

**Untersuchung der Relaxationsdynamik von
Silberkolloiden mit fs-zeitauflösender
transienter Absorptionsspektroskopie**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Thomas Müdder
aus Düsseldorf

Düsseldorf
12. Oktober 2002

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität

Referentin: Prof. Dr. C. Kryschi

1. Korreferent: Prof. Dr. D. Schmid

2. Korreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	6
2.1	Lineare optische Eigenschaften	7
2.1.1	Festkörpereigenschaften von Silber	7
2.1.2	Elektromagnetische Anregung von Nanopartikel	9
2.1.3	Plasmonenlebensdauer	12
2.2	Thermisches Modell	15
2.2.1	Zwei-Temperatur-Modell	15
2.2.2	Anregung und Thermalisierung	19
2.2.3	Relaxationsdynamik	20
2.3	Nichtlineare optische Eigenschaften	21
2.3.1	Nichtlineare Optik	21
2.3.2	Nichtlineare optische Effekte	24
2.3.3	Ursache nichtlinearer optischer Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln	27
3	Experiment	28
3.1	Das Femtosekunden-Lasersystem	29
3.1.1	Ti:Saphir-Oszillator	31
3.1.2	Verstärkersystem	34
3.2	OPA	38
3.2.1	Frequenzverdopplung	39
3.2.2	Weißlichtkontinuumpuls-Erzeugung	40
3.2.3	Autokorrelator	41
3.3	Experimenteller Aufbau	43
3.4	Probenherstellung	44

4	NOPA	45
4.1	Theoretische Grundlagen	46
4.1.1	Kollineare Pulsausbreitung	48
4.1.2	Nicht-kollineare Pulsausbreitung	49
4.2	Design des NOPA	51
4.3	Autokorrelation der NOPA-Pulse	53
5	Messergebnisse	56
5.1	Absorptionsspektroskopie	57
5.2	Zeitauflösende Spektroskopie	59
5.3	Simulation	64
5.4	Intensität	67
5.5	Partikelgrößen-Abhängigkeit	70
6	Zusammenfassung	72
	Literaturverzeichnis	74

Kapitel 1

Einleitung

Wie man farbiges Glas für Trinkgefäße und Kirchenfenster erzeugt, wußten die Glasbläser seit der Antike: Man füge der Schmelze Edelmetallsalze, beispielsweise Gold zu und erhält damit einen tiefroten Farbton, das sogenannte Goldrubin. Silbersalze hingegen geben dem Glas eine gelblich-braune Farbe. Seit etwa 100 Jahren ist bekannt [1–6], wodurch diese Farbwirkung hervorgerufen wird: Im Glas bilden sich nanoskopisch kleine Goldpartikel, die aufgrund einer zusätzlichen Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich eine im Vergleich zu ausgedehnten Goldkörpern charakteristische optische Eigenschaft aufweisen. Durch Einstrahlung von Licht werden die quasi-freien Leitungselektronen zu kollektiven Schwingungen auf der Oberfläche der Metallpartikel angeregt, die man als Oberflächenplasmonen bezeichnet. Auch heute findet die Glasfärbung mittels nanoskopischer Edelmetall-Partikel Anwendung in Industrie und Forschung [7–14]. Neben dekorativen Zwecken werden gefärbte Gläser als Farbfilter in der Optik eingesetzt. Eine Vielzahl von Farbgläsern basieren unter anderem gerade auf der Glasfärbung mit Gold- und Silbersalzen.



Abbildung 1.1: Die rote Farbe des aus der römischen Zeit datierten Kelches [30] rührt von den nanoskopischen Goldpartikeln im Glas her. Wenn Licht an der Oberfläche des Kelches gestreut wird, dann erscheint das gestreute Licht aufgrund der Plasmonenschwingung grün.

In jüngster Zeit sind Edelmetall-Nanopartikel aufgrund ihrer enormen Polarisierbarkeit und der damit verknüpften lokalen Feldverstärkung vom Faktor 10 bis 1000 in das wissenschaftliche Interesse gerückt [15–17]. Wie aus oberflächenverstärkten Raman-Streuexperimenten (SERS) bekannt, können aufgrund der extremen Feldverstärkung die optischen und insbesondere die nichtlinearen Eigenschaften der angrenzenden Moleküle der umgebenden Matrix beeinflusst werden. Als Nanopartikel werden Teilchen bezeichnet, deren Größe zwischen ca. 1 nm und 100 nm liegt. Wichtige Erkenntnisse über Nanopartikel können aus ihrer Wechselwirkung mit Licht erhalten werden. Es sind eine Fülle von Arbeiten auf diesem Gebiet entstanden. Neben Partikeln in Gläsern [18–21], zu denen man auch, zumindest was ihre Eigenschaften und theoretische Beschreibung angeht, Nanopartikeln in Edelgasmatrizes zählen kann, haben ebenfalls kolloidale Lösungen [22–29] von Metallpartikeln Interesse in der Forschung gefunden. Insbesondere Relaxationsdynamiken optisch angeregter Nanopartikel aus Gold und Silber, die mit definierten Durchmessern hergestellt werden, wurden in den vergangenen Jahren intensiv mit zeit-hochauflösenden spektroskopischen Techniken untersucht. Bisher herrschen keine einheitlichen Erkenntnisse weder über den Einfluß der Partikelgröße auf die Relaxationsdynamik noch der Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Anregungsdichte.

In der vorliegenden Dissertation wurden die Relaxationsdynamiken resonant optisch angeregter Silber-Nanopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern auf der Zeitskala von 300 fs bis 1 ns untersucht. Die dafür eingesetzte Meßmethode ist die Femtosekunden-zeitauflösende transiente Absorptionsspektroskopie, während die spektroskopischen Daten durch Simulationen mit dem Zwei-Temperatur-Modell analysiert wurden. Das Ziel dieser spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen bestand in der Aufklärung der Beiträge der Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und der Phonon-Phonon-Streuprozesse zur Relaxationsdynamik von optisch angeregten Silber-Nanopartikel, wobei insbesondere der Einfluß der Partikelgröße und der der Anregungsdichte auf diese unterschiedlichen Prozesse verstanden werden sollte. Die theoretische Grundlagen für das Verständnis der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln sowie das für die Simulationen der Relaxationsdynamiken verwendete Zwei-Temperatur-Modell werden im zweiten Kapitel detailliert beschrieben. Die eingesetzte Technik der Femtosekunden-zeitauflösenden transiente Absorptionsspektroskopie mit

den apparativen Bauteilen werden dargestellt. Im vierten Kapitel wird der Umbau des Optisch Parametrischen Verstärkers (OPA) zum Nicht-Kollinear Optisch Parametrischen Verstärker (NOPA) beschrieben und die damit erhaltenen Meßergebnisse dargestellt. Die mit dieser NOPA-Technik erreichten 60 fs-Pulse sollten für die spektroskopische Untersuchung der Relaxationsdynamiken von Gold-Nanopartikeln dienen, deren Plasmonenbande bei 550 nm liegt. Aufgrund eines irreparablen Defektes an dem Lasersystem konnten diese Messungen nicht mehr durchgeführt werden. Im fünften Kapitel werden die Ergebnisse der Silber-Nanopartikel aus den spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen präsentiert, diskutiert und analysiert. Die Zusammenfassung folgt im sechsten Kapitel.

Kapitel 2

Grundlagen

In transparente dielektrische Matrizen eingebettete Silber-Nanopartikel besitzen eine im Gegensatz zu ausgedehnten Silberkörper neue charakteristische Extinktionsbande im UV/VIS-Bereich, die von einer Kollektivbewegung der Elektronen herrührt. Dieser Plasmaschwingung wird ein bosonisches Quasipartikel zugeordnet, das als Oberflächenplasmon (SP, engl. Surface Plasmon) bezeichnet wird. Die spektrale Lage der Oberflächenplasmonen-Resonanz wird von dem verwendeten Metall, der Partikelform, der Partikelgröße und dem Brechungsindex der Matrix bestimmt. Aber auch die Elektronen- und Gittertemperatur des Edelmetalls haben Einfluß auf die Plasmabewegung. Zuerst wird im Unterkapitel 2.1 auf die charakteristischen linearen optischen Eigenschaften sphärischer Silber-Nanopartikel eingegangen. Diese werden durch die Festkörpereigenschaften von den Partikeln und der Matrix bestimmt. Mit Hilfe der klassischen Elektrodynamik lassen sich die spektrale Lage und Form der Oberflächenplasmonen-Resonanz berechnen. Im Unterkapitel 2.2 werden kurz die elektronischen und phononischen Einflüsse auf die spektrale Linienform der Plasmonen-Resonanz behandelt. Die Relaxationsdynamik optisch angeregter Elektronen wird im Unterkapitel 2.3 detailliert diskutiert. Es wird auf der Grundlage des sogenannten Zwei-Temperatur-Modells eine Analysemethode für die Interpretation der Relaxationsdynamik optisch angeregter Silber-Nanopartikel vorgestellt. Im letzten Unterkapitel 2.5 des Grundlagenkapitels wird abschließend die Ursache der beobachteten nichtlinearen optischen Eigenschaften der Silber-Nanopartikel diskutiert.

2.1 Lineare optische Eigenschaften

Um die optischen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln zu verstehen, benötigt man sowohl die klassische Elektrodynamik als auch die Festkörpertheorie. Es werden zunächst die Festkörpereigenschaften von kristallinem Silber erläutert, die die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmen. Anschließend werden wichtige Grundzüge der elektrodynamischen Theorie von optisch angeregten Silber-Nanopartikeln vorgestellt. Im letzten Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der spektralen Linienbreite und der Plasmonenlebensdauer dargestellt.

2.1.1 Festkörpereigenschaften von Silber

Das Edelmetall Silber (Ag) gehört der ersten Nebengruppe des Periodensystems an. Charakteristisch für dieses Metall ist eine mit 10 Elektronen vollständig gefüllte 4d-Schale. Die Rumpfelektronen besitzen die Edelgas-Elektronenkonfiguration von Krypton - [Kr] 4d¹⁰ 5s. Damit ist das 4d-Band das oberste Valenzband und das halbgefüllte 5s-Band das Leitungsband von Silber. Die metallischen Eigenschaften von Silber ergeben sich aus der Elektronenkonfiguration im 5s-Band. Im kristallinen Zustand besitzt Silber eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einatomiger Basis. Die Elementarzelle besitzt eine Gitterkonstante von etwa 0.41 nm und ist mit 4 Atomen besetzt, die untereinander eine metallische Bindung eingehen. Aufgrund der Elektronendichte von $n=5.76 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ist die Fermi-Energie E_F in einfacher Näherung gegeben durch

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot k_F^2 \quad \text{mit} \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.1)$$

und beträgt für Silber etwa 5.5 eV.

Die Bandstruktur, wie sie in Abbildung 2.2 dargestellt ist, weist fünf unter der Fermi-Oberfläche liegende, vergleichsweise flach verlaufende d-Bänder auf, in denen die 10 d-Elektronen jedes Atoms untergebracht sind. Das einzelne s-Elektron besetzt ein bis zur Fermi-Energie aufgefülltes sp-hybridisiertes Leitungsband. Der nahezu parabolische Verlauf des sp-Bandes bedeutet, daß sich die Elektronen quasi frei bewegen können. Aus dem gleichen Grund ist die Fermi-Oberfläche der Brillouin-Zone für das sp-Band nahezu kugelförmig.

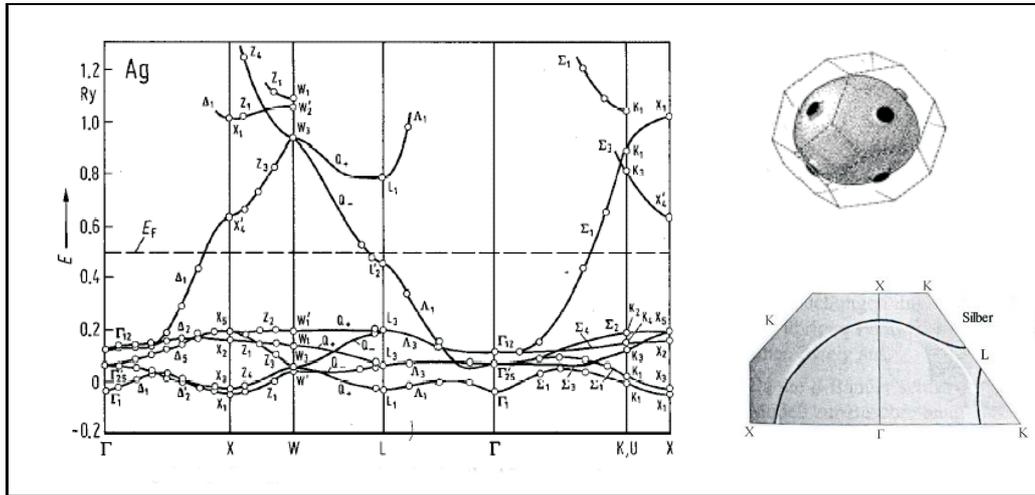


Abbildung 2.1: Bandenstruktur von Silber in der ersten Brillouin-Zone [31]. Rechts oben: Fermi-Oberfläche mit den für Edelmetalle charakteristischen "Hälsen" an den acht L-Punkten [31]. Rechts unten: Querschnitt der Fermi-Fläche. [34].

Nur an den acht L-Punkten der Brillouin-Zone besitzt der Fermi-Körper die für Edelmetalle charakteristischen Hälsen, die die angrenzenden Fermi-Körper leitend verbinden. Die Fermi-Fläche und ihre temperaturabhängige Kantenaufweichung bestimmen die temperaturabhängigen Eigenschaften wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit oder den elektrischen Widerstand.

Mathematisch lassen sich die Festkörpereigenschaften mit der Drude-Sommerfeld-Theorie beschreiben [32]. Die Theorie beschreibt die Valenzelektronen als ideales Gas geladener Teilchen, die der Boltzmann-Statistik gehorchen. Die Leitungselektronen von Silber verhalten sich annähert wie freie Elektronen, deren Betrag zur Suszeptibilität im sichtbaren Spektralbereich mit dem Drude-Sommerfeld-Ansatz gut angenähert werden kann. Nach diesem Modell lautet für ein freies Elektronengas die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{Plas}^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}} \quad (2.2)$$

Die Volumenplasmonenfrequenz ω_{Plas} ist nach dem Modell gegeben durch Gleichung (2.2) und variiert mit der Elektronendichte n

$$\omega_{Plas} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.3)$$

und die Relaxationskonstante $\tau = v_{Fermi}/L$ hängt von der Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen sowie der mittleren freien Weglänge L ab. Zerlegt man

die dielektrische Funktion in ihrem Real- und Imaginärteil

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \epsilon_1(\omega) + i \cdot \epsilon_2(\omega) \\ \epsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{\omega_{Plas}^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}\end{aligned}\quad (2.4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_{Plas}^2 \cdot \tau}{\omega(\omega^2 + \tau^{-2})} \quad , \quad (2.5)$$

so sieht man den Einfluß der geänderten Relaxationszeit auf die Dämpfung $\epsilon_2(\omega)$. Je kürzer die Relaxationszeit ist, desto stärker ist die Dämpfung.

Nach der Mathiessenschen-Regel gilt für die Summe unabhängiger Streuprozesse in einem freien Elektronengas [30, 33, 34]:

$$\frac{\Gamma}{2\hbar} = \sum \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{surface}} + \dots \quad , \quad (2.6)$$

wobei insbesondere die Elektron-Elektron-Streureate τ_{e-e}^{-1} , die Elektron-Phonon-Streureate τ_{e-ph}^{-1} und die Elektron-Oberflächen-Streureate $\tau_{surface}^{-1}$ von Bedeutung sind. Der letzte Term berücksichtigt die für die Nanopartikel großen Defekt-Streureaten, die sehr groß für Teilchen mit Durchmessern kleiner als die mittlere freie Weglänge werden.

2.1.2 Elektromagnetische Anregung von Nanopartikel

Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt sehr erfolgreich viele, aber nicht alle Eigenschaften von Metallen. Das Extinktionsverhalten isolierter kugelförmiger Nanopartikel in einer homogenen Matrix wurde von Mie 1908 entwickelt [3]. Es handelt sich um eine auf der klassischen Elektronendynamik basierende phänomenologische Beschreibung der damals bekannten optischen Experimente. Grundlage aller Berechnungen bilden die Maxwell-Gleichungen, mit denen die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung - und damit von Licht- geschrieben werden kann. Sie lauten in allgemeiner Schreibweise:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.10)$$

Diese Gleichungen reichen jedoch nicht zur vollständigen Beschreibung der Ausbreitung des Lichtes in Materie aus, da der Einfluß des Mediums, indem

sich das elektrische und magnetische Feld ausbreitet, nicht berücksichtigt wird. Die Materialgleichungen in allgemeiner Schreibweise lauten:

$$\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.13)$$

Die Größen ϵ, μ, σ sind für anisotrope Medien Tensoren. Führt man des weiteren die Polarisation

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.14)$$

ein, läßt sich die dielektrische Verschiebung umschreiben zu:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.15)$$

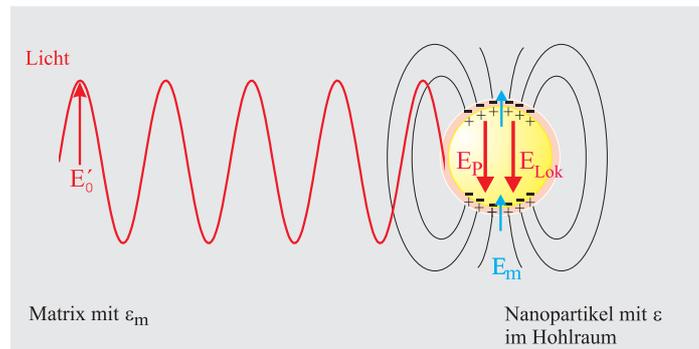


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von der optischen Anregung der Plasmonschwingungen eines in einer transparenten dielektrischen Matrix eingebetteten Edelmetall-Nanopartikels.

Trifft eine Lichtwelle mit der elektrischen Feldstärke \mathbf{E}_0 auf eine dielektrische Matrix mit einer Dielektrizitätskonstante $\epsilon_m > 1$, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, so wird \mathbf{E}_0 um den Faktor ϵ_m auf $\mathbf{E}'_0 = \mathbf{E}_0 / \epsilon_m$ reduziert. Ist in dieser dielektrischen Matrix ein Hohlraum H , in dem ein Nanopartikel eingebettet ist, so bilden sich Polarisationsladungen an den Oberflächen des Hohlraums und an dem Nanopartikel aus, während der Innenraum ladungsfrei bleibt. Damit verbunden werden zwei Depolarisationsfelder E_m und E_p

aufgebaut. Auf atomarer Ebene wirkt ein lokales elektrisches Feld, das sich aus der angelegten äußeren Feldstärke \mathbf{E}'_0 und der von den induzierten Polarisationsladungen in der nächsten Nachbarschaft ausgehenden elektrischen Feldstärke zusammensetzt. Die Summe der Depolarisationsfelder aufgrund der durch die Polarisation entstehenden Oberflächenladungen errechnet sich gemäß [36]:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_m + \mathbf{E}_p &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \cdot (\rho_m(r) + \rho_p(r)) \cdot \frac{-\mathbf{r}}{|\mathbf{r}'|^3} \\ &= -\frac{1}{3} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m} \cdot \mathbf{E}_{lok} = -\frac{1}{3\epsilon_0} \cdot \mathbf{p}\end{aligned}\quad (2.16)$$

Der Vorfaktor $1/3$ in dieser Gleichung kommt durch die Integration über das Kugelvolumen zustande und wird als Depolarisationsfaktor der Kugel bezeichnet. Das auf das einzelne Nanopartikel einwirkende elektrische Feld wird als lokales Feld \mathbf{E}_{lok} bezeichnet und ist

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{lok} &= \mathbf{E}'_0 + \mathbf{E}_m + \mathbf{E}_p \\ \Rightarrow \mathbf{E}_{lok} &= \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\end{aligned}\quad (2.17)$$

Das lokale Feld \mathbf{E}_{lok} sphärischer Edelmetall-Nanopartikel erfährt genau dann eine resonante Verstärkung, wenn der Realteil $\text{Re}(\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m)$ des Resonanzennenners von dieser Gleichung minimal wird. Für Edelmetalle ist eine solche Feldverstärkung möglich, da für $\omega < \omega_{Plas}$ $\epsilon(\omega) < 0$ sein kann. Der Vorfaktor

$$f_l = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\quad (2.18)$$

aus Gleichung (2.18) wird daher als lokaler Feldverstärkungsfaktor bezeichnet. Er gibt an, um welchen Faktor die lokale elektrische Feldstärke unmittelbar an der Oberfläche erhöht worden ist. Die lokale Feldverstärkung steht im Zusammenhang mit

1. der mikroskopischen Polarisierbarkeit : $\alpha = \frac{\epsilon_0(\epsilon - \epsilon_m)}{n\epsilon_m} \cdot f_l$
2. der makroskopischen Polarisierbarkeit: $P = \alpha n \mathbf{E}_{lok}$
3. der makroskopische Suszeptibilität: $\chi = \frac{(\epsilon - \epsilon_m)}{\epsilon_m}$

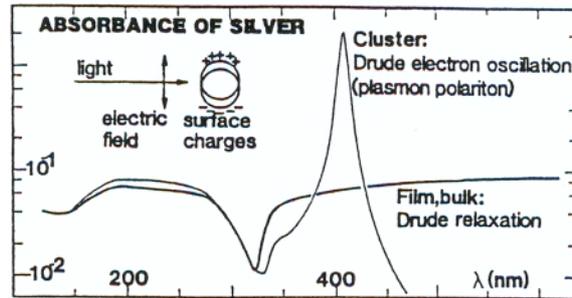


Abbildung 2.3: Berechnete optische Absorptionsspektren einer dünnen Silberschicht und Silberclustern. Die Intrabandübergänge liegen unterhalb von 325 nm [35].

