. HORN, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER, and T. BAUMERT: *Compact, robust, and flexible setup for femtosecond pulse shaping*. Review of Scientific Instruments, 74(11):4950–4953, 2003.
- [16] WILCKEN, R.: *Spektroskopie an kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten mit geformten ultrakurzen Laserpulsen*. Diplomarbeit, Universität Kassel, 2011.
- [17] TRÄGER, F. (editor): *Handbook of Lasers and Optics*. Springer, Berlin, 2007.
- [18] PRÄKELT, A.: *Hochleistungspulsformer in Kompaktbauweise für Femtosekundenlaser – Entwicklung und Realisierung –*. Diplomarbeit, Universität Kassel, 2003.
- [19] FENG, X. and WEI JI: *Shape-dependent two-photon absorption in semiconductor nanocrystals*. Opt. Express, 17:13140–13150, 2009.
- [20] LI, X., J. VAN EMBDEN, J. W. M. CHON, and M. GU: *Enhanced two-photon absorption of CdS nanocrystal rods*. Applied Physics Letters, 94(10):103117, 2009.
- [21] VISSER, T.D., J.L OUD, and G.J. BRAKENHOFF: *Refractive index and axial distance measurements in 3-D microscopy*. Optik, 90:17 – 19, 1992.
- [22] BAUMERT, T., T. BRIXNER, V. SEYFRIED, M. STREHLE, and G. GERBER: *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*. Appl. Phys. B, 65:779–782, 1997.
- [23] ZEIDLER, D., S. FREY, K.-L. KOMPA, and M. MOTZKUS: *Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies*. Phys. Rev. A, 64:023420–1–023420–13, 2001.
- [24] PESTOV, D., V. V. LOZOVOY, and M. DANTUS: *Multiple Independent Comb Shaping (MICS): Phase-only generation of optical pulse sequences*. Opt. Express, 17(16):14351–14361, Aug 2009.
- [25] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1. Auflage, 2007.
- [26] WANG, LIN-WANG and A. ZUNGER: *Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B, 53:9579–9582, Apr 1996.
- [27] EFROS, A.L., D.J. LOCKWOOD L. TSYBESKOV: *Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications*. Kluwer Academic, 2003.
- [28] HAUG, H. and S. KOCH: *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, 1. Auflage. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [29] SOTIER, F.: *Femtosekunden Dynamik und nichtlineare Optik einzelner Halbleiter-Quantenpunkte*. PhD thesis, Uni, Konstanz, 10. Februar 2009.
- [30] GAPONEKO, S.V. and U. WOGGON: *Excitons in Quantum Dots*. Phys. Status Solidi B, 189:285, 1995.
- [31] HERTEL, I.V.: *Atom-, Molekül- und Optische Physik*. Springer Verlag, 2008.