Man erkennt, daß alle materialspezifischen Größen resonant verstärkt werden können. Dies äußert sich in einer Lorentz-förmigen Extinktionsbande, die der kollektiven Schwingung der Leitungselektronen auf der Oberfläche der Metall-Nanopartikel zugeordnet werden (s. Abb. 2.3).

Die Höhe und Breite der Resonanz ist durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Nanopartikel gegeben. Je kleiner der Imaginärteil ist, desto größer ist die Güte der Resonanz.

2.1.3 Plasmonenlebensdauer

Ein wichtiges Ziel der Doktorarbeit besteht in der Messung der Dephasierungszeit der Oberflächenplasmonen von Silberkolloiden. Relaxationsdynamiken optisch angeregter Silberkolloide in der Zeitdomäne können mit der sogenannten Pump-Abtast-Technik in Echtzeit beobachtet werden. Dafür wird die optische Anregung der Silberkolloide mittels eines intensiven fs-Laserpulses, dem sogenannten Pumpuls, durchgeführt. Die Relaxationsdynamik der optisch angeregten Zustände wird mit einem zweiten intensitätsschwachen zeitlich variabel verzögerbaren fs-Laserpuls, dem sogenannten Abtastpuls, abgefragt. Im allgemeinen ist die Untersuchung von Relaxationsprozesse optisch angeregter Silberkolloiden mittels zeitaufgelöster Pump-Abtast-Technik äußerst schwierig, da die Elektron-Elektron-Streuprozesse mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von 5 fs bis 20 fs erfolgen.

Die Dimensionen Zeit und Frequenz sind durch die Fourier-Transformation F ineinander überführbar. Durch optische Anregung der Plasmonenresonanz

schwingen die Leitungselektronen in Phase. Die Amplitude der Kollektivschwingung nimmt ab, da die beteiligten Leitungselektronen durch verschiedene Streuprozesse außer Phase kommen, was zur Dephasierung der Plasmonen-Oszillation führt. Es handelt sich um eine exponentiell gedämpfte Schwingung

$$E(t) = (E_0 \cdot e^{-i\omega_0 t}) \cdot e^{-t/T} , \quad (2.19)$$

deren Fourier-transformiertes, Lorentz-förmiges Frequenzspektrum wie folgt lautet:

$$E'(\omega) = F(E(t)) = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1/T}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T)^2} \quad (2.20)$$

Die Halbwertsbreite ist in der Einheit der Energie gegeben durch $\Gamma = \hbar \cdot \Delta\omega$. Für $(\omega - \omega_0)^2 = 1/T$ erreicht $E'(\omega)$ die Hälfte seines Maximums nach

$$\frac{\Gamma}{\hbar} = 1/T + 1/T = 2/T \quad \Rightarrow \quad T = 2\hbar/\Gamma \quad (2.21)$$

Die homogene Linienbreite ist umgekehrt proportional zur Dephasierungszeit der Oberflächenplasmonen. Die an Silber-Nanopartikel-„Herzchen“ gemessenen Dephasierungszeit betragen 7 fs bis 10 fs [37]. Nur bei exakt regelmäßiger Partikelform und -größe gilt der funktionale Zusammenhang zwischen Linienbreite und Lebensdauer. Ansonsten tritt eine inhomogene Verbreiterung der Linienbreite auf. Auch wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann inhomogene Linienverbreiterung durch intrinsische - und extrinsischen Größeneffekte bewirkt werden [13].

Als intrinsische Effekte bezeichnet man solche, bei der die Partikelgröße sowohl explizit als auch implizit Einfluß auf die spektrale Form und Lage der Resonanz nimmt. Die intrinsischen Größeneffekte sind für Nanopartikel von Bedeutung, deren Durchmesser $2R < 10$ nm sind [38–41].

Zu den extrinsischen Größeneffekten, die eine inhomogene Linienverbreiterung bewirken können, zählt der Retardationseffekt und der mit ihm verbunden Effekt der Strahlungsdämpfung. Sehr kleine, sphärische Nanopartikel werden vom elektrischen Feld räumlich und zeitlich homogen durchdrungen, während bei größeren Partikeln die kollektiv angeregten Elektronen der Vorderseite zu denen der Rückseite leicht phasenverschoben schwingen. Man sagt die Elektronen seien retardiert. Der Retardationseffekt ergibt sich folglich aufgrund der verzögerten elektrodynamischen Ausbreitung der elektromagnetischen Felder durch und um große Nanopartikel. Aufgrund des Skin-Effektes

wird die Amplitude der das Partikel polarisierenden Feldstärke entlang der Durchdringungsrichtung exponentiell gedämpft. Sowohl die phasenverschobene als auch die abgeschwächte Lichtfeldankopplung an die Kollektivschwingung schwächt die rücktreibenden Coulomb-Kräfte ab, womit für niedrige Lichtfrequenzen eine Rotverschiebung und somit ein einseitige Verbreiterung der Oberflächenplasmonen-Resonanz einhergeht [42–44].

2.2 Thermisches Modell

Das in der Literatur bekannte Zwei-Temperatur-Modell ermöglicht die theoretische Beschreibung, der Relaxationsdynamiken optisch angeregter Zustände im Metall, die über die Thermalisierung der Elektronen zu Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuprozessen erfolgen.

Trifft ein Femtosekunden-Laserpuls auf eine Metalloberfläche, so absorbiert ein Teil der Elektronen die Laserpulsenergie. Diese optisch angeregten und "heißen" Elektronen stehen mit den übrigen "kalten" Elektronen im Ungleichgewichtszustand. Der Zeitbereich, in dem thermalisierte und nicht-thermalisierte Elektronen ihre kinetische Energie austauschen und damit eine Fermi-Verteilung bilden, der eine Temperatur zugeordnet werden kann, wird als Thermalisierungszeit bezeichnet. Die zur Thermalisierung beitragenden Streuprozesse werden im Unterkapitel 2.2.2 erläutert. Nach der Thermalisierung kühlt das Elektronengas durch Phononen-Emission ab und heizt das Partikelgitter auf. Die Energierelaxation "heißer" Elektronen und der Temperaturengleich mit dem Gitter werden im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells im Abschnitt 2.2.3 erläutert.

2.2.1 Zwei-Temperatur-Modell

An der Grenzfläche zwischen zwei optisch verschiedenen Medien kann Licht gemäß der Beschreibung der klassischen Elektrodynamik gebrochen, reflektiert und absorbiert werden. Diese makroskopischen Phänomene durch Bestrahlung von Licht auf eine Metalloberfläche werden durch die mikroskopischen Prozesse der elastischen und inelastischen Streuung von Photonen an den Metallelektronen hervorgerufen. Dabei kann die inelastische Streuung sowohl zu einer kollektiven Anregung der Elektronen (Plasmonen) als auch zu Einteilchen-Anregungen (Elektron-Loch-Paarbildung) führen. Nach der Anregung durch Photonen-Absorption kehrt das Metall durch verschiedene Relaxationsprozesse, die später ausführlicher beschrieben werden, in den thermischen Gleichgewichtszustand zurück. Diese Prozesse lassen sich unter bestimmten Annahmen in ein relativ einfaches phänomenologisches Modell zweier gekoppelter Subsysteme, bestehend aus einem elektronischen und einem phononischen Wärmereservoir, beschreiben. Die Energieverteilung des

elektronischen Subsystems wird dabei durch eine Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_{FD}(E, T_e) = \left(e^{\left(\frac{E_k - E_F}{k_B T_e} \right)} + 1 \right)^{-1} \quad (2.22)$$

beschrieben und die des phononischen Subsystems durch eine Bose-Einstein-Verteilung

$$N(q, T_{ph}) = \left(e^{\left(\frac{\hbar \omega_{plas}}{k_B T_{ph}} \right)} - 1 \right)^{-1} \quad (2.23)$$

Das Zwei-Temperatur-Modell (ZTM) basiert auf der Annahme [45, 45, 47], das Nanopartikel durch zwei unabhängige Wärmebäder zu beschreiben, zwischen denen Energie durch Elektron-Phonon-Kopplung ausgetauscht werden kann (s. Abb. 2.4).

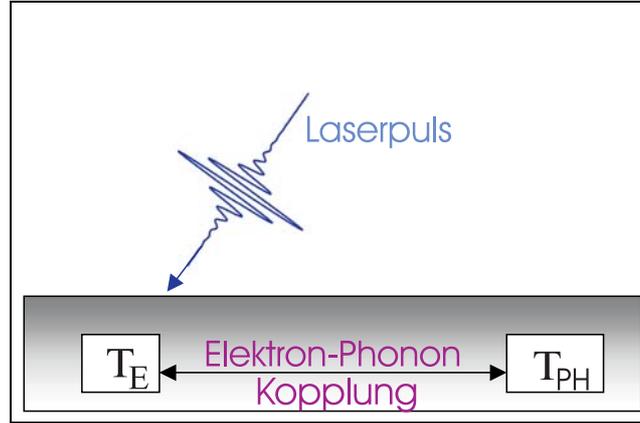


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der optischen Anregung des Nanopartikels, das im ZTM in ein elektronisches- und phononisches Subsystem unterteilt wird, die ihre Energie durch die Elektron-Phonon-Kopplung austauschen können.

Mathematisch ist das Modell in zwei gekoppelte Differentialgleichungen gefaßt, die den zeitlichen Verlauf der Elektronentemperatur T_e und der Gittertemperatur T_{ph} wiedergeben:

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_e = \nabla_r (\kappa_e \nabla_r T_e) - H(T_e, T_{ph}) + P(r, t) \quad (2.24)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = \nabla_r (\kappa_{ph} \nabla_r T_{ph}) + H(T_e, T_{ph}) \quad (2.25)$$

Die Energiedichte $U(r, t) = C(T) \cdot T(r, t)$ der Elektronen bzw. der Phononen werden mit Kontinuitätsgleichungen beschrieben. Die Energie erhält das

Elektronensystem durch den anregenden Laserpuls $P(r,t)$, der unmittelbar zur Elektronentemperatur beiträgt. Für die Wärmekapazität der Phononen C_{ph} gilt nach dem Debye-Modell [48, 49]:

$$C_{ph}(T_{ph}) = 9nk_B \cdot \frac{T_{ph}}{\Theta_D} \int_0^{\Theta_D/T_{ph}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.26)$$

wobei Θ_D die Debye-Temperatur und n die Atomdichte sind. Die Wärmekapazität der Elektronen C_e ergibt sich aus der Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Sie läßt sich mit der Wärmekapazität γ folgendermaßen berechnen [48, 49]:

$$C_e(T_e) = \gamma T_e \quad (2.27)$$

Dabei ist die Wärmekapazität der Elektronen um ca. 2 Größenordnungen kleiner als die Wärmekapazität der Phononen. Die Stärke der thermischen Kopplung zwischen den elektronischen und phononischen Subsystem wird durch die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $H(T_e, T_{ph})$ bestimmt. Die mehrdimensionalen ZTM-Gleichungen lassen sich unter folgenden Annahmen vereinfachen:

1. Aufgrund der sehr kleinen Durchmesser der Silber-Nanopartikel und der sehr schnellen Relaxationsdynamik ist der Wärmetransport ins Metallinnere zu vernachlässigen. Somit erfolgt die Aufheizung des gesamten Elektronengases durch die Elektron-Elektron-Streuung instantan.
2. Zur Beschreibung des Energieübertrages pro Einheitsvolumen und Zeit zwischen einer Elektronenverteilung mit einer durch die entsprechende Fermi-Funktion gegebene Temperatur und einer Phononenverteilung mit einer durch die Bose-Einstein-Funktion gegebenen Temperatur T_{ph} kann für $T_{ph} \gg \Theta_D$ folgende Näherung verwendet werden [48, 49]:

$$H(T_e, T_{ph}) = G_\infty (T_e - T_{ph}) \quad (2.28)$$

Die Ratengleichungen des ZTM lassen sich unter Einbeziehung sämtlicher Annahmen schreiben als:

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_e = -G_{e-ph} \cdot (T_e - T_{ph}) \quad (2.29)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = G_{e-ph} \cdot (T_e - T_{ph}) \quad (2.30)$$

In dieser Arbeit wird ein erweitertes ZTM verwendet, das aus drei miteinander gekoppelten Differentialgleichungen besteht.

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_e = -G_{e-ph} \cdot (T_e - T_{ph}) + P(r, t) \quad (2.31)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \cdot \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = G_{e-ph} \cdot (T_e - T_{ph}) - G_{ph-M} \cdot (T_{ph} - T_M) \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T_M = 0 \quad (2.33)$$

Die drei Differentialgleichungen sind miteinander durch die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante G_{e-ph} und durch die Gitter-Matrix-Kopplungskonstante G_{ph-M} gekoppelt. Die Differentialgleichungen werden mit dem Runge-Kutta-Fehlberg-Verfahren numerisch gelöst, indem für die optische Anregung ein zeitlich Gauß-förmiges Intensitätsprofil angenommen wird. Um den Einfluß der Matrix zu berücksichtigen, wird das ursprüngliche Modell erweitert, indem

1. die Energieabgabe an die Matrix berücksichtigt wird
2. die mittlere Matrixtemperatur als konstant angenommen wird.

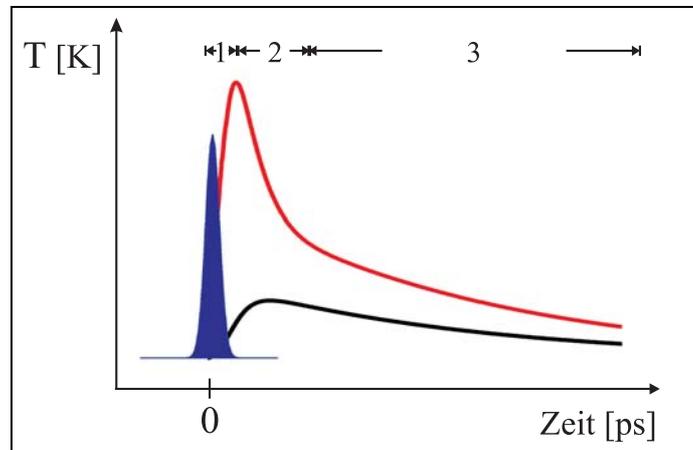


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des zeitlichen Temperaturverlaufs der Elektronen (rot) und der Phononen (schwarz) nach einer optischen Anregung mit einem fs-Laserpuls (blau).

Die temperaturabhängige Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion bestimmt die Stärke der thermischen Anregung zwischen Elektron- und Phonontemperatur. Die Abkühlrate des Elektronengases $G_{e-ph} \cdot (T_e - T_{ph})$ entspricht der Aufheizrate des Metallgitters. Die Phonontemperatur wird durch die konstante

Wärmekapazität C_{ph} des Gitters bestimmt. Die Elektronentemperatur durchläuft, wie Abbildung 2.5 skizziert, drei Zeitbereiche: Die Phase der Thermalisierung (1), die Phase des Elektronenabkühlens und der Gitteraufheizung (2) und die Phase der Partikelabkühlung (3), die in den folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

2.2.2 Anregung und Thermalisierung

Durch die Wechselwirkung eines Femtosekunden-Laserpulses mit der Oberfläche der Silber-Nanopartikel werden nur die Elektronen angeregt nicht aber das Gitter [50, 58]. Ungefähr 20 % bis 40 % der Leitungselektronen tragen in den Silber-Nanopartikeln zur Plasmaschwingung bei [51]. Damit wird das Gleichgewicht des Elektronengases gestört, so daß die elektronische Verteilungsfunktion $f(E)$ nicht der Fermi-Dirac-Verteilung $f_{FD}(E)$ entspricht. Eine von der Fermi-Verteilung unterschiedliche Elektronenverteilung ist nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so daß ihr keine Elektronentemperatur zugeordnet werden kann.

Diese Ungleichgewichtsverteilung wird in eine thermalisierte und eine nicht-thermalisierte Verteilung unterteilt [52, 53]. Die Ungleichgewichtsverteilung thermalisiert durch Elektron-Elektron-Streuprozesse je nach Metall und Anregungsbedingungen auf einer Zeitskala von einigen 10 fs bis zu 1ps. Anschaulich streut ein angeregtes Elektron inelastisch mit einem nicht-thermalisierten Elektron aus dem "Fermi-See". Nach dem Streuprozess müssen beide Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus einnehmen. Die Berechnung der Verteilungsfunktion des freien Elektronengases im Metall und ihrer Änderung kann durch Boltzmann-Stoßterme erfolgen [50, 55].

$$\partial_t f(\mathbf{k}) = \partial_t f(\mathbf{k})|_{ee} + \partial_t f(\mathbf{k})|_{eph} + \partial_t f(\mathbf{k})|_{Laser} \quad (2.34)$$

Die linke Seite der Boltzmann-Gleichung reduziert sich auf die zeitliche Ableitung der Besetzungszahl $f(\mathbf{k})$ der Elektronen mit dem Wellenvektor \mathbf{k} . Die rechte Seite der Boltzmann-Gleichung beinhaltet die Summe der Änderungen der Besetzungszahl, die durch die verschiedenen Streuprozesse verursacht wird. Die numerische Berechnung der Boltzmann-Gleichung bestätigt den von Fann et al. [52, 53] in zeitaufgelösten Photo-Emissionsspektroskopie-

Experimenten beobachteten Verlauf der Thermalisierung. Nach einer optischen Anregung eines Goldfilms ($0.12\text{-}0.3\text{ mJ/cm}^2$, 180 fs) erreichen die thermalisierten Elektronen erst nach 550 fs ihre maximale Temperatur, da durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die nicht-thermalisierte Elektronenverteilung in dieser Zeit abnimmt.

2.2.3 Relaxationsdynamik

Nach der Thermalisierung wird die weitere Relaxationsdynamik so ablaufen, daß die thermalisierte "heiße" Elektronenverteilung mit der Temperatur T_e durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung Energie an das kalte Phononenbad des Metallgitters der Temperatur T_{ph} abgibt. Um einen meßbaren Energieübertrag zu erreichen, sind aufgrund der großen Massenunterschiede zwischen Elektronen und Gitteratomen viele Stöße notwendig. Die direkte Wechselwirkung der Photonen mit dem Gitter ist auf diesen Zeitskalen zu vernachlässigen. Nach der Deformationspotentialtheorie [56–58] entsteht die Kopplung zwischen den quasi-freien Elektronen und den Phononen durch die Gitterschwingung verursachte periodische Störung des Potentials, indem sich die Elektronen bewegen. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen erfolgt durch Volumenänderung des Metallgitters. Da nur longitudinale Phononen eine solche Gitterdeformation verursachen können, wechselwirken auch nur diese und nicht die transversalen Phononen mit den optisch angeregten Elektronen. Die Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer Equilibrierung der beiden Subsysteme. Die Equilibrierungszeit T_{eq} ist durch die Wärmekapazität der Phononen und durch die Kopplungsstärke bestimmt und läßt sich wie folgt abschätzen:

$$T_{eq} = \frac{C_{ph}}{G_{ph}} \approx \frac{3,0 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}}{1,5 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}\text{ps}^{-1}} = 200 \text{ ps} \quad (2.35)$$

Der letzte Prozeß der Relaxationsdynamik besteht in der Energieübertragung vom Gitter der Silber-Nanopartikel auf die Umgebung (Solvathülle).

2.3 Nichtlineare optische Eigenschaften

2.3.1 Nichtlineare Optik

Zum besseren Verständnis der apparativen Voraussetzung, zur Durchführung der Experimente, aber insbesondere zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse werden hier die theoretischen Grundlagen der nichtlinearen Optik kurz beschrieben. Die zentrale Rolle in der nichtlinearen Optik ist die Antwort eines Mediums auf die Wirkung von Licht mit hohen Intensitäten. Klassisch wird die Ausbreitung ebener elektromagnetischer Wellen in einem dielektrischen Medium durch die Wellengleichung beschrieben, die sich aus den Maxwell-Gleichungen (s. Kapitel 2.1.2) ergibt.

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.36)$$

Hier sind \mathbf{E} der elektrische Feldvektor, c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, μ_0 die Permeabilität des Vakuums und \mathbf{P} die Polarisation des Dielektrikums. Die magnetischen Feldkomponente beeinflusst die Bewegung der Elektronen in einem Dielektrikum vernachlässigbar wenig. Die Wellenausbreitung einer ebenen monochromatischen Welle in z -Richtung wird beschrieben durch:

$$\mathbf{E}(r, z, t) = \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{E}_0(r, z, t) \cdot e^{i(kz - \omega t)} + \mathbf{E}_0^*(r, z, t) \cdot e^{i(\omega t - kz)}) \quad (2.37)$$

mit den transversalen räumlichen Koordinaten $\mathbf{r} = \mathbf{r}(x, y)$, der Amplitude E_0 , der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor, der durch die Dispersionsrelation der linearen Optik definiert ist als

$$k^2(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \cdot n^2(\omega) \quad (2.38)$$

Da Femtosekunden-Laserpulse aus einem breiten Frequenzspektrum bestehen, werden die Beiträge zum totalen elektrischen Feld mit verschiedenen Frequenzen ω_j betrachtet:

$$\mathbf{E}(r, z, t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_j \mathbf{E}_j(r, z, t) \cdot e^{i(k_j z - \omega_j t)} + \sum_j \mathbf{E}_j^*(r, z, t) \cdot e^{i(\omega_j t - k_j z)} \right) \quad (2.39)$$

Somit ist der Wellenvektor \mathbf{k} keine konstante Funktion der Frequenz ω . Demnach wird \mathbf{k} in eine Taylorreihe um die Frequenz ω_L , der zentralen Laserfre-

quenz, entwickelt. In den meisten Fällen haben nur die ersten vier Entwicklungskoeffizienten wesentlichen Einfluß auf den Verlauf von k :

$$k(\omega) = k_L + \frac{dk}{d\omega}|_{\omega_L} \cdot (\omega - \omega_L) + \frac{1}{2} \frac{d^2k}{d\omega^2}|_{\omega_L} \cdot (\omega - \omega_L)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3k}{d\omega^3}|_{\omega_L} \cdot (\omega - \omega_L)^3 + \dots \quad (2.40)$$

Aus den Ableitungen der Gleichung 2.38 nach der Kreisfrequenz ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten zu:

$$\frac{dk(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{c} \cdot \left(n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \right) \quad (2.41)$$

$$\frac{dk^2(\omega)}{d\omega^2} = \frac{\lambda}{2\pi c^2} \cdot \left(\lambda^2 \cdot \frac{dn^2(\lambda)}{d\lambda^2} \right) \quad (2.42)$$

$$\frac{dk^3(\omega)}{d\omega^3} = \left(\frac{\lambda^2}{2\pi^2 c^3} \right) \cdot \left(3\lambda^2 \frac{dn^2(\lambda)}{d\lambda^2} + \lambda^3 \frac{dn^3(\lambda)}{d\lambda^3} \right) \quad (2.43)$$

Die Gleichungen (2.41-2.43) haben folgende physikalische Bedeutung:

1. Die erste Ableitung entspricht der Gruppenverzögerung, die angibt, mit welcher zeitlichen Verzögerung die Gruppengeschwindigkeit des Lichtes bzw. des Wellenpaketes in Materie derjenigen im Vakuum nachläuft.
2. Die zweite Ableitung beschreibt das Auseinanderfließen des Wellenpaketes und wird mit der Dispersion zweiter Ordnung bezeichnet.
3. Mit der dritten Ableitung wird die Änderung der Dispersion zweiter Ordnung im Medium beschrieben.

Ebenso wird die Polarisation, die durch das elektrische Feld induziert wird, dargestellt als:

$$\mathbf{P}(r, z, t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_j \mathbf{P}_j(r, z, t) \cdot e^{i(k_j z - \omega_j t)} + \sum_j \mathbf{P}_j^*(r, z, t) \cdot e^{i(\omega_j t - k_j z)} \right) \quad (2.44)$$

Die Lösung der Wellengleichung führt für die Feldamplituden zu einem gekoppelten Differentialgleichungssystem [59]. Die Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen wird durch die Annahme vereinfacht, daß die starken

Felder, die eine nichtlineare Antwort des Mediums hervorrufen, immer noch klein im Vergleich zu den intramolekularen Feldern sind. In der Näherung des schwachen Feldes wird die Polarisation in eine Taylorreihe entwickelt. Diese Multipoldarstellung ist:

$$\mathbf{P}(r, z, t) = \mathbf{P}(r, z, t) + \nabla \mathcal{Q}(r, z, t) + \nabla : \nabla \mathcal{O}(r, z, t) + \dots \quad (2.45)$$

Hierbei ist der erste Term die Dipol-Polarisation, der zweite die Quadrupol-Polarisation, der dritte die Oktupol-Polarisation etc.. Im Bereich optischer Wellenlängen, die groß verglichen mit molekularen Dimensionen sind, konvergiert die Reihe schon nach dem dritten Term, so daß der die Dipol-Polarisation dominant wird. Um den Zusammenhang der Polarisation mit dem elektrischen Feld herzustellen, wird die Fourier-Transformierte der Polarisation (Gl.(2.45)) betrachtet. Die Polarisation kann nun in die lineare Polarisation $\mathbf{P}_T^L(\omega)$ und die nichtlineare Polarisation $\mathbf{P}_T^{NL}(\omega)$ zerlegt werden:

$$\mathbf{P}_T(\omega) = \mathbf{P}_T^L(\omega) + \mathbf{P}_T^{NL}(\omega) \quad (2.46)$$

In der Näherung des schwachen Feldes kann jeder Term in eine Potenzreihe des elektrischen Feldes \mathbf{E} entwickelt werden und man erhält für die lineare Polarisation

$$\mathbf{P}_T^L(r, z, \omega) = \epsilon_0 \{ [\chi^{(1)} \mathbf{E}_T(r, z)]_\omega + [Q^{(1)} \nabla_T \mathbf{E}_T(r, z)]_\omega + \dots \} \quad (2.47)$$

und für die nichtlineare Polarisation

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_T^{NL}(\omega) &= [\chi^2 \mathbf{E}_T^2(r, z)]_\omega + [\chi^3 \mathbf{E}_T^3(r, z)]_\omega + \dots \\ &+ [Q^{(2)} \nabla_T \mathbf{E}_T^2(r, z)]_\omega + [Q^{(3)} \nabla_T \mathbf{E}_T^3(r, z)]_\omega + \dots \end{aligned} \quad (2.48)$$

$\mathbf{E}_T(\omega)$ ist die Fourier-Transformierte von \mathbf{E}_T in Gl. (2.39); die Klammer $[]_\omega$ bedeutet, daß nur die Frequenzkomponente bei ω des Terms innerhalb der Klammern zu betrachten ist. Die einzelnen Koeffizienten der Entwicklung bezeichnet man als m-Pol Suszeptibilitäten n-ter Ordnung. Da die Dipol-Polarisation meist dominant ist, spricht man oft nur von der Suszeptibilität n-ter Ordnung.

Nimmt man an, daß die charakteristischen Antwortzeiten im Vergleich zur Laserpulsdauer klein sind, so kann in der Dipol-Näherung die zeitabhängige

Polarisation durch Rücktransformation von Gl. (2.48) erhalten werden. Damit sind die Faltungen der zeitabhängigen Felder und Suszeptibilitäten durch reine Produkte zu ersetzen, und man erhält:

$$\mathbf{P}_T(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}_T(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}_T^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}_T^3(t) \quad (2.49)$$

Der erste Summand beschreibt die linearen optischen Eigenschaften in Form eines $\chi^{(1)}$ -Effekts. Der zweite Summand ist proportional zur Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ zweiter Ordnung und beschreibt die Nichtlinearität, die von zwei elektrischen Feldern abhängt, wie z.B. die Frequenzverdopplung, die nur für nicht-zentrosymmetrische Medien nicht verschwindet. Entsprechend sind an der Polarisation dritter Ordnung drei E-Felder beteiligt. Zu diesem $\chi^{(3)}$ -Effekt gehören die Nichtlinearität, die in entarteten Pump-Abtast-Messungen oder in Vierwellen-Mischexperimenten beobachtet werden.

2.3.2 Nichtlineare optische Effekte

Die lineare Suszeptibilität (im ersten Summanden von Gl. (2.49)) wird in der Frequenzdomäne dargestellt als:

$$\mathbf{P}^L(\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(-\omega_1, \omega_1) \mathbf{e}_1(\omega_1) \quad (2.50)$$

Durch diese Darstellung soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die lineare Polarisation immer dieselbe (erzwungene) Frequenz wie das treibende elektrische Feld hat. Das Minuszeichen vor der Kreisfrequenz ω bedeutet, daß diese Frequenz "herauskommt", so daß die Summe der Frequenzen, die als Argumente von χ auftreten, 0 ergeben. Die einzelnen Summanden der nicht linearen Polarisation in Gl. (2.49) lassen sich darstellen als [59]:

$$\mathbf{P}^{NL}(\omega_q) = \epsilon_0 \gamma \chi^{(q)}(-\omega_q, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \cdot \prod_i^n \mathbf{e}_i(\omega_i) \quad (2.51)$$

Der Vorfaktor $\gamma = \frac{g}{2^n - 1}$ folgt aus Gründen der Statistik [59]; g ist ein Entartungsfaktor. Er gibt die Zahl der möglichen Permutationen der elektrischen Felder $\mathbf{e}_i(\omega_i)$ an, die physikalisch zum gleichen Ergebnis $\mathbf{P}^{NL}(\omega_q)$ führen. Es können neue Frequenzen ω als Kombinationen (Summen und Differenzen) der Frequenzen $(\omega_1 - \omega_n)$ auftreten. Das Medium vermittelt zwischen den verschiedenen Eingangsfrequenzen. Analog zur Notation für den linearen Prozeß

ist die Summe der Frequenzen gleich Null. Für die Prozesse zweiter Ordnung (Dreiwellenmischung) bedeutet das:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.52)$$

Und für die Prozesse dritter Ordnung (Vierwellenmischung):

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \quad (2.53)$$

Die Frequenzen in der Summe können negative Vorzeichen haben, wie es sich aus der Wahl der Phase des Feldes im Exponenten von $e^{i\omega t}$ ergibt. Die in dieser Arbeit relevanten nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung (Kap. 3.2.1; 3.2.3) lassen sich mit der Notation gemäß 2.47 und 2.39 folgendermaßen darstellen:

1. Frequenzverdopplung:

$$\mathbf{P}_i(\omega_3 = 2\omega_m) = \frac{\epsilon_0}{2} \chi_{i,j,k}^{(2)}(-\omega_3, \omega_m, \omega_m, -\omega_m) \mathbf{e}_j(\omega_m) \mathbf{e}_k(\omega_m) \quad (2.54)$$

2. Differenzfrequenzbildung:

$$\mathbf{P}_i(\omega_3 = \omega_m - \omega_n) = \epsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)}(-\omega_3, \omega_m, \omega_n) \mathbf{e}_j(\omega_m) \mathbf{e}_k^*(\omega_n) \quad (2.55)$$

Die 2. Gleichung beschreibt die optisch parametrische Verstärkung, in der die Amplitude der Signalwelle (ω_n) auf Kosten der Amplitude der Pumpwelle (ω_m) zunimmt. Es entsteht zusätzlich eine Idlerwelle (ω_3), so daß die Energieerhaltung (Gl. (2.52)) multipliziert mit \hbar gewährleistet ist. Die in dieser Arbeit relevanten nichtlinearen Prozesse dritter Ordnung (Kap. 3.1.1; 3.2.2) sind:

1. Selbst-Fokussierung (oder Selbst-Defokussierung):

$$\mathbf{P}_i(\omega_m) = \frac{3\epsilon_0}{4} Re \left\{ \chi_{i,i,k,k}^{(3)}(-\omega_m, \omega_m, \omega_m, -\omega_m) \mathbf{e}_i(\omega_m) \mathbf{e}_k(\omega_m) \mathbf{e}_k^*(\omega_m) \right\} \quad (2.56)$$

Dieser Prozeß wird als Kerr-Linse genutzt und ermöglicht mit einem weiteren nichtlinearen Effekt Laser mit Pulsdauern von kleiner als 10 fs zu erzeugen. Da keine neuen Frequenzen auftreten, wird der Prozeß auch entartetes Vierwellenmischung (DFWM = Degenerate Four Wave Mixing) genannt. Die Filamentbildung gehört zu den DFWM-Effekten, die durch die Nichtlinearität des Brechungsindex bedingt ist. Die transversale räumliche Modulation

des Brechungsindizes kann zu einer Selbstfokussierung führen (s. Kap. 3.1.1), die nur durch Beugung begrenzt ist. Das Licht bewegt sich räumlich konzentriert mit maximaler Energiedichte in einem Filament einer Ausdehnung von typischerweise $5\mu\text{m}$ bis $10\mu\text{m}$.

2. Induzierte Stokes-Ramanstreuung:

$$\mathbf{P}_i(\omega_m) = \frac{3\epsilon_0}{2} \text{Re} \left\{ \chi_{i,i,k,k}^{(3)}(-\omega_s, \omega_s, \omega_L, -\omega_L) \mathbf{e}_i(\omega_s) \mathbf{e}_k(\omega_L) \mathbf{e}_k^*(\omega_L) \right\} \quad (2.57)$$

mit (ν = Schwingungsfrequenz).

Durch den Prozeß der induzierten Stokes-Raman-Streuung treten zusätzlich zu den Eingangsfrequenzen neue Frequenzen auf. Daher handelt es sich um eine Vierwellenmischung (FWM = FOUR Wave Mixing). Für die induzierte Stokes-Ramanstreuung sind zwei Pumplaserphotonen nötig, die sich mit einer spontan entstandenen Stokes-Welle mischen. Für diesen Prozeß ergibt sich aus der Energie- und Impulserhaltung folgende Phasenanpassung:

$$2\hbar_q\omega_s = 2\hbar_q\omega_L + 2\hbar_q\omega_\nu \Leftrightarrow 2\mathbf{k}_s = 2\mathbf{k}_L + 2\mathbf{k}_\nu \quad (2.58)$$

2.3.3 Ursache nichtlinearer optischer Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln

Zeitaufgelöste Pump-Abtast-Messungen an Edelmetall-Nanopartikel führen zur Beobachtung von nichtlinearen Brechungsindex-Änderungen $n_2 \cdot I$. Die nichtlineare Antwort der Silber-Nanopartikel ist ein $\chi^{(3)}$ -Effekt. Die entsprechende Suszeptibilität $\chi_m^{(3)}$ beschreibt die nichtlineare Antwort des inneren Feldes auf die äußere elektromagnetische Strahlung. Aufgrund der lokalen Feldkorrektur sind die Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ und $\chi_m^{(3)}$ durch folgende Beziehung verknüpft [60]:

$$\chi^{(3)} = p_1 f_1^2 |f_1^2| \chi_m^{(3)} \quad (2.59)$$

Somit ist $\chi^{(3)}$ proportional zur vierten Potenz des lokalen Feldfaktors f und zum Volumenfüllfaktor, der definiert ist als

$$p_1 = \frac{V_{Cluster}}{V_{Gesamtprobe}} \quad (2.60)$$

Nach Hache et al. [41] sind für Edelmetall-Nanopartikel drei Arten der Nichtlinearität von Interesse. Die erste Nichtlinearität rührt von den Leitungsbandelektronen her. Die im Drude-Anteil der dielektrischen Funktion enthaltene Nichtlinearität ist aufgrund des mittleren freien Weglängen-Effekts (Quantum Size Effects (QSE)) von dem Partikelradius abhängig. Die zweite Nichtlinearität ergibt sich aus den Interbandübergängen und ist damit auch vom Partikelradius abhängig [61–63]. Die dritte Art der Nichtlinearität wird auf die reduzierten Pauli Blockade nach einer Elektronengas-Aufheizung zurückgeführt und wird als “Hot Electron Effect“ bezeichnet [64]. Die Nichtlinearitäten aufgrund der Interbandabsorption und der Pauli-Blockade im Vergleich zur Intraband-Nichtlinearität stärker ausgeprägt. Alle genannten Nichtlinearitäten führen zu Relaxationsphänomenen (Dephasierung), die innerhalb der ersten Picosekunde nach dem Pumpplaserpuls auftreten.

Kapitel 3

Experiment

Die Zeitentwicklung der elektronischen Relaxationsdynamik von optisch angeregten Silberkolloiden werden mit der fs-zeitauflösenden transienten Absorptionsspektroskopie untersucht. Dafür wurde ein Femtosekunden-Lasersystem eingesetzt, das aus einem Argonion-Laser gepumpten Ti:Saphir-Laser besteht, dessen Ausgangspulse mit einem regenerativen Verstärker und einem optisch parametrischen Verstärker um ca. 6 Größenordnungen in ihrer Pulsenergie erhöht und im sichtbaren Wellenlängen durchstimmbare gemacht werden.

Im Abschnitt 3.1.1 wird das Femtosekunden-Lasersystem im Detail erklärt. Anschließend werden die Methoden der Frequenzkonversion und der Weißlichterzeugung im Abschnitt 3.1.2 vorgestellt. Im letzten Abschnitt dieses Unterkapitels wird die Pump-Abtast-Meßtechnik beschrieben, mit der die spektral-zeitaufgelösten Messungen in Transmissionskonfiguration durchgeführt werden. Die mit dieser Spektroskopie erhaltenen Meßergebnisse geben Informationen auf die Elektronen- und Gitterdynamik der untersuchten Silber-Nanopartikel.

3.1 Das Femtosekunden-Lasersystem

Der Titan:Saphir-Laser (Ti:Saphir-Laser) ist aufgrund seiner außergewöhnlichen optischen und thermischen Eigenschaften der derzeit erfolgreichste fs-Laser seiner Art. Das Lasersystem [65–67] besteht aus drei logischen Einheiten: einem Ti:Saphir-Oszillator, einem regenerativen Verstärkersystem und einem optisch parametrischen Verstärker (s. Abb. 3.1). Eine optische und eine elektronische Steuereinheit organisiert das Zusammenspiel der verschiedenen Elemente. Für die Messung der Pulsdauer steht ein Autokorrelator zur Verfügung.

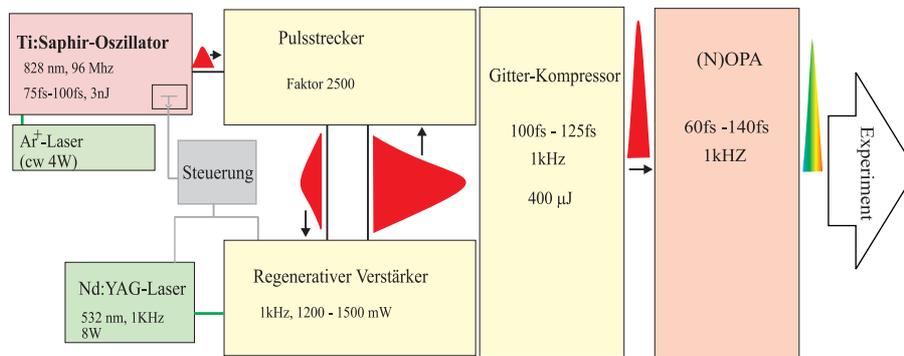


Abbildung 3.1: Gesamtübersicht über das in dieser Arbeit verwendete Femtosekunden-Lasersystem

In einem durch einen Argon-Ionen-Laser optisch gepumpten Ti:Saphir-Kristall werden zunächst nach dem Prinzip der passiven Modenkopplung Lichtpulse mit einer Dauer von 75 fs und einer Wellenlänge von 828 nm bei einer Repetitionsrate von 96 MHz erzeugt. Dieser als Ti:Saphir-Oszillator bezeichnete Laser dient als Laserpulsquelle für das Verstärkersystem. Das Verstärkersystem wiederum besteht aus einem Pulsstreckter, einem regenerativen Verstärker und einem Pulskompressor. Um unerwünschte nichtlineare Effekte während der Verstärkung zu minimieren und die Zerstörung der Optiken im Verstärkersystem völlig zu vermeiden, werden die vom Ti:Saphir-Oszillator kommenden Pulse im Pulsstreckter zeitlich auf das 2500-fache gestreckt. Durch die Steuereinheit gelangt ein solch gestreckter Ti:Saphir-Puls in den regenerativen Verstärker. Dieser besitzt als laseraktives Medium ebenfalls einen Ti:Saphir-Kristall, so daß alle Eigenmoden des Oszillators verstärkt werden

können. Der Ti:Saphir-Kristall wird jede Millisekunde mit einem intensiven Puls aus einem Q-switched, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Pulsdauer 200 ns) in den besetzungsinvertierten Zustand angeregt, so daß zu einem synchronisierten Zeitpunkt ein gestreckter Oszillatorpuls den besetzungsinvertierten Ti:Saphir-Kristall durch stimulierte Emission entvölkern kann. Dieser regenerativ verstärkte Laserpuls wird anschließend in den Pulskompressor eingekoppelt. Der Pulskompressor macht die zeitliche Pulsverlängerung des Pulsstreckers wieder rückgängig. Da der regenerative Verstärker mit einer Repetitionsrate von 1kHz betrieben wird, wird nur jeder 96000te Ti:Saphir-Oszillatorpuls um sechs Größenordnungen verstärkt, so daß die verstärkten Ausgangspulse Energien bis zu $400\mu\text{J}$ erreichen.