- [32] LÜTTJOHANN, S.: *Optische Spektroskopie an Halbleiter Quantenstrukturen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg, 2003.
- [33] SCHMIDT, M. E., S. A. BLANTON, M. A. HINES und P. GUYOT-SIONNEST: *Size-dependent two-photon excitation spectroscopy of CdSe nanocrystals*. Phys. Rev. B, 53:12629–12632, May 1996.
- [34] TOMMASI, R., M. LEPORE, M. FERRARA und I. M. CATALANO: *Observation of high-index states in CdS_{1-x}Se_x semiconductor microcrystallites by two-photon spectroscopy*. Phys. Rev. B, 46:12261–12265, Nov 1992.
- [35] NOGALES, E., A. MONTONE, F. CARDELLINI, B. MENDEZ und J. PIQUERAS: *Visible cathodoluminescence from mechanically milled germanium*. Semiconductor Science and Technology, 17(12):1267, 2002.
- [36] EKIMOV, A. I.: *Optical properties of oxide glasses doped by semiconductor nanocrystals*. Radiation Effects and Defects in Solids, 134(1-4):11–22, 1995.
- [37] PARK, JONGNAM, JIN JOO, SOON GU KWON, YOUNGJIN JANG und TAEGHWAN HYEON: *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition, 46(25):4630–4660, 2007.
- [38] MURRAY, C. B., C. R. KAGAN und M. G. BAWENDI: *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONODISPERSE NANOCRYSTALS AND CLOSE-PACKED NANOCRYSTAL ASSEMBLIES*. Annual Review of Materials Science, 30(1):545–610, 2000.
- [39] QU, L., Z. ADAM PENG und XIAOGANG PENG: *Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals*. Nano Letters, 1(6):333–337, 2001.
- [40] PENG, Z. ADAM und XIAOGANG PENG: *Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth*. Journal of the American Chemical Society, 124(13):3343–3353, 2002. PMID: 11916419.
- [41] PENG, Z. ADAM und XIAOGANG PENG: *Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, 123(7):1389–1395, 2001.
- [42] BULLEN, C. R. und P. MULVANEY: *Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene*. Nano Letters, 4(12):2303–2307, 2004.
- [43] YU, W. W., Y. ANDREW WANG und X. PENG: *Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 15(22):4300–4308, 2003.
- [44] QU, L. und X. PENG: *Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth*. Journal of the American Chemical Society, 124(9):2049–2055, 2002.
- [45] EMBDEN, J. VAN und P. MULVANEY: *Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals in a Binary Ligand System*. Langmuir, 21(22):10226–10233, 2005. PMID: 16229549.
- [46] HINES, M.A. und G.D. SCHOLES: *Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution*. Advanced Materials, 15(21):1844–1849, 2003.
- [47] DORFS, D.: *Synthese und Charakterisierung von Typ-II Halbleiternanostrukturen*. Doktorarbeit, TU, Dresden, 13. Februar 2007.

- [48] LAMER, V. K. und R. H. DINEGAR: *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 72(11):4847–4854, 1950.
- [49] YU, W. WILLIAM, LIANHUA QU, WENZHUO GUO und XIAOGANG PENG: *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 15(14):2854–2860, 2003.
- [50] JASIENIAK, J., L. SMITH, J. VAN EMBDEN, P. MULVANEY und M. CALIFANO: *Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots*. The Journal of Physical Chemistry C, 113(45):19468–19474, 2009.
- [51] EDELSTEIN, N.M.: *Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides*. Journal of Alloys and Compounds, 223(2):197 – 203, 1995.
- [52] CARNALL, W. T., P. R. FIELDS und K. RAJNAK: *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution*. The Journal of Chemical Physics, 49(10):4412–4423, 1968.
- [53] HÜFNER, S.: *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [54] MARIA DO SAMEIRO MARQUES FERNANDES: *Spektroskopische Untersuchungen (TRLFS und XAFS) zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit der Mineralphase Calcit*. PhD thesis, Uni, Heidelberg, 23. Mai 2006.
- [55] BÜNZLI, J.C.G. and G.R. CHOPPIN: *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*. Elsevier Science, Amsterdam, 1989.
- [56] LUNSTROOT, K.: *Spectroscopy of Lanthanides in Ionic Liquids*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 24 September 2008.
- [57] JACQUIER, B., J.C. GACON, J.-F. MARCEROU, M.-F. JOUBERT, and R.L. CONE: *Direct two-photon excitation in some terbium materials*. Journal of Luminescence, 40–41(0):517 – 518, 1988.
- [58] PIGNATARO, B.: *Tomorrow's Chemistry Today*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [59] STUMPF, T. : *Wechselwirkung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit der Wasser/Mineralphasen Grenzfläche*, 2008. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe.
- [60] HAMERS, R. J., J. R. WIETFELDT und J. C. WRIGHT: *Defect chemistry in CaF₂:Eu³⁺*. The Journal of Chemical Physics, 77(2):683–692, 1982.
- [61] F., WANG, X. FAN, D. PI und M. WANG: *Synthesis and luminescence behavior of Eu³⁺-doped CaF₂ nanoparticles*. Solid State Communications, 133(12):775 – 779, 2005.
- [62] PEDRONI, M., F. PICCINELLI, T. PASSUELLO, M. GIAROLA, G. MARIOTTO, S. POLIZZI, M. BETTINELLI und A. SPEGHINI: *Lanthanide doped upconverting colloidal CaF₂ nanoparticles prepared by a single-step hydrothermal method: toward efficient materials with near infrared-to-near infrared upconversion emission*. Nanoscale, 3:1456–1460, 2011.
- [63] PATTERSON, A. L.: *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Phys. Rev., 56:978–982, Nov 1939.
- [64] HAYES, W.: *Crystals with the fluorite structure*. Clarendon Press, 1974.

- [65] CARNALL, W. T., P. R. FIELDS und K. RAJNAK: *Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺.* The Journal of Chemical Physics, 49(10):4450–4455, 1968.
- [66] VAN DEUNY, K. BINNEMANSYX, C GÖRLLER-WALRANDY and J. L. ADAMZ: *Optical properties of europium-doped fluorophosphate glasses.* J. Phys. Condens. Matter, 10:7231–7241, 1998.
- [67] CARREIRA, L.A., M. RIZK, Y. EL-SHABRAWY, N.A. ZAKHARI, and S.S. TOUBAR: *Europium(III) ion probe spectrofluorometric determination of diclofenac sodium.* Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 13(11):1331 – 1337, 1995.
- [68] CARNALL, W. T., P. R. FIELDS, and K. RAJNAK: *Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb³⁺.* The Journal of Chemical Physics, 49(10):4447–4449, 1968.
- [69] PRÄKELT, A.: *Geformte Femtosekundenlaserpulse in der kohärenten elektronischen Anregung und der nichtlinearen Optik.* Dissertation, Universität Kassel, 2006.
- [70] WOLLENHAUPT, M.: *Observation and Coherent Control of Atomic and Molecular Dynamics.* Habilitationsschrift, Universität Kassel, 2004.
- [71] DIELS, J.-C. and W. RUDOLPH: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena.* Academic Press, New York, 1978.
- [72] RULLIÈRE, C. (editor): *Femtosecond Laser Pulses.* Springer, Berlin, 1998.
- [73] BAYER, T.: *Resonante Starkfeld-Kontrolle kohärenter elektronischer Dynamik im K-Atom und K₂-Molekül.* Dissertation, Universität Kassel, 2012.
- [74] RUGE, M.: *Aufbau und Charakterisierung eines Rastermikroskops auf der Basis eines Hochleistungs-Femtosekunden-Oszillators.* Diplomarbeit, Universität Kassel, 2009.
- [75] WOLLENHAUPT, M., A. ASSION, and T. BAUMERT: *Femtosecond Laser Pulses: Linear Properties, Manipulation, Generation and Measurement.* In F. TRÄGER (editor): *Handbook of Optics.* Springer, Berlin, 2012.
- [76] FERMANN, M. E., V. DA SILVA, D. A. SMITH, Y. SILBERBERG, and A. M. WEINER: *Shaping of ultrashort optical pulses by using an integrated acousto-optic tunable filter.* Opt. Lett., 18(18):1505–1507, Sep 1993.
- [77] WEINER, A. M.: *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators.* Review of Scientific Instruments, 71(5):1929–1960, 2000.
- [78] BRACEWELL, R. N.: *The Fourier Transform and Its Applications.* McGraw-Hill, New York, 1999.
- [79] COHEN, L.: *Time-frequency distributions-a review.* Proceedings of the IEEE, 77(7):941 –981, jul 1989.
- [80] BRIXNER, T.: *Adaptive Femtosecond Quantum Control.* PhD thesis, Uni, Würzburg, 9. Oktober 2001.
- [81] MESHULACH, D. and Y. SILBERBERG: *Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse.* Nature, 396:239—242, 1998.
- [82] BOYD, R. W.: *Nonlinear Optics.* Elsevier Science, San Diego, 2nd Edition, 2008.