3.1.1 Ti:Saphir-Oszillator

Das Herz des Ti:Saphir-Oszillators (NJA-4, CLARK-MXR) bildet ein 4 mm dünner, hochdotierter Titan:Saphir-Kristall (Dotierung: 0,15 Gew.%), der sowohl als Lasermedium als auch als Kerr-Medium für die passive Modenkopplung dient (s. Abb.3.2).

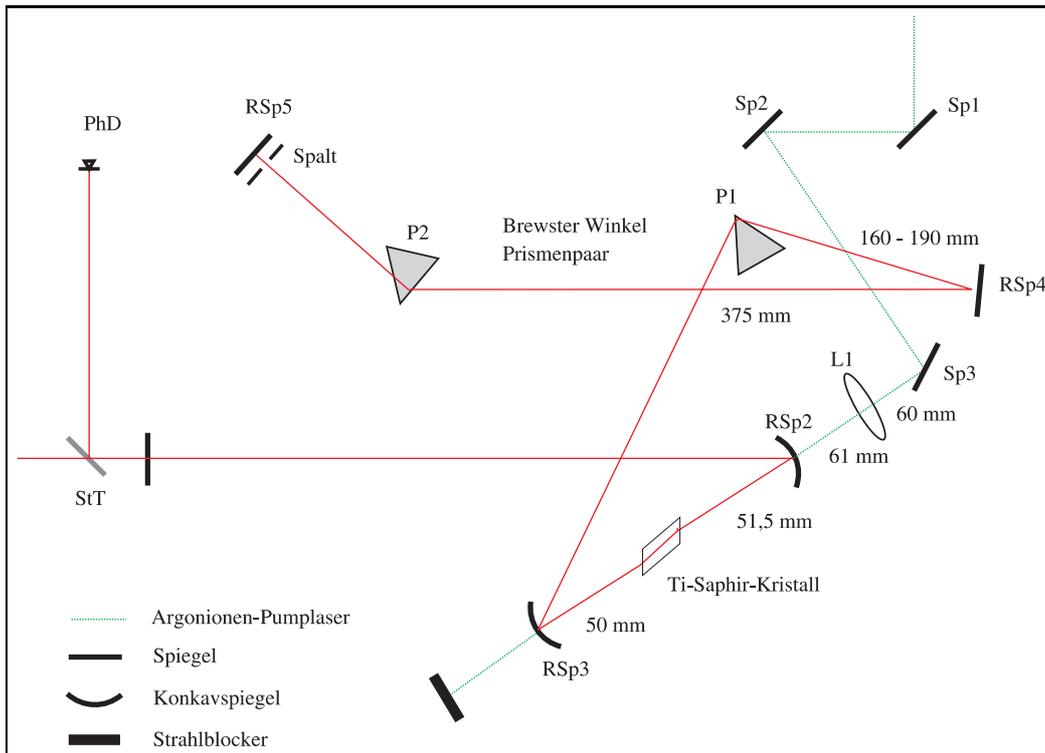


Abbildung 3.2: Aufbau des passiv modengekoppelten Ti:Saphir-Oszillators (NJA-4 von CLARK-MXR). L: Linse; RSp: Resonatorspiegel; Sp: Spiegel; P: Brewster-Winkel-Prisma; PhD: Photodiode; StT: Strahlteiler.

Der Ti:Saphir-Kristall wird mit einem Ar^+ -Laser (INNOVA 90, COHERENT), der im Multiline-Modus mit einer Gesamtleistung von 4,5 W Dauerstrich betrieben wird, gepumpt. Der Pumpstrahl wird mit der Linse L1 durch die Rückseite des dielektrischen Resonatorspiegels in den Ti:Saphir-Kristall fokussiert. Zur Kompensation des Astigmatismus, der durch den Laserstab hervorgerufen wird, befindet sich dieser in einer "Z"-förmigen Faltung des Resonators. Damit sich ein zeitlich kurzer Laserpuls im Resonator ausbildet, dürfen die verschiedenen longitudinalen Resonatormoden nicht in beliebiger

Phase über die Verstärkungsbandbreite des Ti:Saphir-Kristalls schwingen, sondern müssen phasenstarr gekoppelt sein. In einem solchen modengekoppelten Laser interferieren dann alle Moden nur einmal während eines Resonatorumlafes, während sie sich für alle anderen Zeiten gegenseitig auslöschen. Der für die passive Modenkopplung und damit für den Pulsbetrieb entscheidende Prozeß ist das Kerr-Linsen-Modenkoppeln (KLM). Um KLM zu erreichen, wird der optische Kerr-Effekt ausgenutzt. Der optische Kerr-Effekt ist eine nichtresonante optische Nichtlinearität, deren Antwort auf das optische Feld instantan erfolgt (< 10 fs) und im wesentlichen wellenlängenunabhängig ist. Trifft ein Laserpuls hoher Intensität auf ein optisch transparentes Medium, so ändert sich dessen Brechungsindex in Abhängigkeit von der Intensität

$$n(t) = n_0 + n_2 \cdot I(t) \quad (3.1)$$

wobei n_0 der lineare und n_2 der nichtlineare Brechungsindex ist, $I(r,t)$ ist die Intensität. Folglich ändert sich der Brechungsindex des Kerr-Mediums dynamisch in Abhängigkeit von der Strahlungsintensität. Für Gauß-förmige Strahlprofile ist der Brechungsindex im Zentrum des im Kristall fokussierten Strahl höher als in den Randbereichen. Somit wirkt das Kerr-Medium wie eine Linse (Kerr-Linse). Infolgedessen haben unterschiedliche Intensitäten einen unterschiedlichen Fokus und lassen sich räumlich trennen. Diese räumliche Trennung wird zur Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse ausgenutzt und ist in Abbildung 3.3 für eine weiche Apertur veranschaulicht.

Die Intensitäten im Resonator sind so groß, daß der Kerr-Effekt und damit die Linsen-Wirkung entsteht. Aufgrund der Selbstfokussierung wird erreicht, daß die sehr intensive gepulste Mode im Vergleich zur weniger intensiven Dauerstrich-Mode (cw-Mode) einen besseren räumlichen Überlapp mit der Pump-Mode erhält und damit eine größere Verstärkung erfährt. Um den Pulsbetrieb zu erhalten, muß zusätzlich der Resonator, insbesondere der Fal-tungsabstand und die Kristallposition so justiert, sein, daß die cw-Mode im Gegensatz zur gepulsten Mode außerhalb der Verstärkungsprofils liegt. Nur durch die Kombination der Nichtlinearität des Kristalls und die geeignete Justage des Resonators wird ein intensiver selbstfokussierender Puls ausgewählt, bei dem die Photonen der longitudinalen Moden, die im spektralen Verstärkungsprofil liegen, passiv (automatisch) in ihren Phasen gekoppelt werden. Damit diese passive Modenkopplung einsetzt, muß die Schwellenintensität durch eine äußere Störung induziert werden.

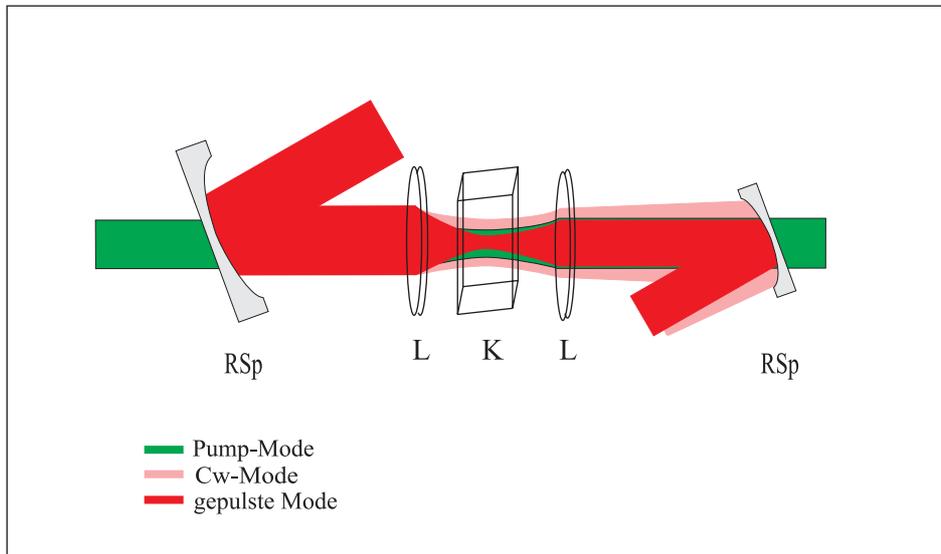


Abbildung 3.3: Prinzip des Kerr-Lens-Modelocking: Durch die selbstfokussierende Wirkung des Ti:Saphir-Kristalls wird die im spektralen Verstärkungsprofil liegende intensive gepulste Mode passiv modengekoppelt. RSp: Resonatorspiegel, L: Linsen, K: Kerr-Medium (Ti:Saphir-Kristall).

Das kann man beispielsweise durch Rütteln des Prismas erreichen. Hat sich einmal ein hinreichend starker Puls ausgebildet, so wird die Kerr-Linse geformt und der Vorgang stimuliert sich selber.

Trifft man keine weiteren Vorkehrungen, so werden auf diese Weise Pulse erzeugt, deren Pulsdauer im Picosekunden-Bereich liegen. Verantwortlich dafür ist die positive Gruppenverzögerung-Dispersion (GVD). Sie tritt vor allem im Ti:Saphir-Kristall auf. Die zeitliche Abhängigkeit des Brechungsindex von der Pulsintensität führt zu einem weiteren optisch nichtlinearen Effekt, der Selbstphasenmodulation, der wiederum zu einer weiteren spektralen Verbreiterung und damit verbunden eine zeitlichen Streckung des Laserpulses bewirkt. Ein großen Anteil der GVD kann durch ein Prismenpaar kompensiert werden. Ein solcher Laserpuls propagiert unverändert durch ein dispergierendes Medium. Man bezeichnet daher den Ti:Saphir-Laser als Soliton-Laser.

3.1.2 Verstärkersystem

Die 75 fs bis 100 fs langen Pulse des Ti:Saphir-Oszillators treten mit einer Pulsenergie von 3 nJ bis 4 nJ bei einer durch die Umlaufzeit im Resonator gegebenen Frequenz von 96 MHz aus. Dies entspricht einer Pulsleistung von 30 kW bis 40 kW bei einer mittleren Leistung zwischen 300 mW und 400 mW. Somit reichen die Intensitäten der Ausgangspulse des Ti:Saphir-Oszillators nicht aus, um die optisch parametrische Verstärkung betreiben zu können. Um dies zu erreichen, werden die Oszillator-Pulse verstärkt. Das Verstärkersystem besteht aus einem Pulsstrecker, einem regenerativen Verstärker und einem Pulskompressor. Die folgende Abbildung 3.4 zeigt schematisch den optischen Aufbau des Verstärkersystems.

Pulsstrecker

Man bedient sich der Methode der gestreckten Pulsverstärkung, um unerwünschte nichtlineare Effekte während der Verstärkung zu minimieren, und um Zerstörungen der Optiken vollständig zu vermeiden. Die Ausgangspulse können ungehindert die Ein-/Auskoppeloptik durchqueren und gelangen in den Pulsstrecker (ORC-1000, CLARK-MXR). Der Pulsstrecker ist ein Element mit positiver GVD, das die vom Ti:Saphir-Oszillator kommenden Pulse zeitlich auf das 2500-fache streckt. Das dispersive Element bildet das Gitter, das den Puls spektral zerlegt und auf den Parabolspiegel abbildet. Dieser reflektiert den Puls auf einen weiteren Spiegel, der den Puls in sich zurückreflektiert, so daß der Puls auf das Gitter trifft. Nun werden die verschiedenen Frequenzanteile räumlich lateral auf der optischen Achse wiedervereinigt, allerdings mit einer zeitlich linearen Verschiebung der unterschiedlichen Frequenzanteile. Die Ausbreitungsrichtung des reflektierten Puls ist ein wenig gegen die optische Achse verkippt, so daß der Puls ein zweites Mal den Strecker durchlaufen muß, bevor er ausgekoppelt werden kann. Die Auskoppeloptik besteht aus einem Faraday-Rotator, der zwischen zwei Nicolschen-Prismen befindet. Zwischen dem Prisma P und dem Faraday-Rotator befindet sich ein $\lambda/2$ -Platte. Trifft der gestreckte Puls nach dem $\lambda/2$ -Platte auf das Nicolsche-Prisma, so wird er totalreflektiert und gelangt in den regenerativen Verstärker mit einer Pulsdauer von 250 ps und einer Pulsenergie von 1 nJ.

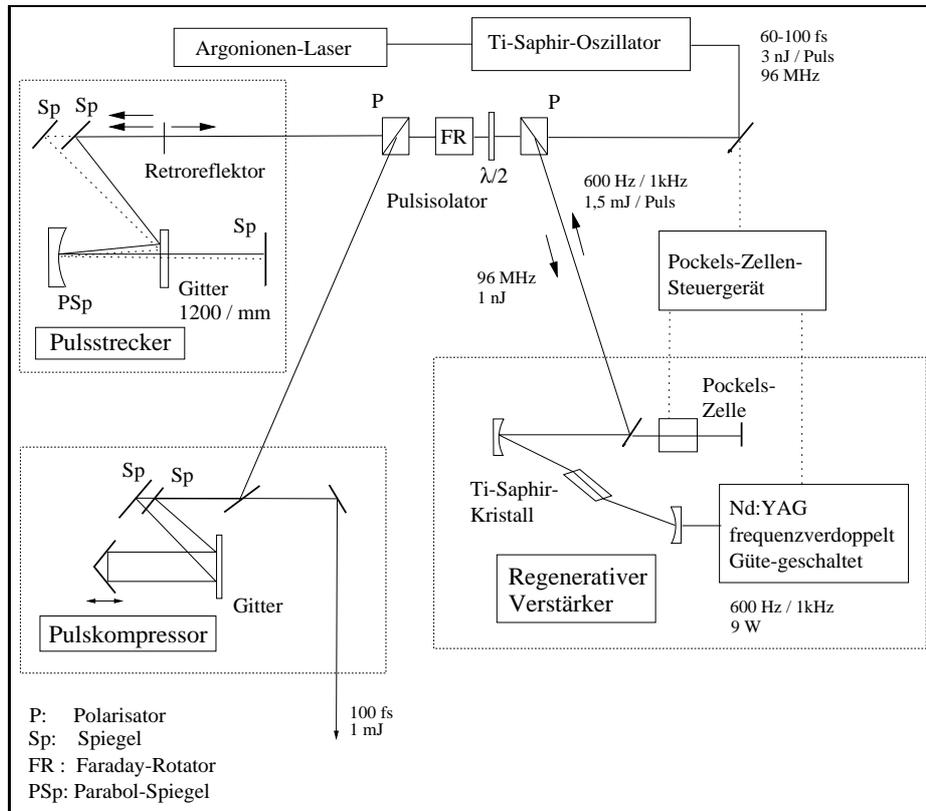


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der Chirped-Puls-Verstärkung bestehend aus Pulsstrecke, Regenerativem Verstärker, Pulskompressor, Pulsisolator und Pockels-Zelle mit Steuereinheit.

Regenerativer Verstärker

Der hier eingesetzte regenerative Verstärker (TRA1-1000, CLARK-MXR) besitzt als laseraktives Medium ebenfalls einen Ti:Saphir-Kristall, so daß alle Eigenmoden des Oszillators verstärkt werden können. Der Ti:Saphir-Kristall wird jede Millisekunde mit einem intensiven Puls (8 W - 10 W) aus einem Blitzlampen-gepumpten, Q-switched, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser in die Besetzungsinversion angeregt. Damit sich eine Besetzungsinversion regenerieren kann, unterdrückt die Güteschaltung den Laserbetrieb solange, bis zu einem synchronisierten Zeitpunkt ein gestreckter Oszillatordpuls beim mehrmaligen Durchlauf den zur Besetzungsinversion angeregten Ti:Saphir-Kristall sukzessiv durch stimulierte Emission entvölkert und somit eine Verstärkung erfahren kann.

Die Synchronisation dieser nichtlinearen Prozesse werden mittels einer elek-

tronisch gesteuerte Einkoppeloptik im Verstärker, die von einer Diode, die sich im Oszillator befindet, mit 96 MHz getriggert. Die Einkoppeloptik des Verstärkers enthält eine Pockels-Zelle, die von der zentralen Steuereinheit so getriggert wird, daß immer nur ein Ti:Saphir-Puls in den Verstärkerresonator eingekoppelt wird. Ein- und Auskopplung der Pulse erfolgt nur durch σ -Polarisation. Die den Strecker verlassenden Pulse besitzen nach wie vor eine π -Polarisation wie beim Verlassen des Ti:Saphir-Oszillator. Erst beim Durchlaufen des Faraday-Rotators im Strecker werden sie um 90° gedreht und erreichen den Dünnschichtpolarisator (TFP) des Verstärkers mit einer σ -Polarisation.

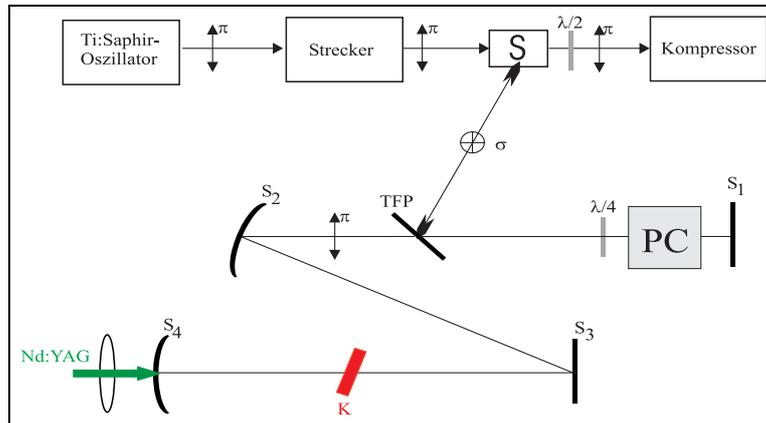


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung von der Synchronisation der regenerativen Pulsverstärkung. Die für die Ein- und Auskopplung relevanten Polarisationsrichtungen werden durch Pfeile bzw. Kreuze dargestellt. S: Spiegel; PC: Pockels-Zelle; $\lambda/4$ -Wellenplatte; TFP: Dünnschichtpolarisator; K: Ti:Saphir-Kristall.

Sie werden in den Resonator eingekoppelt und durchlaufen den Verstärkerresonator im Falle des Leerlaufes (Spannung an der Pockels-Zelle 0 V) nur einmal, ohne eine Verstärkung zu erfahren. Denn die $\lambda/4$ -Platte ist so justiert, daß bei zweimaligen Durchlaufen die Polarisationsrichtung der Pulse um insgesamt 90° gedreht werden. Nach den ersten beiden Durchlaufen ist die Polarisationsrichtung des Oszillator-Pulses eine π -Polarisation, sie werden durch den TFP transmittieren und gelangen in den Teil des Resonators, der den Ti:Saphir-Kristall enthält. Diesen durchlaufen sie zweimal, gelangen wiederum zu der $\lambda/4$ -Platte und werden, da ihre Polarisationsrichtung nach er-

neutem zweimaligen Durchlaufen der $\lambda/4$ -Platte nochmals um 90° gedreht, aus dem Verstärker ausgekoppelt. Im Fall der Verstärkung wird an den in der Pockels-Zelle enthaltenen KD*P-Kristall eine Hochspannung angelegt, die dazu führt, daß sich der KD*P-Kristall wie ein weitere $\lambda/4$ -Platte verhält. Der Puls, der sich im Resonator befindet, kann diesen nicht mehr verlassen, da sich die Wirkung der beiden Platten aufhebt. Beim Erreichen des TFP ist der Puls stets π -polarisiert. Die Pulsenergie wird bei jedem Durchgang durch den Ti:Saphir-Kristall bis zur Sättigung erhöht. Gleichzeitig erreicht kein neuer Puls den Verstärkerkristall, da der Resonator jetzt gegen das Eindringen aller weiteren Pulse abgeschirmt ist. So wird ein hoher Verstärkungsfaktor für den einzelnen Puls erzielt, der durch das Abschalten der Hochspannung ausgekoppelt werden kann. Vor Erreichen des Pulscompressors wird der verstärkte Puls durch eine $\lambda/2$ -Platte um 90° auf π -Polarisation gedreht.