- [83] DIELS, J.-C. M., J. J. FONTAINE, I. C. McMICHAE, and F. SIMONI: *Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy*. *Appl. Opt.*, 24(9):1270–1282, May 1985.
- [84] WINTER, M.: *Charakterisierung von femtosekundenlaserpulsen*. Master's thesis, Universität Kassel, 2002.
- [85] TREBINO, R. (editor): *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000.
- [86] T. BRIXNER: *Adaptive Femtosecond Quantum Control*. Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2001.
- [87] MIAO, J., D. SAYRE, and H. N. CHAPMAN: *Phase retrieval from the magnitude of the fourier transforms of nonperiodic objects*. *J. Opt. Soc. Am. A*, 15(6):1662–1669, Jun 1998.
- [88] DUDOVICH, N., B. DAYAN, F. GALLAGHER, M. SARAH, and Y. SILBERBERG: *Transform-limited pulses are not optimal for resonant multiphoton transitions*. *Phys. Rev. Lett.*, 86:47–50, Jan 2001.
- [89] PRÄKELT, A., M. WOLLENHAUPT, C. SARPE-TUDORAN, and T. BAUMERT: *Phase control of a two-photon transition with shaped femtosecond laser-pulse sequences*. *Phys. Rev. A*, 70(6):063407–1–063407–10, 2004.
- [90] LOZOVOY, V. V., I. PASTIRK, K. A. WALOWICZ, and M. DANTUS: *Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses*. *The Journal of Chemical Physics*, 118(7):3187–3196, 2003.
- [91] MITTELMAN, D. M., R. W. SCHOENLEIN, J. J. SHIANG, V. L. COLVIN, A. P. ALIVISATOS, and C. V. SHANK: *Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in cdse nanocrystals*. *Phys. Rev. B*, 49:14435–14447, May 1994.
- [92] SHORE, B. W.: *Coherent manipulation of atoms using laser light*. *Acta Physica Slovaca*, 58:243–486, 2008.
- [93] KOSLOFF, R., A. D. HAMMERICH, and D. TANNOR: *Excitation without demolition: Radiative excitation of ground-surface vibration by impulsive stimulated raman scattering with damage control*. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2172–2175, Oct 1992.
- [94] MALINOVSKY, V. S., C. MEIER, and D. J. TANNOR: *Optical paralysis in electronically congested systems: application to large-amplitude vibrational motion of ground state na2*. *Chemical Physics*, 221(1–2):67 – 76, 1997.
- [95] TOKMAKOFF, A. and M. D. FAYER: *Homogeneous vibrational dynamics and inhomogeneous broadening in glass-forming liquids: Infrared photon echo experiments from room temperature to 10 k*. *The Journal of Chemical Physics*, 103(8):2810–2826, 1995.
- [96] ELLENS, A., H. ANDRES, M.L.H. HEERDT, R.T. WEGH, A. MEIJERINK, and G. BLASSE: *The variation of the electron-phonon coupling strength through the trivalent lanthanide ion series*. *Journal of Luminescence*, 66 – 67(0):240 – 243, 1995.
- [97] C.-TANNOUDJI, C. and D. G.-ODELIN: *Advances in Atomic Physics*. World Scientific, Singapore, 2011.