Pulscompressor

Der Compressor (PC-1000, Clark-MXR) macht die zeitliche Pulsverlängerung des Pulsstreckers rückgängig. Im wesentlichen enthält er ein Gitter in einer geometrischen Anordnung mit negativer GVD. Der vom Strecker erzeugte Chirp kann fast vollständig eliminiert werden. Im Compressor verlieren die Pulse ca. 60 % ihrer Energie, so daß sie ihn mit einer Pulsenergie von ca. $400 \mu\text{J}$ verlassen. Die Pulsleistung von 3 GW bis 4 GW ist geeignet, um die Frequenzverdopplung und die Weißlicht-Erzeugung anzuregen.

3.2 OPA

Die Untersuchung der Relaxationsdynamik in Silberkolloiden muß durch die Anregung mit einem Pumpimpuls im Spektralbereich von 380 nm bis 430 nm erfolgen. Um einen solchen Pumpimpuls zu erhalten, kann der regenerativ verstärkte Puls beispielsweise im Optisch Parametrischen Verstärker frequenzverdoppelt werden. Der Aufbau des Optisch Parametrischen Verstärkers ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Er besteht aus den drei funktionellen Einheiten: Weißlichtpuls-Erzeugung, Frequenzverdopplung und Optisch Parametrische Verstärkung. Ein geringer Anteil von ca. 1% des CPA-Laserpulses erzeugt in einem 1,5 mm dicken Saphir-Kristall einen stabilen Weißlichtkontinuumpuls mit einer Pulsenergie im nJ-Bereich. Der größte Anteil des CPA-Laserpulses wird in einem 1 mm dicken BBO-Kristall mit einer Konversionsausbeute von 50 % zu einem frequenzverdoppelten 414 nm Pumpimpuls mit einer Pulsdauer von etwa 120 fs umgewandelt [68].

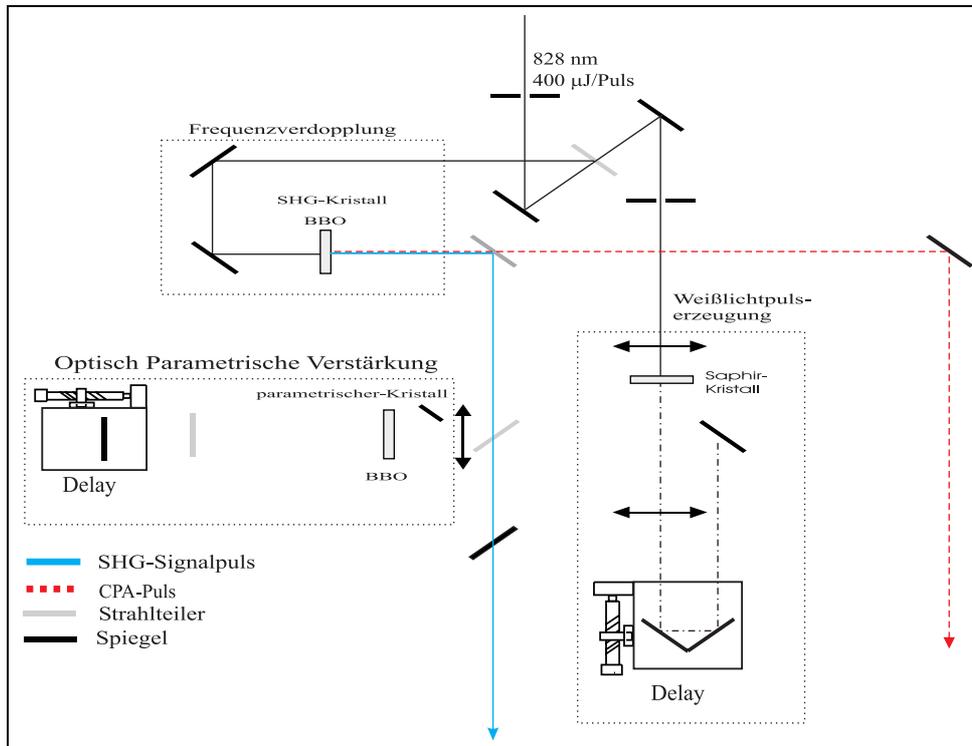


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Optische Parametrischen Verstärkers mit optischen Strahlengang für Frequenzverdopplung und Weißlicht-Erzeugung.

3.2.1 Frequenzverdopplung

Die Frequenzverdopplung ist ein Spezialfall der Summenfrequenzerzeugung. Man kann sich den Prozeß vorstellen, daß ein erstes Pumpphoton das Medium in einen virtuellen Zustand anregt. In diesem Zustand wird ein zweites Pumpphoton absorbiert, wodurch das Medium in einen höheren Zustand angeregt wird, aus dem ein frequenzverdoppeltes Photon emittiert wird.

Die Wellenausbreitung wird durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die Amplitude des elektrischen Feldes der Fundamentalen \hat{E}_ω und der zweiten Harmonischen $\hat{E}_{2\omega}$ beschrieben [69–73]

$$\begin{aligned}\frac{\partial \hat{E}_{2\omega}}{\partial z} &= \frac{i2\omega}{2n_{2\omega}c} \left[\frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{E}_\omega^2 \right] \exp(i\Delta kz) \\ \frac{\partial \hat{E}_\omega}{\partial z} &= \frac{i\omega}{2n_{2\omega}c} \left[\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{E}_\omega^* \hat{E}_{2\omega} \right] \exp(i\Delta kz).\end{aligned}\quad (3.2)$$

Die Kenngrößen der Frequenzverdopplung sind die Suszeptibilität zweiter Ordnung des Mediums $\chi^{(2)}$ und die Phasenanpassung Δk zwischen Fundamentalener und zweiter Harmonischer. Bei geringer Schwächung der Intensität der Fundamentalener I_ω ergibt sich für die Intensität der zweiten Harmonischen $I_{2\omega}$ in Abhängigkeit von der Ausbreitungslänge l im nichtlinearen Medium die Beziehung

$$I_{2\omega}(l) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 l^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Delta kl}{2}\right) \quad (3.3)$$

Im phasenangepassten Fall der Gleichung (3.3) mit $\Delta k = 0$ ist $I_{2\omega}(l)$ maximal und steigt für kleine Argumente der sinc-Funktion proportional zu l^2 . Falls die Schwächung der Intensität der Fundamentalener nicht vernachlässigt werden kann, erhält man als Lösung der Gleichung (3.2)

$$\begin{aligned}I_{2\omega}(l) &= I_\omega(0) \tanh^2(Gl) \\ I_\omega(l) &= I_\omega(0) \operatorname{sech}^2(Gl) \\ \text{mit } G &= \frac{\omega^2}{2\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|}{n^3} I_\omega(0)\end{aligned}\quad (3.4)$$

Die Gleichung (3.4) zeigen die Sättigung der Intensität der zweiten Harmonischen durch die Schwächung der Intensität der Fundamentalener während

der Frequenzkonversion. Die Beschreibung gilt für exakte Phasenanpassung $\Delta k = 0$ und monochromatische Wellen.

3.2.2 Weißlichtkontinuumpuls-Erzeugung

Die Erzeugung der Weißlichtkontinuum-Abtastpulse erfolgt durch starke nicht-lineare Effekte während der Ausbreitung intensiver Femtosekunden-Pulse in schwerem Wasser (D_2O) [74]. Der im OPA nicht-frequenzverdoppelte Anteil des regenerativ verstärkten Ti:Saphir-Laserpulses (rote gestrichelte Linie in Abb.3.6) wird in eine 1 cm-Durchflußküvette fokussiert. In der Regel sind dies 120 fs-Pulse bei 828 nm mit einer Pulsenergie von ca. 200 μ J. Durch Selbstfokussierung bilden sich Filamente aus, die im Querschnitt 10 μ m bis 50 μ m erreichen. Selbstphasenmodulation und Vierwellenmischung sind die wesentlichen Mechanismen, die zur spektralen Verbreiterung der 828 nm-Pulse über einen Bereich zwischen 350 nm und 1000 nm führen. Die Selbstphasenmodulation erfolgt aufgrund der Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindizes. Die Änderung des Brechungsindizes läßt sich mit der dritten Ordnung der Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ des nichtlinearen Mediums beschreiben und bewirkt eine intensitätsabhängige Variation der Phase des 120 fs-Pulses. Die zeitlich veränderliche Phase resultiert in einem erweiterten Frequenzspektrum des Pulses. In der Vorderflanke des Pulses entstehen die Stokes-Anteile des Weißlichtkontinuumpulses, während die Hinterflanke des Pulses Anti-Stokes-Anteile generiert. Die spektrale Aufweitung durch Selbstphasenmodulation erfolgt daher mit einem Chirp. Der andere postulierte Mechanismus der Weißlichtkontinuumpuls-Erzeugung ist die Vierwellenmischung. Dieser Mechanismus wurde zuerst von Alfano 1970 für Picosekundenpulse in Gläsern beobachtet und als parametrische Emission bezeichnet [75]. Für einen Vierwellenmischprozeß muß die Phasenanpassung in Form der Wellenvektorerhaltung gegeben sein. Dies kann die räumliche Charakteristik des WLKP erklären, der einen parametrischen Emissionskegel bildet, auf dem die blauverschobenen Anti-Stokes-Anteile sich unter einem größeren Emissionswinkel ausbreiten.

3.2.3 Autokorrelator

Zur Bestimmung der Pulsdauer der Laserpulse wird die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung gemessen. Der Autokorrelator (AC-150, Clark-MXR) basiert auf der Frequenzverdopplung der 828 nm-Laserpulse in einem BBO-Kristall ($\chi^{(2)}$ Prozeß). Der Autokorrelator ist als Interferometer aufgebaut (s. Abb. 3.7).

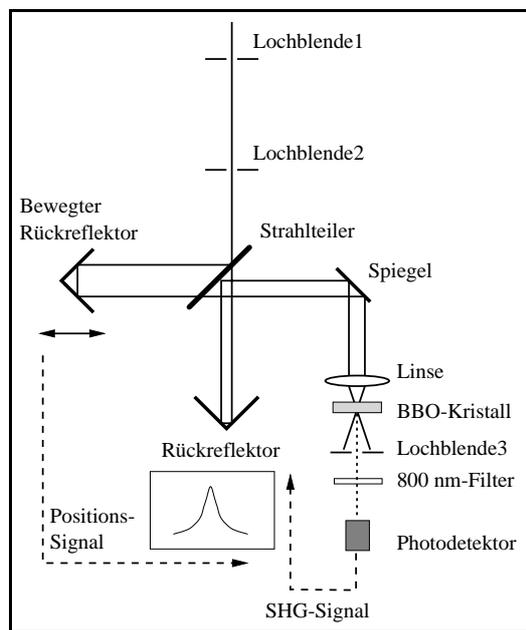


Abbildung 3.7: Aufbau des Autokorrelators (AC 150 CLARK-MXR) zur Pulsdauer-Bestimmung der Oszillator-Pulse und der CPA-Pulse. Die interferometrische Anordnung ist in nicht-kollinearer Phasenanpassung zur Frequenzverdopplung justiert. Es ergibt sich ein untergrundfreies Autokorrelationssignal. Die Amplitude des Positionssignals wird mit Hilfe einer Mikrometer-Einstellung des Rückreflektors kalibriert.

Die Frequenzverdopplung im BBO-Kristall erfolgt jedoch durch nicht-kollineare Phasenanpassung der beiden 828 nm-Teilpulse (untergrundfreie Messung). Die beiden Teilpulse überlappen im BBO-Kristall unter einem Winkel. Die zweite Harmonische wird nur im Zeitraum des Pulsüberlapps erzeugt, der kurz ist im Vergleich zur Reaktionszeit des Detektors. Folglich kann man nur ein integriertes Meßsignal aufzeichnen, das proportional zur Autokorrela-

tionsfunktion zweiter Ordnung ist:

$$\mathcal{G}^2(\tau) = \frac{\int I(t)I(t-\tau) dt}{\int I^2(t) dt}. \quad (3.5)$$

Ein Interferometer-Arm besteht aus einem beweglich steuerbaren Verzögerungsschlitten zur relativen zeitlichen Verzögerung der beiden Teilpulse im Autokorrelator. Ein Positionssensor nimmt die relative Position des steuerbaren Verzögerungsschlittens auf. Die Kalibrierung der Verzögerungsschlitten-Amplitude zur quantitativen Bestimmung der Autokorrelationsfunktion erfolgt auf einer Mikrometer-Skala. Das gemessene frequenzverdoppelte Signal wird mit einem Farbglas-Filter von der Fundamentalen getrennt und mit einer Photodiode detektiert. Die Mittelung von 20 Einzelmessungen mit jeweils 10 ms Signal-Akkumulationszeit ergibt ein Signal-Rausch-Verhältnis ($\geq 1 : 10$). Die aus der Autokorrelationsbreite (FWHM) bestimmte Pulsdauer (FWHM) ergibt sich aus der zugrunde gelegten Pulsform-Modell. Unter der Annahme einer Gaußschen Pulsform nach Gl. 3.6

$$I(t) = \exp(-(4 \ln 2)t^2/\tau^2) \quad (3.6)$$

ergibt sich für das Verhältnis zwischen Pulsdauer τ_P (FWHM) und Autokorrelationsbreite τ_G (FWHM)

$$\tau_P = \frac{\tau_G}{\sqrt{2}} \quad (3.7)$$

3.3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die Messung der transienten Absorption ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Als Pumpuls dient der Frequenzverdoppelte des

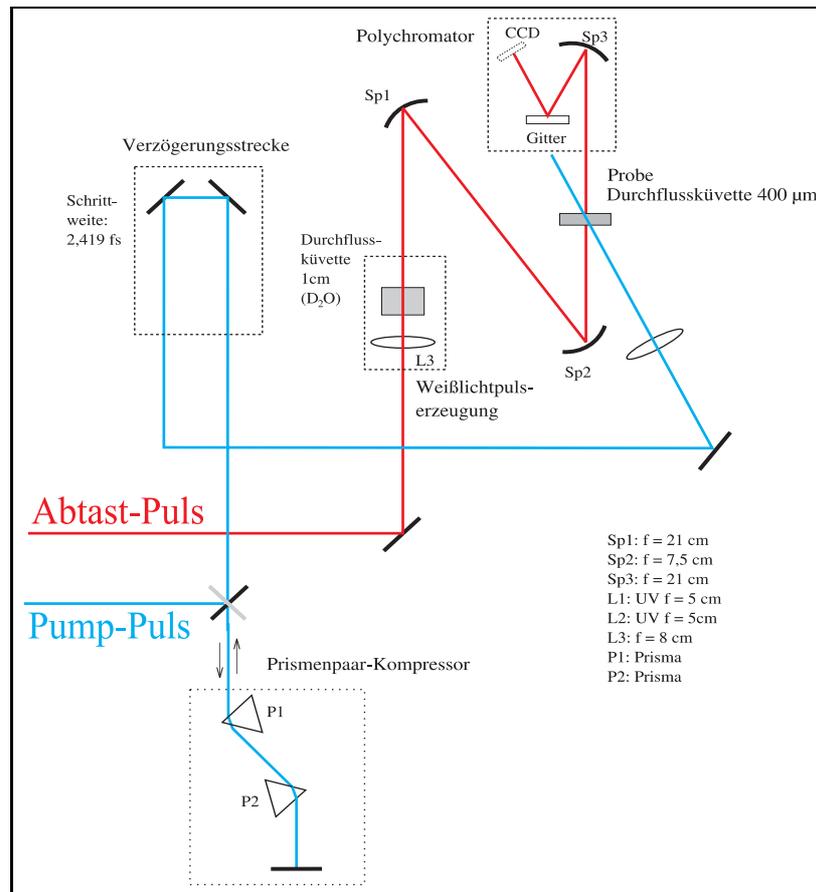


Abbildung 3.8: Aufbau für die fs-zeitauflösende transiente Absorptionsmessung. Die NOPA-Signalpuls werden mit Hilfe des Prismenkompressors auf 60 fs komprimiert.

CPA-Pulses. Der Pumpuls erzeugt eine Anregung der Probe, während die Relaxationsdynamik der angeregten Zustände mit dem Weißlicht -Abtastpuls detektiert wird. Das Weißlicht wird mit Hilfe eines Gitters spektral zerlegt und mit einer CCD-Kamera detektiert. Um die Messung mit genügend hoher Empfindlichkeit durchführen zu können, wurde eine Chopperscheibe mit einer Frequenz von 20 Hz zur Unterbrechung des Pumplichtes eingesetzt. Die Belichtung der CCD-Kamera (Entwicklungsbüro Stresing, Modell CCD 2010) wurde mit der doppelten Chopper-Frequenz getriggert. Gemessen wurde mit

einer Repetitionsrate des Systems von 1 kHz. So belichten immer abwechselnd 25 Weißlichtpulse die Probe im angeregten und im nicht-angeregtem Zustand. Die relative Transmissionsänderung wird rechnerisch aus den Pulssequenzen entsprechend der Gleichung (3.8) gebildet.

$$\Delta T(t)|_{\lambda} = \frac{I_w^p(t)}{I_w^u(t)} \quad (3.8)$$

ΔT gibt die gesuchte Transmissionsänderung infolge der optischen Anregung mit dem Pumpuls an. Die Indizes bedeuten: p = gepumpt, u = ungepumpt und W = Weißlicht.

Zur Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden zwischen 200 und 350 Signalsequenzen akkumuliert. Die zeitliche Auflösung des transienten Signals wird durch eine Verzögerungsstrecke (TLMS 110-25 ST, Spindler & Hoyer) im Strahlengang des Pumpulses ermöglicht. Die Schrittweite wurde durch ein Getriebe mit einer Untersetzung von 13,80 (Serie 20/1 K185, FAULHEIMER MOTOREN) reduziert und beträgt 2,419 fs. Somit hängt die Zeitauflösung nur von den Pulsdauern des Pump- und Abtastpulses ab. Der Pumpuls hat eine Dauer von etwa 120 fs. Allerdings unterscheiden sich die spektralen Komponenten des Weißlichtpuls aufgrund der GVD des Meßaufbau in ihren Laufzeiten. Für den Weißlichtpuls beträgt dieser Laufzeitunterschied zwischen der roten und blauen Spektralkomponente in der 1 cm langen D₂O Durchflußküvette ca. 1,5 ps und kann somit rechnerisch eliminiert werden. Für die Messungen mit einem Weißlichtpuls ist sicher zu stellen, daß keine nichtlinearen Prozesse verursacht werden. In den Experimenten ist dies der Fall gewesen, da die Intensitäten des Weißlichtpulses in nJ-Bereich liegen.

3.4 Probenherstellung

Die Synthese der monodispersiven Silber-Nanopartikel mit den Durchmessern von 15 nm, 50 nm und 80 nm wurde von Frau Dipl.-Chem. Fürstin Mansyreff nach einer Methode von Schneider et al. [76] hergestellt. Die Silberkolloid-Lösung wurden gegen Aggregation mittels einer 0,1M KCl und 0,7 % Gelatine-Lösung stabilisiert.

Kapitel 4

NOPA

Ein Teilziel der vorliegenden Dissertation bestand in der Optimierung des Experimentes für fs-zeitauflösende transiente Absorptionsspektroskopie. Dafür sollten die Ausgangspulse des optisch parametrischen Verstärkers (OPA) von 140 fs auf 60 bis 80 fs verkürzt und spektral optimiert werden. Der Optisch Parametrische Verstärker leistet neben der spektralen Durchstimmbarkeit, der Pulsverstärkung und je nach optischen Aufbau die Pulsverkürzung. Im Photonenbild bedeutet das, daß durch die parametrische Erzeugung kohärenter Strahlung ein Photon vom Pumpstrahl in zwei neue Photonen, deren Gesamtenergie der des Vernichteten entspricht, zerfällt. Werden die entstehenden Photonen anschließend in einem weiteren Schritt vervielfacht, so spricht man von einem optisch parametrischen Verstärkungsprozeß (**O**ptical **P**arametric **A**mplifier- OPA).

Die von Herrn Dr. Ern durchgeführten Autokorrelationsmessungen der OPA-erzeugten Pumppulse ergaben, daß die Pulsdauern je nach Wellenlänge zwischen 140 fs und 170 fs liegen und daß die Pulse nicht transformlimitiert sind. Somit können die Pulsdauer verkürzt werden, wenn der Chirp der OPA-Signale mit Hilfe eines Prismenkompressors mit negativer GVD-Anordnung reduziert wird [77,78]. Eine andere Technik besteht darin, daß der OPA-Prozeß mit einer nicht-kollinearen Phasen Anpassung durchgeführt wird [79,80]. Die experimentelle Realisierung der nicht-kollinearen Phasen Anpassung im nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) führt zur Erzeugung von durchstimmbaren Pulse im Sub-20 fs-Bereich [81–86]. Für die zuletzt genannte Technik habe ich mich entschieden und habe damit den OPA (V-GOR, Clark-MXR) zu einem NOPA umgebaut. In den ersten Unter-

kapitel 4.1 werden zuerst die theoretischen Grundlagen des optisch parametrischen Verstärkungsprozeß für die kollinearen und für die nicht-kollinearen Phasenanpassung dargelegt. Anschließend wird im Unterkapitel 4.2 der nicht-kollinearen Aufbau gezeigt. Außerdem werden die Meßergebnisse im Unterkapitel 4.3 vorgestellt, die mit dieser Anordnung erzielt werden.