- [98] NICOLAIDES, C. and E. J. BRANDAS: *Unstable States in the Continuous Spectra*. Academic Press, USA, 2010.
- [99] CHAMPENAY, D. C.: *Fourier Transforms and their Physical Applications*. Academic Press, London and New York, 1973.
- [100] BAYER, T., M. WOLLENHAUPT, C. SARPE-TUDORAN, and T. BAUMERT: *Robust photon locking*. Phys. Rev. Lett., 102:023004, Jan 2009.
- [101] WOLLENHAUPT, M., T. BAYER, N.V. VITANOV, and T. BAUMERT: *Three-state selective population of dressed states via generalized spectral phase-step modulation*. Phys. Rev. A, 81:053422, May 2010.
- [102] V.V., LOZOVOY, I. PASTIRK, and M. DANTUS: *Multiphoton intrapulse interference II Ultrashort laserpulse spectral phase characterization and compensation*. Opt. Lett., 29(7):775–777, Apr 2004.
- [103] WOLLENHAUPT, M., A. PRÄKELT, C. SARPE-TUDORAN, D. LIESE, T. BAYER, and T. BAUMERT: *Femtosecond strong-field quantum control with sinusoidally phase-modulated pulses*. Phys. Rev. A, 73:063409, Jun 2006.
- [104] KÖHLER, J., M. WOLLENHAUPT, T. BAYER, C. SARPE, and T. BAUMERT: *Zeptosecond precision pulse shaping*. Opt. Express, 19(12):11638–11653, Jun 2011.
- [105] VOGT, G., P. NUERNBERGER, R. SELLE, F. DIMLER, T. BRIXNER, and G. GERBER: *Analysis of femtosecond quantum control mechanisms with colored double pulses*. Phys. Rev. A, 74:033413, Sep 2006.
- [106] RENARD, M., R. CHAUX, B. LAVOREL, and O. FAUCHER: *Pulse trains produced by phase-modulation of ultrashort optical pulses: tailoring and characterization*. Opt. Express, 12(3):473–482, Feb 2004.
- [107] WOLLENHAUPT, M., M. KRUG, J. KÖHLER, T. BAYER, C. SARPE-TUDORAN and T. BAUMERT: *Three-dimensional tomographic reconstruction of ultrashort free electron wave packets*. Applied Physics B, 95:647 – 651, 2009.
- [108] LUX, C., M. WOLLENHAUPT, T. BOLZE, Q. LIANG, J. KÖHLER, C. SARPE and T. BAUMERT: *Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses*. Angewandte Chemie International Edition, 51(20):5001–5005, 2012.
- [109] THE NOBEL FOUNDATION: *The Nobel Prize in Chemistry 1999*, 1999. <http://nobelprize.org>.
- [110] WOLLENHAUPT, M. and T. BAUMERT: *Ultrafast laser control of electron dynamics in atoms, molecules and solids*. Faraday Discuss., 153:9–26, 2011.
- [111] SHAPIRO, M. AND P. BRUMER: *Quantum Control of Molecular Processes*. Wiley-VCH, Berlin, 2011.
- [112] RYBAK, L., L. CHUNTONOV, A. GANDMAN, N. SHAKOUR, and Z. AMITAY: *NIR femtosecond phase control of resonance-mediated generation of coherent UV radiation*. Opt. Express, 16(26):21738–21745, Dec 2008.
- [113] BOUCHENE, M.A., C. NICOLE, and B. GIRARD: *Interplay between wave packet interferences and second harmonic generation*. Optics Communications, 181(4 – 6):327 – 336, 2000.