4.1 Theoretische Grundlagen

Der optisch parametrische Verstärkungsprozeß ist ein Spezialfall des Differenzfrequenz-Erzeugung, in dem neben einem intensiven Pumpuls noch der zu verstärkende Signalpuls in einen nichtlinearen Kristall eingestrahlt werden. Der intensive Pumpuls mit der Pulsenergie $h\nu_p$ erzeugt in dem nichtlinearen Kristall ein virtuelles Niveau, das durch die Signalphotonen deaktiviert wird. Ist die Energie des Signalphotons $h\nu_s$ nicht mit der Photonenenergie des Pumpulses identisch, so wird gemäß Energieerhaltung

$$h\nu_p = h\nu_s + h\nu_i \quad (4.1)$$

zusätzlich ein sogenanntes Idlerphoton $h\nu_i$ emittiert. Das Idlerphoton kann im Kristall mit dem virtuellen Niveau wechselwirken und somit ein Signalphoton erzeugen. Im Photonenbild bedeutet dies ein Zerfall eines Photons in zwei neue Photonen, deren Gesamtenergie der des Vernichteten entspricht. Die Unterscheidung der drei Lichtfelder erfolgt nach ihrer Wellenlänge:

$$\lambda_p < \lambda_s < \lambda_i \quad \text{bzw.} \quad \nu_i < \nu_s < \nu_p \quad (4.2)$$

Die mathematische Beschreibung in den Gleichungen (4.3-4.6) ergibt sich aus den Maxwell'schen-Feldgleichungen und stellt die Wechselwirkung dreier Lichtfelder im eindimensionalen Fall für die Ausbreitung in z-Richtung durch drei Differentialgleichungen dar. Durch $v_{1,2,p}$, $\omega_{1,2,p}$ und $k_{1,2,p}$ werden die Gruppengeschwindigkeiten v , die Kreisfrequenzen ω und die Wellenzahl k der beteiligten Felder beschrieben. $E_{1,2,p}$ stellt die Einhüllende des komplexen Feldes dar. Da in den Gleichungen (4.3-4.6) Signal- und Idlerphotonen austauschbar sind, werden sie mit den Ziffer 1 und 2 indiziert.

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_1}\right) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_1 = -i\chi^{(2)} \frac{\omega_1^2}{2ck_1} \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_p e^{i\Delta k z} \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_2}\right) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_2 = -i\chi^{(2)} \frac{\omega_2^2}{2ck_2} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_p e^{i\Delta k z} \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_p}\right) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_p = i\chi^{(2)} \frac{\omega_p^2}{2ck_p} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i\Delta k z} \quad (4.5)$$

$$\Delta \mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_p \quad (4.6)$$

$\Delta \mathbf{k}$ ist die Phasendifferenz zwischen den beteiligten Wellenvektoren. Die nichtlinearen Prozesse besitzen einen hohen Wirkungsgrad, wenn für die beteiligten Wellenvektoren die Phasenanpassungs-Bedingung

$$\Delta \mathbf{k} = 0 \quad (4.7)$$

erfüllt wird. Dies gelingt nur, wenn alle drei Pulse sich im Kristall räumlich und zeitlich überlappen. $\Delta \mathbf{k} = 0$ berechnet sich allgemein aus dem Wellenvektor der neu erzeugten Lichtwelle abzüglich der Summe der eingekoppelten Lichtwellen. Im Photonenbild entspricht die Phasenanpassungsbedingung der Impulserhaltung der beteiligten Photonen. Man unterscheidet dabei die kollineare von der nicht-kollinearen Phasenanpassung. Kollinear bedeutet, daß die Richtung der Wellenvektoren gleich ist, während beim nicht-kollinearen Strahlengang die Wellenvektoren der eingekoppelten Lichtwellen unter einem Winkel α auseinander laufen. Weißlichtkontinuumpulse besitzen ein breites Frequenzspektrum um einer Zentralwellenlänge. Dies erfordert eine breitbandige Phasenanpassung. Entwickelt man nach Taylor die Fehlanpassung des Wellenvektors $\Delta \mathbf{k}$ nach der Zentralwellenlänge des Seedlichtes, so ergibt sich

$$\Delta \mathbf{k} = \Delta \mathbf{k}_0 + \frac{\partial \Delta \mathbf{k}}{\partial \lambda_z} \cdot \lambda_z + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \mathbf{k}}{\partial \lambda_z^2} \cdot \lambda_z^2 \quad (4.8)$$

mit der Phasenanpassung $\Delta \mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_p$ im Kristall und entsprechend den Ausführungen im Kapitel 2.3.1 beschreibt der Term $(\partial \Delta \mathbf{k} / \partial \lambda_z)$ die Gruppengeschwindigkeitsanpassung

4.1.1 Kollineare Pulsausbreitung

Eine kollineare Anordnung bedeutet, daß sowohl Pump- und Seedpuls vor dem nichtlinearen Medium als auch Pump-, Signal- und Idlerpulse hinter dem Verstärkerkristall durch dichroitische Spiegel zusammengeführt und wieder getrennt werden müssen. Die Pulsenergie, die in derartigen Aufbauten in einem Verstärkerdurchgang erzeugt wird, ist sehr klein. Daher werden mehrere Durchgänge vollzogen. Die Phasenanpassung für den kollinearen Fall lautet:

$$|\Delta \mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1| + |\mathbf{k}_2| - |\mathbf{k}_p| \quad (4.9)$$

Dies führt zu einer unvermeidlichen Pulsverlängerung, da bei normaler Dispersion im sichtbaren Spektralbereich die Gruppengeschwindigkeiten zwischen Signal- und Idlerphotonen eine große Differenz ($v_g^{idler} \gg v_g^{signal}$) zeigen.

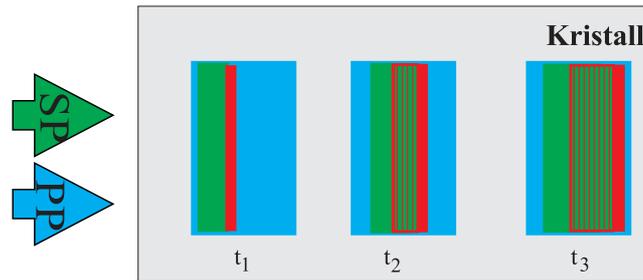


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Pulsverlängerung für die kollineare parametrische Verstärkung. Durch die größere Gruppengeschwindigkeit laufen im Volumen des Pumpimpulses (blau) die Idlerphotonen (rot) den Signalphotonen (grün) voraus und verlängern durch Erzeugung weiterer Signalphotonen die Pulsdauer. SP: Seedpuls; PP: Pumpimpuls.

In Abbildung 4.1 ist der Prozeß der Pulsverlängerung im Kristall dargestellt, wobei die Idlerpulse rot, die Signalpulse grün und die Pumpimpulse blau eingezeichnet sind. Die durch die parametrische Wechselwirkung der Pump-Signal-Photonen entstandenen Idlerphotonen laufen den Signalphotonen im Kristall voraus und erzeugen ihrerseits neue Signalphotonen. Solange ein räumlicher und zeitlicher Überlapp mit dem Pumpimpuls besteht, setzt sich dieser Prozeß über die gesamte Wechselwirkungslänge fort und bewirkt eine Verlängerung der Seedpulse.

4.1.2 Nicht-kollineare Pulsausbreitung

Zur Vermeidung der Pulsverlängerung und der Verschlechterung der Konversionseffizienz werden im NOPA die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Signal- und Idlerphotonen möglichst optimal "angepaßt". Dafür sind

1. die Phasenanpassung im Kristall:

$$\Delta \mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_p = 0$$

2. die Gruppengeschwindigkeitsanpassung:

$$\frac{\partial \Delta \mathbf{k}}{\partial \lambda_z} = 0 \quad \Rightarrow \quad \cos \Theta = \frac{v_g^{\text{signal}}}{v_g^{\text{idler}}}$$

erforderlich.

Abbildung 4.2 veranschaulicht den Prozeß der Gruppengeschwindigkeitsanpassung im nichtlinearen Kristall. In der nicht-kollinearen Anordnung ver-

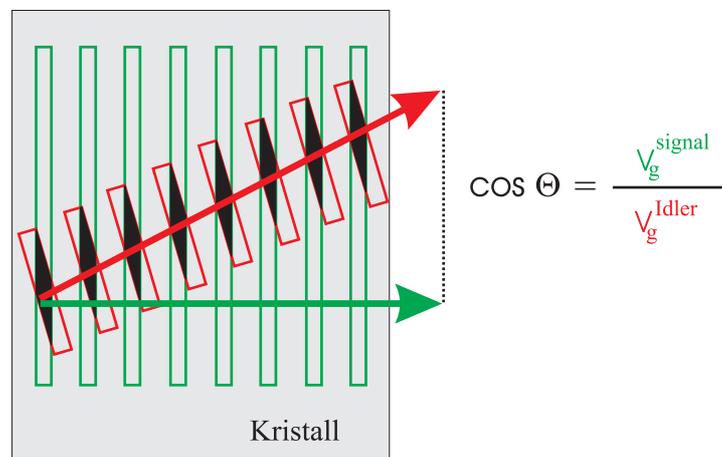


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Gruppengeschwindigkeitsanpassung für die nicht-kollineare Anordnung. Da die Projektion der Gruppengeschwindigkeit der Idlerpuls (rot) in Richtung des Signalpulses gleich der Gruppengeschwindigkeit der Signalpulses (grün) ist, ist das Wechselwirkungsvolumen (schwarz) konstant und es tritt keine Pulsverlängerung auf.

kippt man Pump- und Signalstrahlrichtung so zueinander ($\Theta = 2^\circ - 4^\circ$),

daß die Projektion der Gruppengeschwindigkeit von den Idlerpulsen in Ausbreitungsrichtung der Verstärkung, also in der Richtung des Signalstrahls, gleich der Gruppengeschwindigkeit von den Signalphotonen ist. In dieser, für die Verstärkung relevanten Richtung findet kein zeitliches Auseinanderlaufen der beiden Pulse statt, da das Wechselwirkungsvolumen (schwarz Füllung) über die Kristalldicke nahezu konstant bleibt. Die Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten bedeutet demzufolge, daß der “schneller“ laufende Puls verkippt wird und damit eine größere Strecke relativ zum “langsam“ laufendem Puls zurücklegt.

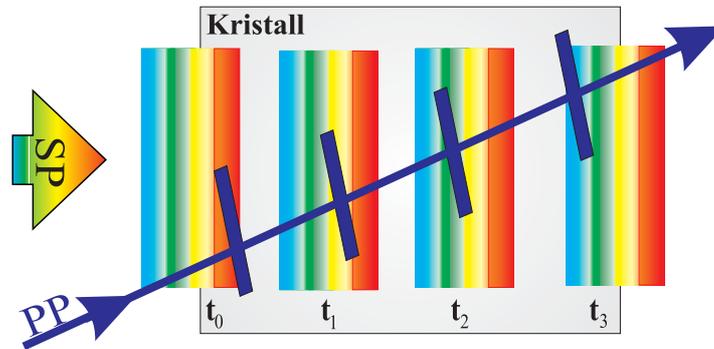


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Pulsverkürzung für die nicht-kollineare Anordnung. Die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Pumpimpuls (PP) und Seedpuls (SP) verursacht, daß im Kristall die spektralen Komponenten des Seedpulses durch das Volumen des Pumpimpulses hindurchlaufen und so eine Verstärkung erfahren.

Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Vorgang der Pulsverkürzung für parametrische Verstärkung zwischen Pump- und Signalpuls. Durch die Verstärkung im sichtbaren Spektralbereich sind die Gruppengeschwindigkeiten der einzelnen spektralen Komponenten des Seedlichtes (Weißlichtpuls) größer als die des Pumpstrahls. Die Folge davon ist, daß während des Verstärkungsprozesses unterschiedliche Spektralkomponenten des Seedpulses mit denen des Pumpimpulses im Kristall überlappen und so eine Verstärkung erfahren. Durch diesen effektiven “Wanderwellenmechanismus“ lassen sich große Verstärkungsbandbreite erzeugen.

4.2 Design des NOPA

Der OPA besteht, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, aus den drei funktionellen Einheiten: Weißlicht-Erzeugung, Frequenzverdopplung und optisch parametrischen Verstärkung. Der Umbau des OPA zum NOPA ist relativ einfach und ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Nur der Aufbau der optischen Komponenten in der Optisch Parametrischen Verstärkung wird durch das Entfernen der dichroitischen Spiegel und dem Hinzufügen eines Hohlspiegels ein wenig verändert. Ansonsten bleibt der Strahlengang und damit die Optiken für die Frequenzverdopplung und für die Weißlicht-Erzeugung für den Umbau zum NOPA unverändert. Am Eingang des (N)OPA werden von einem Strahlteiler 1 % der regenerativ verstärkten Laserpulse dazu verwendet, Weißlichtkontinuumspulse zu erzeugen. Dafür wird ein geringer Teil der 1 %, der eine Blende passiert, auf einen Saphir-Kristall fokussiert, so daß Weißlichtkontinuumspulse mit Pulsenergien im nJ-Bereich entstehen. Die Blende vor dem Saphir-Kristall wird soweit geschlossen, daß nur ein Filament entsteht, d.h. nur eine Weißlichtquelle vorhanden ist. Das Weißlichtkontinuum, das als Seedlicht verwendet wird, wird durch einen dielektrischen Spiegel auf einen sphärischen Hohlspiegel ($f = 150 \text{ mm}$) abgebildet, der das Seedlicht in den BBO-Kristall fokussiert.

Die übrigen 95 % der Laserenergie des CPA-Pulses werden dazu verwendet, in einem BBO-Kristall eine Frequenzverdopplung zu erzeugen. Der frequenzverdoppelte Puls wird durch eine Linse vor den 1 mm dicken BBO-Kristall fokussiert und pumpt den nicht-kollinearen optisch parametrischen Prozeß. Ein Teil des Weißlicht-Seedpulses wird dabei um einige Größenordnungen verstärkt. Zur Auswahl der Wellenlänge des verstärkten Lichtes müssen drei Parameter richtig ausgewählt sein:

1. Der zeitliche Überlapp des Pumplichtes mit einem bestimmten spektralen Anteil des gechirpten Weißlichtes wird über die Verzögerungsstrecke eingestellt.
2. Um eine Gruppengeschwindigkeitsanpassung zwischen Signal- und Idlerpuls zu erreichen, muß der Winkel zwischen Pump- und Seedlicht geeignet eingestellt werden.
3. Um eine optimale Phasenanpassung und damit eine optimale Verstärkung zu erhalten, wird der Kristall um seine horizontale Achse gedreht.

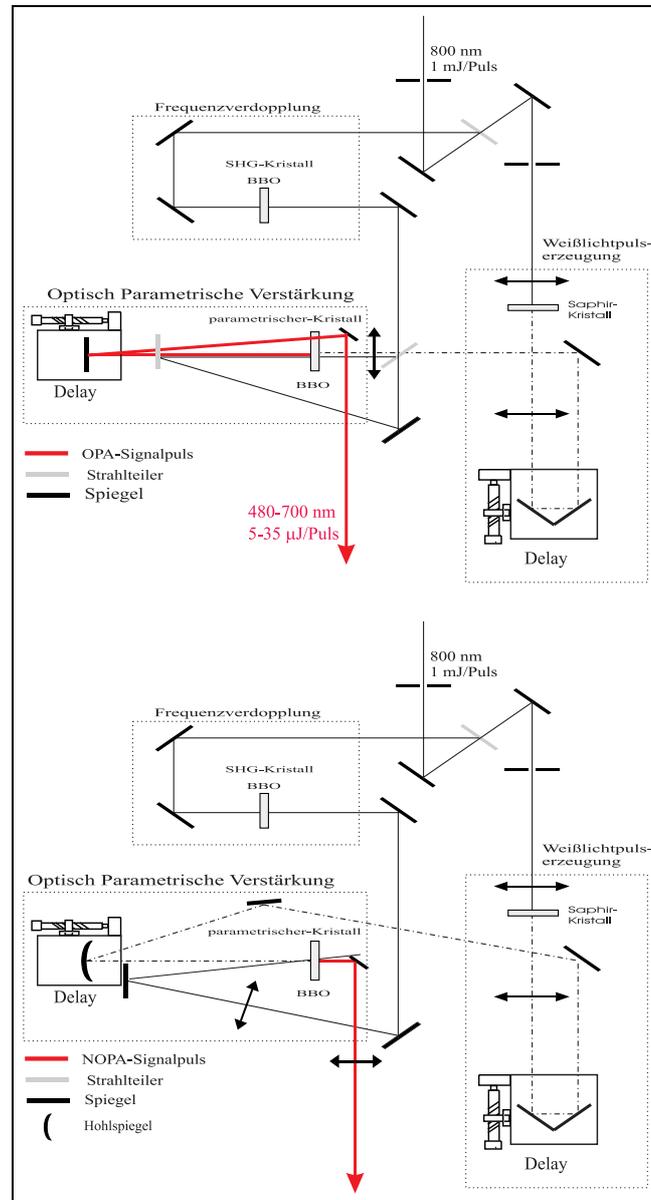


Abbildung 4.4: Vergleich der optischen Aufbauten zwischen kollinear- (oben) und nicht-kollinear (unten) optisch parametrischer Verstärkung. Der optische Strahlengang unterscheidet sich nur in der Optisch Parametrischen Verstärkung.

Die drei am Prozeß beteiligten Lichtpulse verlassen den Verstärker-Kristall in unterschiedliche Richtungen. Nun wird das für das Experiment nicht benötigten Pump- und Idlerlicht abgeblockt. Da die Seedpulse divergent sind, werden sie durch eine Linse parallel gerichtet und anschließend in einem Prismenkompressor auf ultrakurze Femtosekunden-Laserpulse komprimiert.

4.3 Autokorrelation der NOPA-Pulse

Die Autokorrelation der NOPA-Pulse wurde mit dem Autokorrelator des Systems (s. Kap. 3.2.3.) im Spektralbereich 580 nm - 660 nm gemessen. Das Transmissionsverhalten des im Autokorrelator AC-150 verwendeten Strahlteilers erlaubt keine Autokorrelation von Pulsen für Wellenlängen kleiner als 580 nm. Es wurde ein BBO-Kristall Typ-I-Phasenanpassung mit einer Kristalldicke von 200 μm und einem Kristallschnittwinkel von $\theta = 44^\circ$ verwendet.

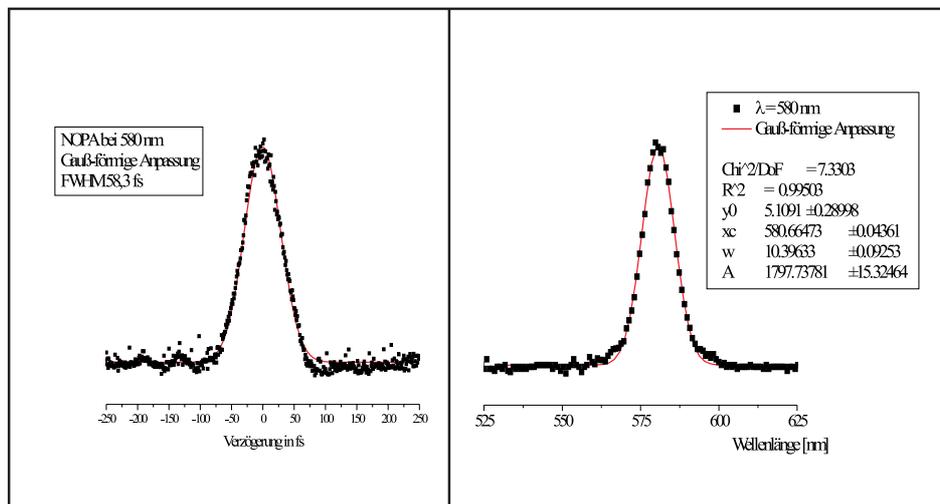


Abbildung 4.5: Rechts ist die Autokorrelation der NOPA-Pulse für eine Wellenlänge von 580 nm dargestellt und Links dessen Spektrum. Die Angaben der Pulsdauer und der spektralen Halbwertsbreite wurde durch eine Gaußsche-Anpassung der Meßdaten erhalten.