- [114] BRIXNER, T., T. STENGER, H. VASWANI, M. CHO, R. E BLANKENSHIP, and G. R. FLEMING: *Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis*. Nature, 434:625–628, 2005.
- [115] BUCKUP, T., J. HAUER, J. MOEHRING, and M. MOTZKUS: *Multidimensional spectroscopy of beta-carotene: Vibrational cooling in the excited state*. Archives of Biochemistry and Biophysics, 483(2):219 – 223, 2009. Recent Achievements of Carotenoid Science and Technology.
- [116] MORAN, S. D., S. M. DECATUR, and M. T. ZANNI: *Structural and sequence analysis of the human gamma-d-crystallin amyloid fibril core using 2d ir spectroscopy, segmental 13c labeling, and mass spectrometry*. Journal of the American Chemical Society, 134(44):18410 – 18416, 2012.
- [117] GDOR, I., H. SACHS, A. ROITBLAT, D. B. STRASFELD, M. G. BAWENDI, and S. RUHMAN: *Exploring exciton relaxation and multiexciton generation in pbse nanocrystals using hyperspectral near-ir probing*. ACS Nano, 6(4):3269–3277, 2012.
- [118] M., KUJIRAOKA, JUNKO ISHI-HAYASE, KOUICHI AKAHANE, NAOKATSU YAMAMOTO, KAZUHIRO EMA, and MASAHIDE SASAKI: *Optical rabi oscillations in a quantum dot ensemble*. Applied Physics Express, 3(9):092801, 2010.
- [119] BORRI, P., W. LANGBEIN, S. SCHNEIDER U., WOGGON, R. L. SELLIN, D. OUYANG, and D. BIMBERG: *Ultralong dephasing time in ingaas quantum dots*. Phys. Rev. Lett., 87:157401, Sep 2001.
- [120] SIMON, C.-M., T. BELHADJ, B. CHATEL, T. AMAND, P. RENUCCI, A. LEMAITRE, O. KREBS, P. A. DALGARNO, R. J. WARBURTON, X. MARIE, and B. URBASZEK: *Robust quantum dot exciton generation via adiabatic passage with frequency-swept optical pulses*. Phys. Rev. Lett., 106:166801, Apr 2011.
- [121] LEVENE, M. J., D. A. DOMBECK K. A., KASISCHKE, R. P. MOLLOY, and W. W. WEBB: *In vivo multiphoton microscopy of deep brain tissue*. Journal of Neurophysiology, 91(4):1908–1912, 2004.
- [122] KAMBHAMPATI, P.: *Multiexcitons in semiconductor nanocrystals: A platform for optoelectronics at high carrier concentration*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 3(9):1182–1190, 2012.
- [123] BROERS, B., L. D. NOORDAM, and H. B. VAN LINDEN VAN HEUVELL: *Diffraction and focusing of spectral energy in multiphoton processes*. Phys. Rev. A, 46:2749–2756, Sep 1992.
- [124] ENRICH, F., R. RICCO, A. MENEGHELLO, R. PIEROBON, F. MARINELLO, and P. SCHIAVUTA: *Luminescent dye doped or rare earth doped monodisperse silica nanospheres as efficient labels in dna microarrays*. pages 73930M–73930M–10, 2009.
- [125] DIEKE, G. H. and H. M. CROSSWHITE: *The spectra of the doubly and triply ionized rare earths*. Appl. Opt., 2(7):675–686, Jul 1963.
- [126] LAKOWICZ, J. R., G. PISZCZEK, P. B. MALIWAL, and I. GRYCZYNSKI: *Multiphoton excitation of lanthanides*. ChemPhysChem, 2(4):247–252, 2001.
- [127] NILSSON, M., L. RIPPE, S. KRÖLL, R. KLIEBER, and D. SUTER: *Hole-burning techniques for isolation and study of individual hyperfine transitions in inhomogeneously broadened solids demonstrated in Pr₃+Y₂SiO₅*. Phys. Rev. B, 70:214116, Dec 2004.

- [128] GROMOVYI, M.V., V.I. ROMANENKO, S. MIETH, T. HALFMANN, and L.P. YATSENKO: *Storage and retrieval of coherent optical information in atomic populations*. Optics Communications, 284(24):5710 – 5718, 2011.
- [129] ZHOU, Z.-Q., WEI-BIN LIN, MING YANG, CHUAN-FENG LI, and GUANG-CAN GUO: *Realization of reliable solid-state quantum memory for photonic polarization qubit*. Phys. Rev. Lett., 108:190505, May 2012.
- [130] GOTO, H. and K. ICHIMURA: *Observation of coherent population transfer in a four-level tripod system with a rare-earth-metal-ion-doped crystal*. Phys. Rev. A, 75:033404, Mar 2007.
- [131] HAM, B. S., P. R. HEMMER, and M. S. SHAHRIAR: *Efficient phase conjugation via two-photon coherence in an optically dense crystal*. Phys. Rev. A, 59:R2583–R2586, Apr 1999.
- [132] PIATKOWSKI, D., K. WISNIEWSKI, M. ROZANSKI, Cz. KOEPKE, M. KACZKAN, M. KLIMCZAK, R. PIRAMIDOWICZ, and M. MALINOWSKI: *Excited state absorption spectroscopy of ZBLAN:Ho 3+ glass experiment and simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(15):155201, 2008.
- [133] CROZIER, M. H. and W. A. RUNCIMAN: *Analysis of the spectra of trivalent promethium and holmium*. The Journal of Chemical Physics, 35(4):1392–1409, 1961.
- [134] MAKHANEK, A. G. and G. A. SKRIPKO: *Application of two-photon spectroscopy in the study of trivalent rare-earth ions in crystals*. physica status solidi (a), 53(1):243–252, 1979.
- [135] APANASEVICH, P. A., R. I. GINTOFT, V. S. KOROLKOV, A. G. MAKHANEK, and G. A. SKRIPKO: *Two-photon excitation spectra of trivalent rare-earth ion luminescence in crystals*. physica status solidi (b), 58(2):745–757, 1973.
- [136] KOEPKE, Cz., K. WISNIEWSKI, D. PIATKOWSKI, and M. MALINOWSKI: *Competition between two types of anti-stokes emission in Ho 3+ -activated ZBLAN glass*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(3):035113, 2009.
- [137] CHEN, D., Y. WANG, and M. HONG: *Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application*. Nano Energy, 1(1):73 – 90, 2012.
- [138] RYCZKOWSKI, J.: *Ir spectroscopy in catalysis*. Catalysis Today, 68(4):263 – 381, 2001. IR Spectroscopy in Catalysis.
- [139] BEAUSOLEIL, R. G. and T. W. HÄNSCH: *Ultrahigh-resolution two-photon optical ramsey spectroscopy of an atomic fountain*. Phys. Rev. A, 33:1661–1670, Mar 1986.
- [140] HERMANN, G., H.O. IRMLER, G. LASNITSCHKA and A. SCHARMANN: *Hyperfine structure quantum beat spectroscopy of Tl states with pulsed two-photon excitation*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, 3:397 – 400, 1986.
- [141] MAUNIER, C., J.L DOUALAN, G. AKA, J. LANDAIS, E. ANTIC-FIDANCEV, R. MONCORGE and D. VIVIEN: *Excited state absorption of the self-frequency doubling laser material: Nd:GdCOB*. Optics Communications, 184(1 – 4):209 – 214, 2000.
- [142] KOEPKE, Cz, K. WISNIEWSKI and M. GRINBERG: *Excited state spectroscopy of chromium ions in various valence states in glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 341(1 – 2):19 – 27, 2002. Proceedings of the 5th International Conference on Excited States of Transition Elements.