Die Abbildung 4.5 zeigt eine Autokorrelationskurve und eine spektrale Pulskurve von einem NOPA-Puls bei einer Wellenlänge von 580 nm. Eine Anpassung der Autokorrelationskurve unter der Annahme einer Gauß-förmigen Zeitverteilung ergibt eine Pulshalbwertsdauer von 60 fs. Die Puls-Qualität gibt sich aus dem Zeit-Bandenbreiten-Produkt $\Delta\nu \cdot \Delta\tau$. Denn für optimal transformlimitierten Puls sind die Amplituden und die Phasen wohldefiniert und haben keine unerwünschten Substrukturen, die für die kohärente Überlagerung zweier Pulse aufgrund der abweichenden Phasen zu unerwarteten Feldintensitäten führen. Für das Zeit-Bandbreiten-Produkt von transformli-

mitierten Gaußscher-Pulse gilt:

$$\Delta\nu \cdot \Delta\tau = 0,4413 \quad (4.10)$$

Die errechneten Zeit-Bandbreiten-Produkte liegen zwischen 0,53 für eine NOPA-Signalspuls-Wellenlänge von 580 nm und 0,61 für eine NOPA-Signalspuls-Wellenlänge von 650 nm. Die NOPA-Signalspulse sind nicht transformlimitiert. Das bedeutet, daß eine weitere Verkürzung der Pulsdauer durch eine Optimierung des Prismenabstandes und -winkels im Prismenkompressor möglich ist, aber für unsere apparativen Anforderungen nicht mehr notwendig war. In der Tabelle 4.1 sind für drei verschiedene Wellenlängen die ermittelten Pulsdauern, deren spektralen Breiten sowie die errechneten Zeit-Bandenbreiten-Produkt aufgeführt.

NOPA			OPA		
λ in nm	$\Delta\tau$ (FWHM)	$\Delta\nu \cdot \Delta\tau$	λ in nm	$\Delta\tau$ (FWHM)	$\Delta\lambda \cdot \Delta\tau$
650	72 fs	0,61	655	137,4 fs	1,54
620	64 fs	0,55	613	146,8 fs	1,43
580	58 fs	0,53	590	172,7 fs	1,35

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der Meßdaten, die mit dem NOPA und mit dem OPA gemessen bzw. errechnet worden sind. Die nicht-kollineare Phasenanpassung führt zu einer Pulsverkürzung und zu einer besseren Strahlqualität.

Aus Gründen des Vergleichs enthält die Tabelle die von Herrn Dr. Ern bestimmten Pulsdauern und die Zeit-Bandenbreiten-Produkte der OPA-Pulse. Der Vergleich zwischen kollinear er und nicht-kollinear er Phasenanpassung zeigt:

1. Die nicht-kollineare Phasenanpassung führt zu einer effektiven Pulsverkürzung um ca.50%.
2. Das kleinere Zeit-Bandenbreiten-Produkt der NOPA-Signalspulse bedeutet eine bessere Strahlqualität.

Für die Angabe der Pulsenergie der NOPA-Signalspulse wird zunächst die Quanteneffizienz des NOPA-Prozesses definiert:

$$Q = \frac{E_{Nopa}}{E_{Pump}} \cdot \frac{\lambda_{Nopa}}{\lambda_{Pump}} \quad (4.11)$$

Die Energie der hier verwendeten Pumppulse beträgt $150 \mu\text{J}$. Die nachfolgende Tabelle 4.2 stellt die wichtigsten Pulsparameter für einen 1 mm dicken BBO-Kristall zusammen. Es werden die spektrale Breite der Pulsspektren, die Pulsenergie sowie die Quanteneffizienz angeführt.

NOPA					
λ in nm	$\Delta\lambda$ in nm	$\Delta\nu$ in THz	τ_p (FWHM)	E_{puls} in μJ	Quanteneff.
650	11,93	8,47	72	4,96	5,2 %
620	11,01	8,59	64	7,65	7,6 %
580	10,25	9,14	58	9,68	9,0 %

Tabelle 4.2: Überblick über die wichtigsten Pulsparameter für eine nicht-kollineare optisch parametrische Verstärkung in einem 1 mm dicken BBO-Kristall unter Verwendung von Pumppulsen einer Energie von $150 \mu\text{J}$.

Die mit einem einmaligen Kristalldurchgang erzielten Quanteneffizienzen im sichtbaren Spektralbereich bewegen sich zwischen 5% und 9%.

Kapitel 5

Messergebnisse

Das folgende Kapitel beschreibt die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Plasmonen- und Elektronendynamik in Silber-Nanopartikel, die mit Hilfe der in Kapitel 3 beschriebenen Femtosekunden-zeitauflösende transiente Absorptionsspektroskopie erreicht werden. Im Unterkapitel 5.1 werden zunächst durch die klassische statische Spektroskopie die Proben charakterisiert. Anschließend werden in den zeitaufgelösten Messungen des Unterkapitels 5.2 die Auswirkungen der Laserstrahlung auf die kollektive Schwingung der Leitungselektronen, die man als Oberflächenplasmonen bezeichnet, untersucht. Die Dephasierung der kollektiven Oszillation spiegelt sich in der Transmissionsänderung wieder. Die folgende mathematische Analyse der zeitlichen Entwicklung der Transmission ermöglicht die Bestimmung der Dephasierungszeiten. Im Unterkapitel 5.3 werden die gemessenen Transienten mit den Vorhersagen des aus der Literatur bekannten Zwei-Temperatur-Modell verglichen. Im Rahmen dieser Modellrechnung kann man aus dem zeitlichen Temperaturverhalten der Elektronen und des Gitters Informationen über die Relaxationsprozesse erhalten, die durch die zeitlichen Entwicklung der Transmissionsänderung bestimmen werden. In den Unterkapiteln 5.4 und 5.5 wird diskutiert, wie Relaxationsprozesse von der Anregungsdichte und von dem Radius der Silber-Nanopartikel abhängen.

5.1 Absorptionsspektroskopie

Die optischen Eigenschaften der unterschiedlich großen Silberpartikel mit Durchmessern von 15 nm, 50 nm und 80 nm werden mittels die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie charakterisiert. In der Abbildung 5.1 unterscheiden sich die UV/VIS-Absorptionsspektren für die drei Partikelgrößen durch die spektrale Lage und Form der Absorptionsbanden, die der Oberflächenplasmonen-Resonanz aufgrund der Kollektivbewegung der Elektronen sowie die Interbandabsorption aufgrund der Einteilchen-Interbandanregung zugeordnet werden. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen und die Halbwertsbreite der Oberflächenplasmonen-Bande wird größer (s. Tab. 5.1 und 5.2):

1. Man sieht eine sehr starke Rotverschiebung der Maxima und

Partikelgröße Radius in nm	Absorptionsmaximum λ in nm
15	397,0
50	438,5
80	491,0

Tabelle 5.1: Übersicht über die aus dem Absorptionsspektrum (Abb. 5.1) erhaltenen Absorptionsmaxima.

2. eine sehr starke Verbreiterung der Plasmonenbandbreite

Partikelgröße Radius in nm	Halbwertsbreite (FWHM) $\Delta\lambda$ in nm
15	58
50	145
80	236

Tabelle 5.2: Übersicht über die errechneten Halbwertsbandbreiten der drei Absorptionsbanden in Abb.5.1. Die Anpassung der Halbwertsbandbreiten wurde durch eine Lorentz-Anpassung an die Meßdaten erhalten.

Die erste Theorie über das Extinktionsverhalten isolierter sphärischer Nanopartikel in einer homogenen Matrix wurde von Mie entwickelt [3]. Nach dieser Theorie ist die Ursache für das Verhalten mit zunehmender Teilchengröße mit den extrinsischen Größeneffekten -Strahlungsdämpfung und Retardationseffekt (siehe Abschnitt 2.1.3)- erklärbar.

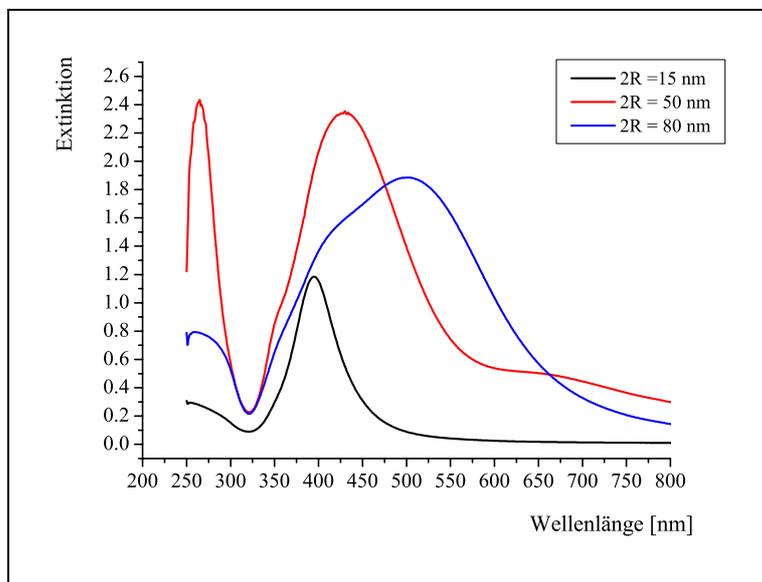


Abbildung 5.1: Absorptionspektren der Silberkolloide mit Durchmessern von 15 nm (schwarz), 50 nm (blau) und 80 nm (rot). Die Messungen wurden von Frau Dipl. Chem. Fürstin Mansyreff an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg gemacht.

5.2 Zeitauflösende Spektroskopie

Im Experiment mit fs-zeitauflösender transientser Absorptionsspektroskopie werden Silber-Nanopartikel mit einem intensiven 100 fs kurzen, frequenzverdoppelten Ti:Saphir-verstärkten Laserpuls hochenergetisch im Intradbandabsorptionsbereich bei 414 nm angeregt. Nach einer optisch induzierten Aufheizung beobachtet man im Spektralbereich von 500 nm bis 700 nm eine optische Nichtlinearität, die sich, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, in einer Transmissionsänderung äußert.

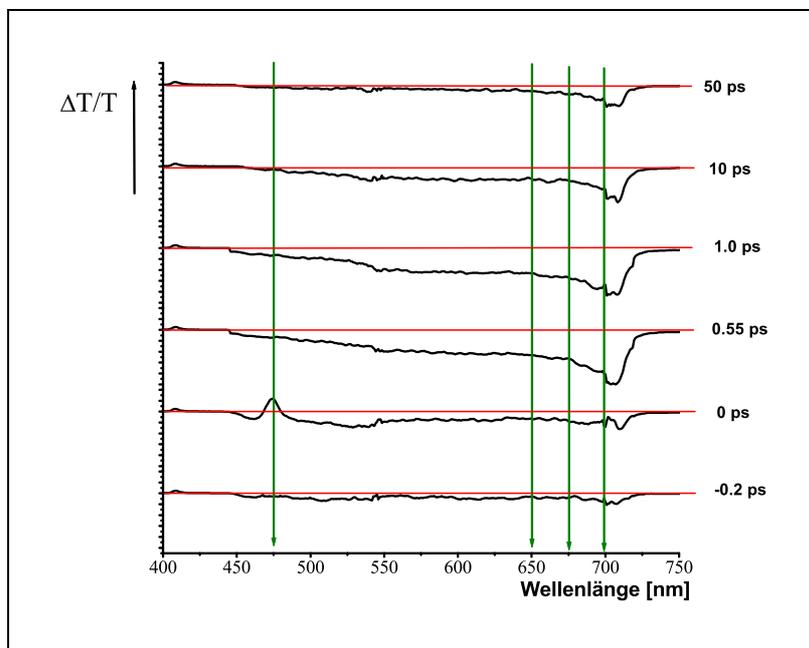


Abbildung 5.2: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während der optischen Anregung der 50 nm großen Silberkolloide. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumpimpuls und mit einer Leistungsdichte von 3 GW/cm^2 .

In Abbildung 5.2 sind die transienten Absorptionsspektren für sechs aufeinanderfolgende Abtastpuls-Verzögerungszeiten zwischen -0.2 ps und 50 ps dargestellt. Das Streulicht des Pumpimpulses wurde graphisch herausgefiltert. Bei 475 nm ist deutlich eine Bande zu erkennen (s. grüne vertikale Linie). Diese liegt energetisch 3230 cm^{-1} oberhalb der Pumpimpuls-Wellenzahl. Die Wellenzahldifferenz von 3230 cm^{-1} entspricht der Energie von OH-Streckschwingungen. Diese "Bande" ist die Raman-Linie von der OH-Streckschwingung von Wasser [87], die als Raman-Effekt maximale Intensität bei einer Verzö-

gerung von 0 ps erreicht. Im folgenden wird dieses Raman-Signal zur exakten zeitlichen Kalibrierung der Transienten im Spektralbereich bei 475 nm genutzt. Das erste transiente Absorptionsspektrum bei der Verzögerungszeit von -0.2 ps zeigt keine relative Transmissionsänderung. Dafür erreicht das stimulierte transiente Raman-Signal seinen maximalen Wert bei $t = 0$ ps. Nach 0,550 ps erreicht die Transmissionsänderung ihren größten Wert. Die transienten Absorptionsspektren für Verzögerungszeiten > 0 ps zeigen in den Spektralbereich zwischen 550 nm bis 690 nm ein Ausbleichen - insbesondere im Spektralbereich zwischen 620 nm und 680 nm. Nur in diesem Wellenlängenbereich wird eine Transmissionsänderung 50 ps nach erfolgter Anregung detektiert. Die charakteristische Transiente bei 675 nm ist in der Ab-

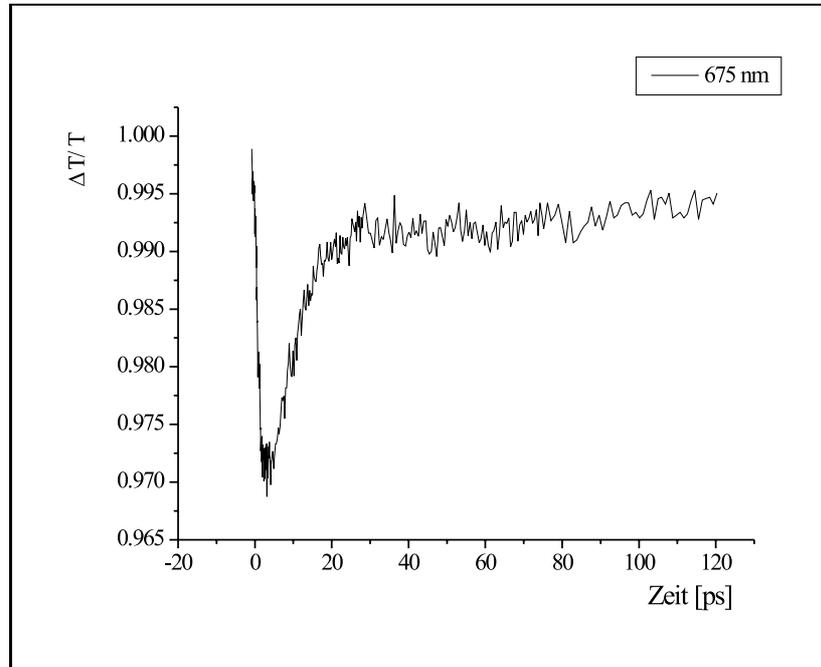


Abbildung 5.3: Transientes Absorptionssignal bei der Detektionswellenlänge 675 nm während der optischen Anregung.

bildung 5.3 dargestellt. Gemessen wird im Zeitbereich von 0 ps bis 4.2 ps mit einer Schrittweite von 50 fs und im Zeitbereich von 4.2 ps bis 80 ps mit einer Schrittweite von 240 fs. Im Zeitbereich von 80 ps bis 120 ps wird eine Schrittweite von 800 fs gewählt. Die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionssignal kann in drei Zeitbereiche unterteilt werden. In den ersten 0,550 ps wird ein Ausbleichen mit einer Abklingzeit größer als 300 fs

beobachtet. Voraussetzung für diese Abschätzung ist die Autokorrelation des Pumpulses mit dem Weißlichtkontinuum-Abtastpuls, die unter experimentellen Bedingungen eine Zeitauflösung zwischen 200 fs und 300 fs ergibt. Die durch die Absorption eines Photons erzeugte Ungleichgewichtsverteilung im Elektronengas führt zu dessen Thermalisierung, die durch Elektron-Elektron-Streuprozesse für die Silberkolloide auf einer Zeitskala von 10 fs bis zu 550 fs verursacht wird. Nach der Thermalisierung klingt das transiente Signal innerhalb von wenigen Picosekunden sehr schnell und dann zu längeren Verzögerungszeiten deutlich langsamer ab. Das bedeutet für die Analyse der Relaxations- bzw. Dephasierungsdynamik eine Anpassung mit einer biexponentiellen Funktion. Man erhält für die Anpassung der schnellen Relaxation eine Abklingzeit von $\tau_1 = 4,2$ ps und für die langsamere Relaxation eine Abklingzeit von $\tau_2 = 140$ ps.

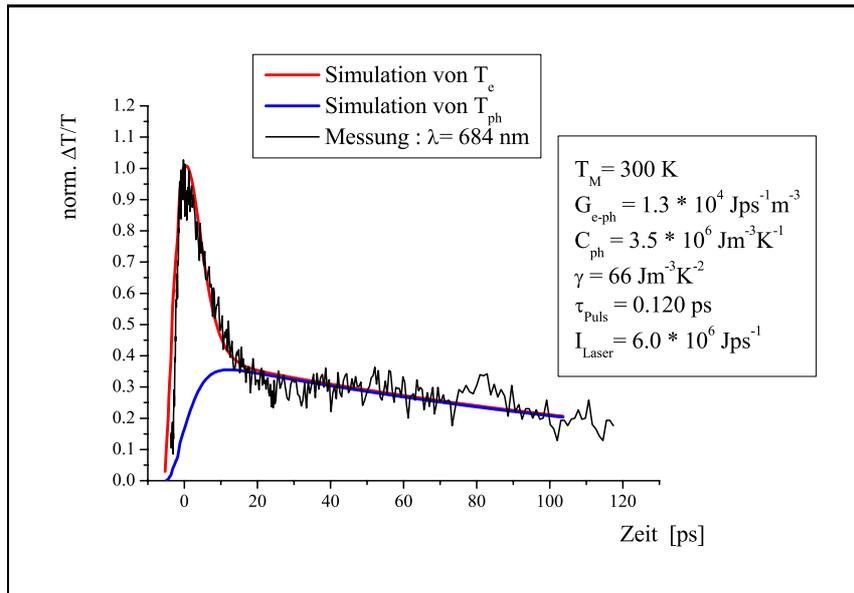


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der optisch induzierten Transienten bei 684 nm nach einer Anregung bei 414 nm. Der zeitliche Verlauf wird mit einer biexponentiellen Funktion (rote Linie) und mit einer Anpassungs-Funktion (blaue Linie), die auf dem Zwei-Temperatur-Modell basiert, angenähert.

Die Zeitkonstante für die Relaxationsdynamik aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird zwischen 2 ps bis 10 ps angesetzt, während die Abklingzeit durch Phonon-Phonon-Wechselwirkung für derartige Silberkolloide Werte zwischen 50 ps bis 400 ps erreichen sollte. Somit läßt sich die kurze Zeitkon-

stante der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die größere Zeitkonstante der Phonon-Phonon-Wechselwirkung zuordnen. Wie in Abbildung 5.4 dargestellt, wird die transiente Absorption durch eine biexponentielle Funktion (blau) nicht ausreichend gut angenähert. Aus diesem Grunde wird eine Anpassungsfunktion (rot) verwendet [52, 54], die auf das für Metalle etablierte Zwei-Temperatur-Modell basiert und somit die Ungleichgewichtsverteilung des Elektronengas in eine thermalisierte und eine nicht-thermalisierte Elektronenverteilung unterteilt. Problematisch für die Anpassung ist, daß die Zeitkonstante der Elektron-Elektron-Streuung wesentlich kleiner als die Korrelation mit dem Pumpuls und kleiner als die gewählte Schrittweite der Verzögerungsschritte ist. Ein Beispiel für eine derartige Anpassung dieser Anpassungsfunktion ist in der Abbildung 5.4 gezeigt. Das transiente Signal wird sehr gut durch die Summe einer kurzen Zerfallskonstante von $\tau_1 = 4.18$ ps und einer größeren Zerfallskonstante von $\tau_2 = 140$ ps wiedergegeben.

Weitere Ergebnisse, die mittels dieser Anpassungsfunktion erhalten werden, sind in der Abbildung 5.5 zusammengefaßt. Dafür werden aus dem Spektralbereich mit der stärksten Transmissionsänderung 3 charakteristische spektrale Anteile zur Darstellung der zeitlichen Entwicklung ausgewählt. Die Zerfallskonstante der schnellen Komponente liegt für unterschiedliche Abtastpuls-Wellenlängen zwischen 3,75 ps und 4,21 ps und nimmt mit zunehmender Wellenlänge zu. Im Gegensatz dazu ist die Zerfallskonstante der Phonon-Phonon-Wechselwirkung nahezu konstant. In dieser Abbildung ist auch die Transiente der stimulierten transienten Raman-Bande abgebildet. Die Anpassung des transienten Raman-Signals wird mit einer einfachen Exponentialfunktion durchgeführt und man erhält eine Zeitkonstante von $\tau = 0.33$ ps.