- [143] KUMAR, G.A., A. MARTINEZ, E. MEJIA and J.G. EDEN: *Fluorescence and upconversion spectral studies of Ho³⁺ in alkali bismuth gallate glasses.* Journal of Alloys and Compounds, 365(1–2):117–120, 2004.
- [144] DOMINIAK-DZIK, G., S. GOLAB, J. ZAWADZKA, W. RYBA-ROMANOWSKI, T. LUKASIEWICZ and M. SWIRKOWICZ: *Spectroscopic properties of holmium doped LiTaO₃ crystals.* Journal of Physics: Condensed Matter, 10(45):10291, 1998.
- [145] YU, W. WILLIAM and X. PENG: *Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers.* Angewandte Chemie International Edition, 41(13):2368–2371, 2002.
- [146] NORDELL, K. J., E. BOATMAN and G. LISENSKY: *A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals.* Journal of Chemical Education, 82(11):1697, 2005.
- [147] MURRAY, C. B., D. J. NORRIS and M. G. BAWENDI: *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites.* Journal of the American Chemical Society, 115(19):8706–8715, 1993.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die in vielfältiger Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Baumert, der nicht bloß aus formalen Gründen an erster Stelle genannt wird. Er gab mir sehr früh und zu einem Zeitpunkt zu dem mein universitäres Streben nicht nur von Erfolgen gekrönt wurde, die Chance mir meinen Wunschtraum zu erfüllen, die Arbeit in der Laserphysik. Er half mir dabei zu lernen, was Wissenschaft ausmacht, auch wenn seine Akribie und Unverblümtheit mich mitunter manchmal zum (ver)zweifeln brachte, so wurde durch diese die Passgenauigkeit und Schönheit der Ergebnisse möglich. Darüberhinaus danke ich Ihm für die persönlichen Gespräche und Einschätzungen bezüglich diverser Themen, die ein Wegweiser für mich waren.

Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Dr. Matthias Wollenhaupt, dessen mathematischer Scharfsinn in vielerlei Hinsicht „Licht ins Dunkel“ gebracht hat, mir neue Wege aufzeigte und den Erkenntnissen mehr „Gewicht“ verlieh. Ich danke Ihm, dass er nicht zuletzt auch menschliche Erfahrungswerte mit mir teilte, denen für das Gelingen dieser Arbeit eine wesentliche Bedeutung beizumessen war.

Bei Prof. Dr. Johann Peter Reithmaier bedanke ich mich dafür, dass er mir die Welt der Halbleiternanostrukturen näher gebracht hat und mir über einen langen Zeitraum hinweg ermöglichte, wichtige experimentelle Fertigkeiten auszubauen und Erfahrungen zu sammeln.

Prof. Dr. Burkhard Fricke danke ich dafür, dass er sich bereit erklärt hat, mich am Ende meines Weges an der Universität Kassel und im Rahmen der Verteidigung dieser Arbeit zu Prüfen.

Bei PD Dr. Alexander Horn bedanke ich mich dafür, dass er die finanziellen Mittel bereitgestellt hat und für seine Nachsicht, dass in dieser Arbeit nicht eine Glasprobe gefärbt wurde.

Besonderer Dank gilt auch meinem ehemaligen Diplomanden und Mitstreiter Roland Wilcken. Seine Ruhe und Sorgfalt bei so ziemlich allem was er tat, hat die Arbeiten sehr voran gebracht und eine solide Basis für weiterführende Experimente geschaffen.

Für die Unterstützung bei der Implementierung von Simulations- und Steuersoftware sowie die geführten Diskussionen bedanke ich mich herzlich bei Jens Köhler und Dr. Tim Bayer.

Hendrike Braun und Christian Lux danke ich für die Anregungen sowie die Korrektur von Teilen dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Cristian Sarpe-Tudoran, dessen Erfahrung und Ratschläge mir im experimentellen Umfeld eine große Hilfe waren, sowie bei den restlichen Gruppenmitgliedern: Tobias Blumenstein, Vanessa Brandenstein, Christian Gerbig, Nadine Götte, Tillmann Kalas,

Danksagung

Jutta Mildner, Silvio Morgenstern, Bastian Zielinski und Dirk Otto für die kollegiale Arbeitsatmosphäre. Bei Petra Kasper und Ute Meier-Diedrich bedanke ich mich für die Unterstützung in organisatorischen Dingen, sowie für die geführten Gespräche.

Besonders bei meinen Eltern Elke und Hans-Joachim Ruge, meiner gesamten Familie sowie meinen Freunden bedanke ich mich für die Unterstützung und den Zuspruch den ich über den gesamten Zeitraum erhalten habe.

Bei Marinko Neimarevic bedanke ich mich dafür, dass er mir beigebracht hat nach einem K.O. wieder aufzustehen, diese Geisteshaltung hat mir nicht nur während der Promotion sehr geholfen.

In dieser Arbeit wurde mittels spektraler Interferenz zweiter Ordnung die selektive Anregung von kolloidalen Halbleiter Nanokristallen bei Raumtemperatur demonstriert. Das Ausmaß der erzielten Anregungsselektivität sowie die experimentellen Kontroll-Landschaften selbst, konnten vollständig auf der Grundlage des verwendeten Modells reproduziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen den direkten Einsatz von CdSe und CdS NCs als Pulsform-sensitives und zweiphotonisch anregbares Nano-Fluorophor unter technisch- bzw. biologisch relevanten Umgebungsbedingungen. Ferner konnten an Lanthanid-Ionen sowohl bei Raumtemperatur als auch in flüssiger Umgebung kohärente elektronische Prozesse im Zeitbereich nachgewiesen werden, die deutlich langlebiger als die Dauer der Laserpulse waren. Diese Ergebnisse zeigten darüber hinaus eine deutliche Ähnlichkeit zu denen, die bereits an isolierten Atomen in der Gasphase nachgewiesen wurden. Auch diese Experimente konnten in ihrer Mehrheit mit einer hohen Übereinstimmung auf der Grundlage etablierter Modelle reproduziert werden. Allerdings stießen diese im Rahmen der Untersuchung von Holmium dotierten CaF_2 NCs an ihre Grenzen. Hier kommen Relaxationsprozesse hinzu, welche die experimentellen Ergebnisse maßgeblich beeinflussen und im Rahmen der TDSE nicht adequate berücksichtigt werden können. Jedoch wurden auf Basis einer kohärenten Spektroskopietechnik die beteiligten Zustände direkt „abgebildet“.