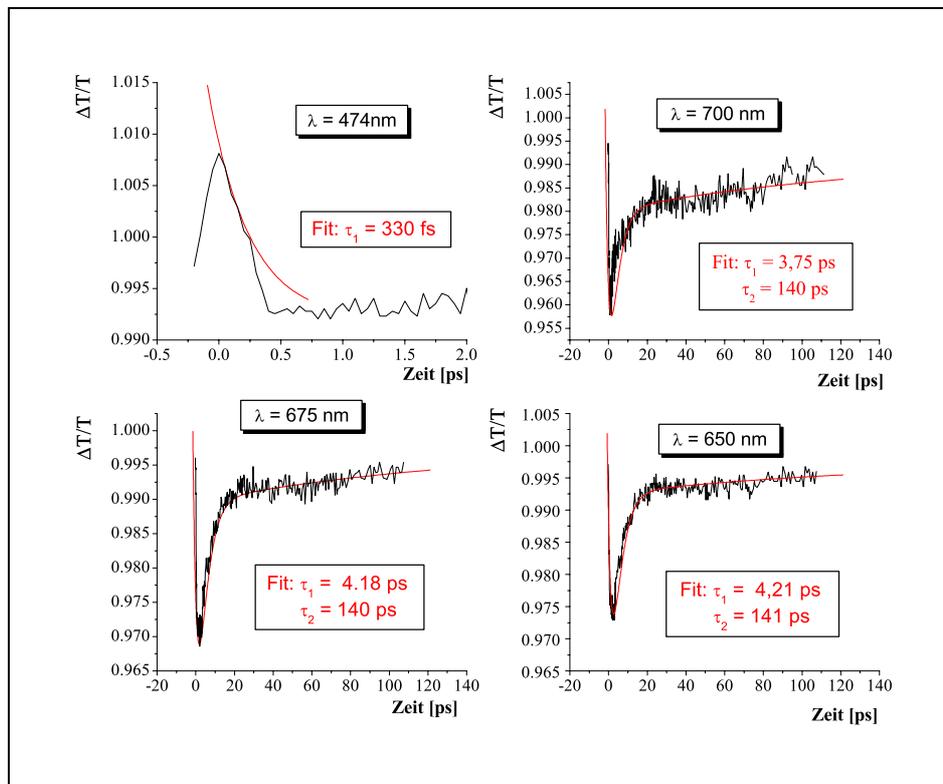


Abbildung 5.5: Zeitliche Entwicklung von drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 650 nm, 675 nm und 700 nm nach der Einteilchen-Anregung bei 414 nm.

5.3 Simulation

Durch die Wechselwirkung des Pumpimpulses mit einem metallischen Leiter werden im einfachsten Fall nur Elektron-Loch-Paare erzeugt. Nun wird für die Simulation angenommen, daß sich die durch Bandenübergang aufgenommene Energie auf Elektronen und Löcher aufteilt, die gemeinsam das Elektronengas des Silber-Nanopartikels aufheizen. Der Pumpimpuls induziert zunächst eine Ungleichgewichtsverteilung der Elektronen und Löcher im sp-Band von Silber, die durch die Elektron-Elektron-Streuung zunächst die kalte "Fermi-See" aufheizen. Der Zeitbereich, in dem thermalisierte und nicht-thermalisierte Elektronen ihre Energie austauschen und eine Fermi-Verteilung bilden, wird als Thermalisierungszeit bezeichnet. Für die Silberkolloide beträgt die Ther-

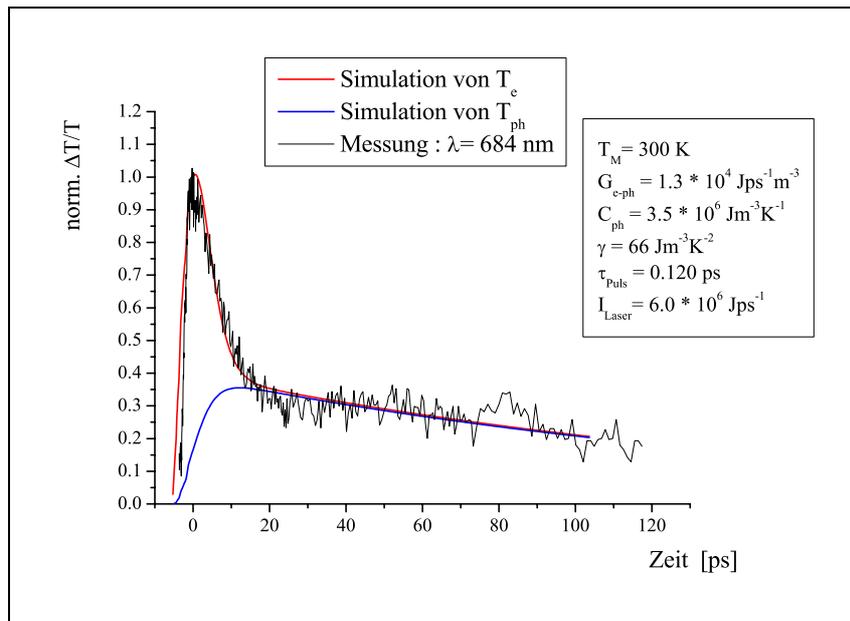


Abbildung 5.6: Vergleich der transienten Absorptionsmessungen bei einer Detektionswellenlänge 684 nm mit dem simulierten Temperaturverlauf des Elektronengases und Gitter von Silberkolloiden.

malisierungszeit 0,55 ps. Den Zeitentwicklung der Temperaturen für die Elektronen und die Phononen werden durch das in den Gleichungen (2.28-2.31) definierte Ratengleichungsmodell beschrieben. Für die Berechnung werden ausschließlich die Literaturwerte, die in der Abbildung 5.6 angegeben sind, verwendet. Die Anregungsdichte pro Zeiteinheit der Silber-Nanopartikel wird

aus den Kenngrößen des Laserpulses geschätzt. Der einzige unbekannte Parameter ist die Kopplungskonstante der Phonon-Phonon-Streuung, der empirisch aus den gemessenen Transmissionsänderungen erhalten wird. Die entsprechend normierten Abklingkurven sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

Die mit einer Kopplungskonstante von 2000 Jps^{-1} gerechneten Abklingkurven simulieren sehr gut die experimentellen ermittelten Transienten. Diese simulierten Abklingkurven werden biexponentiell mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 4.11 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 140,5 \text{ ps}$ angepaßt. Die kleine Zeitkonstante wird der Elektron-Phonon-Streuung zugeschrieben und als die Zeitkonstante interpretiert, die die Abkühlungsdynamik der Elektronen beschreibt. Die große Zeitkonstante wird als Gitterabkühlung verstanden, die durch die Phonon-Phonon-Streuung erzeugt wird.

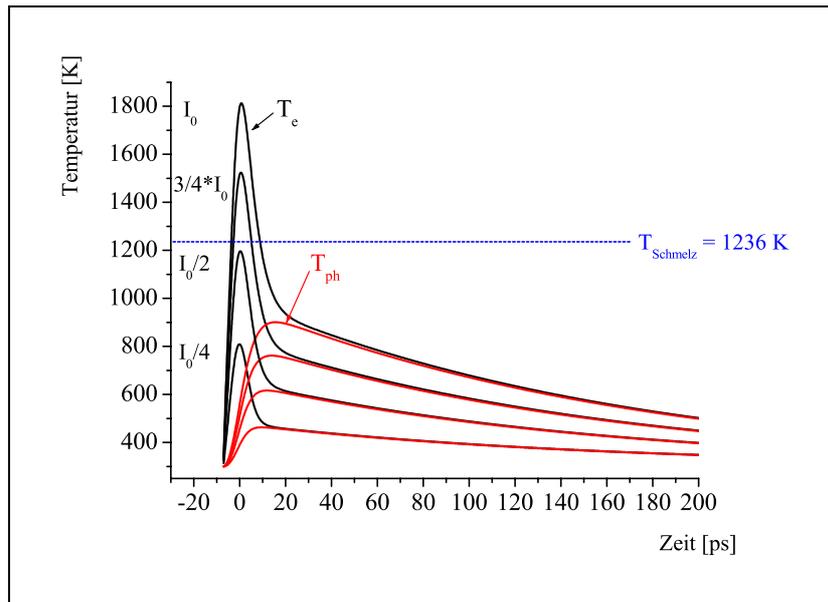


Abbildung 5.7: Zeitentwicklung der Temperatur von den optisch angeregten Elektronen und Phononen der Silber-Nanopartikel, die mit dem Zwei-Temperatur-Modell berechnet worden sind. Die verwendeten Parameter entsprechen den Literaturangaben für Silber. Die errechneten Phonontemperaturen liegen unterhalb der Schmelztemperatur von Silber (gestrichelte Linie).

Die berechneten Zeitabhängigkeiten der Elektronentemperaturen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Kurven zeigen die zeitliche Entwicklung von der Elektronen- und Gittertemperatur in den Silber-Nanopartikel. Während der

Pulsdauer des Pumpulses steigt die Elektronentemperatur sprunghaft an und dauert solange an, bis die thermalisierten Elektronen ihre kinetische Energie mit den nichtthermalisierten Elektronen ausgetauscht haben. Anschließend kühlt das Elektronensystem unter Phononen-Emission ab, bis sich ein Gleichgewicht von Elektronen- und Phononentemperatur einstellt. Letzteres wird von einem langsamen Abklingen auf einer Zeitskala von mehreren 100 ps gefolgt, bis die Silber-Nanopartikel auf Raumtemperatur abgekühlt sind. Das Anwachsen der Transienten mit der Zunahme der Pulsenergie ist eine Folge der höheren Elektronentemperatur, die erreicht wird, wenn eine höhere Laserenergie durch das System absorbiert wird. Die Abkühlrate des Elektronengases ist proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den Leitungselektronen und den Phononen, die durch die elektronische Wärmekapazität dividiert wird. Somit sind die relativ großen Zeitkonstanten eine direkte Folge der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Leitungselektronen.

Die Simulation zeigt, daß maximale Elektronentemperaturen von etwa 2000 K erreicht werden können. Da die Laserintensität und die für die Simulation erforderlichen Parameter abgeschätzt wurden, sind die Ergebnisse nur ein qualitatives Maß für die Aufheizrate der Elektronen. Doch verdeutlicht die Simulation, daß die maximale Elektronentemperaturen für die in der Arbeit verwendeten Laserintensitäten oberhalb der Schmelztemperatur von Silber liegen, wenn man davon ausgeht, daß das Elektronengas eine 100 mal kleinere Wärmekapazität als die Phononen besitzt. Nach dem Abkühlen der Elektronen wird die Gittertemperatur für nicht allzu hohe Anregungsintensitäten immer noch weit unterhalb der Schmelztemperatur mit der des Elektronengases ins Gleichgewicht kommen.

5.4 Intensität

Die aus der Simulation erhaltenen Ergebnisse zeigen ganz deutlich eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten der Elektronen-Relaxation von der Pumpleistung des Lasers. In diesem Unterkapitel soll die Abhängigkeit der Transmissionsänderung von der Anregungsenergie behandelt werden. Der Pumpuls besitzt für diese Messung eine maximale Pumpleistung von $72 \mu\text{J}$, einen Durchmesser von ca. $0,5 \text{ cm}^2$ und eine Pulsbreite von 120 fs . Somit beträgt die maximale Anregungsdichte 3.0 GW/cm^2 . Um eine Aussage über die Intensitätsabhängigkeit treffen zu können, werden möglichst identische experimentelle Bedingungen benötigt. Um dies zu gewährleisten, wird mit 84 Verzögerungsschritten mit einer Schrittweite von 240 fs die maximale Verzögerung zwischen Pump- und Abtastpuls auf 20 ps reduziert, was die gesamte Meßzeit um den Faktor 4 auf etwa 1 Stunde verkürzt. Außerdem wird die Intensität im Strahlengang mit Hilfe von 1 mm dicken Graugläsern ($T = 0.5; 0.25$) abgeschwächt, um das Strahlprofil, das Gauß-förmig sein sollte, möglichst nicht zu verändern. Eine Darstellung von den gemessenen transienten Absorptionsspektren in Abhängigkeit der Pumpuls-Leistung wird in Abbildung 5.8 gezeigt.

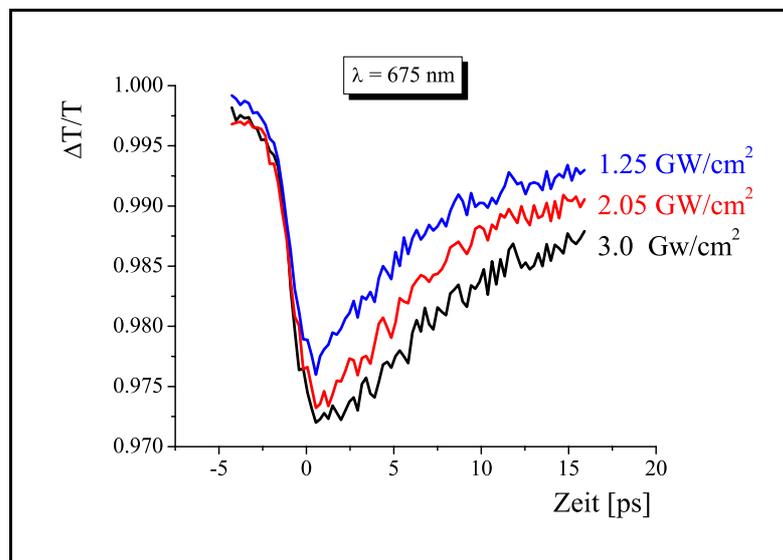


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf des transienten Absorptionssignals bei 675 nm für 50 nm große Silber-Nanopartikel nach einer optischen Anregung bei 414 nm für drei verschiedene Anregungsdichten von 1.25 GW/cm^2 , 2.05 GW/cm^2 , 3.0 GW/cm^2 .

Tabelle 5.3 enthält für die unterschiedlichen Anregungsdichten und Detektionswellenlängen der Transienten die berechneten Abklingzeiten.

Anregungsdichten in GW/cm ²	Wellenlänge in nm	Abklingzeiten	
		τ_1 in ps	τ_2 in ps
3,0	675	4,2	170
	650	4,2	170
	625	4,2	170
2,05	675	3,78	139
	650	3,81	140
	625	3,93	140
1,25	675	3,0	120
	650	3,0	115
	625	3,0	115

Tabelle 5.3: Übersicht über die Abklingzeiten der 50 nm großen Silber-Nanopartikel in Abhängigkeit der Anregungsdichte für unterschiedliche Detektionswellenlängen .

Die aus den Meßdaten errechneten Abklingzeiten zeigen:

1. Der Anstieg der gemessenen Transmissionsänderung ist für die verschiedenen Anregungsdichten identisch. Das bedeutet, daß die Anstiegszeit unabhängig von der Laserintensität ist.
2. Die Maximalamplituden der drei Messungen unterscheiden sich um weniger als 10%, obwohl die Anregungsdichten um den Faktor 2,5 differieren. Das wird damit erklärt, daß die Elektronengas-Aufheizung nicht-linear mit der Anregungsintensität erfolgt.
3. Die Abklingzeit der schnellen Relaxation zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der eingestrahlten Anregungsdichte des Pumpstrahls. Für die höchste Pump-puls-Leistungsdichte von 3,0 GW/cm⁻² beträgt die Abklingzeit der Elektron-Phonon-Streuung ca. 4,2 ps und ist damit langsamer, als die Abklingzeiten von ca. 3,8 ps für eine Anregungsdichte von 2,05 W/cm⁻² und ca. 3,0 ps für eine Anregungsdichte von 1,25 W/cm⁻² .

Die Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Relaxation von der Anregungsdichte könnte in der Tat damit begründet sein, daß die Phonon-Phonon-Wechselwirkung mit der umgebenden Lösung sehr viel langsamer als die Elektron-Phonon-Relaxation erfolgt. Somit wird die Phonon-Phonon-Relaxation zum kinetisch begrenzenden Prozeß. Da die thermische Energie auf dieser Zeitskala nicht an die Lösung abgegeben wird, können die Elektronen nur durch das "Phononenbad" aufgeheizt werden, was einen langsameren Abklingprozeß des transienten Absorptionssignals bewirken könnte.

5.5 Partikelgrößen-Abhängigkeit

Die optische Anregung durch einen intensiven Femtosekunden-Laserpuls induziert zunächst die Thermalisierung der Elektronen, die einige hundert Femtosekunden andauert. Zu dieser Thermalisierung der Elektronen in den Silber-Nanopartikeln können zwei physikalische Prozesse beitragen: einmal die Elektron-Elektron-Streuung und zum anderen die Streuung der Elektronen an der Oberfläche. Die mittlere freie Weglänge der freien Elektronen für ausgedehnte Silberkörper beträgt ca. 40 nm. Der Einfluß der Elektronen-Oberflächen-Streuung auf die Thermalisierung, wird durch Messung der Relaxationsdynamik von Silber-Nanopartikel mit den Durchmessern von 80 nm, 50 nm und 15 nm untersucht.

Für die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse und deren Aussagefähigkeit über die Größenabhängigkeit werden die Messungen der drei verschiedenen Silberkolloide unter identischen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Das gilt insbesondere für die Laserintensitäten, die Strahlprofile von Pump- und Abtastpuls sowie deren relative räumliche Orientierung. Die transienten Absorptionssignale der 80 nm und 15 nm großen Nanopartikel werden in Abbildung 5.9 gezeigt. Allerdings beträgt die größte Transmissionsänderung der 15 nm großen Nanopartikel noch nicht einmal 1%. Damit sind die Meßergebnisse dieser kleinsten Nanopartikel mit dem größten Fehler versehen. Zusätzlich werden weitere Anpassungsdaten für unterschiedliche Abtastwellenlängen von den 80 nm, 50 nm und 15 nm großen Silber-Nanopartikeln in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Vergleicht man die Zeitkonstanten für die jeweilige Wellenlänge, dann stellt man folgendes fest:

1. Die Zeitkonstanten für die 80 nm und 50 nm großen Partikel sind im Rahmen der Meßunsicherheit gleich.
2. Für die kleinsten Silber-Nanopartikel werden hingegen für alle Abtastwellenlängen eine kürzere Relaxationszeit gemessen.

Daher könnte gefolgert werden, daß die Streuung der Elektronen an der Oberfläche nur unwesentlich zur Energierelaxation der "heißen" Elektronen beiträgt. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, daß die Streuung überwiegend elastisch ist und somit nicht zu einem Energietransfer von den "heißen" Elektronen zu der Oberfläche führt.

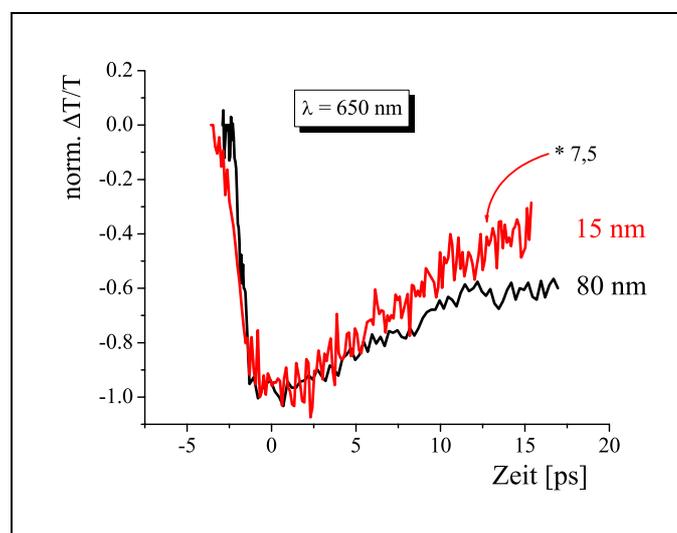


Abbildung 5.9: Zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionssignals bei 650 nm nach einer optischen Anregung bei 414 nm für Silber-Nanopartikel mit Durchmessern von 15 nm und 80 nm.

Partikeldurchmesser in nm	Wellenlänge in nm	Abklingzeiten	
		τ_1 in ps	τ_2 in ps
15	675	3,52	170
	650	3,62	175
	625	3,62	175
	600	3,64	175
50	675	3,57	170
	650	3,65	170
	625	3,75	175
	600	3,75	175
80	675	3,62	175
	650	3,65	175
	625	3,75	175
	600	3,80	175

Tabelle 5.4: Überblick über die Abklingzeiten der Silber-Nanopartikel in Abhängigkeit der Partikelgröße für unterschiedliche Abtast-Wellenlängen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Resonante optische Anregung der Leitungsbandselektronen in Silber-Nanopartikel mit einem intensiven, 120 fs-langen Laserpuls induziert eine Ungleichgewichtsverteilung der Elektronen, die durch die Elektron-Elektron-Streuung die Fermi-Temperatur erhöhen. Der zeitlich verzögerte Abtast-Puls detektiert eine anklingende Transmissionsänderung der Silber-Nanopartikel-Lösung, die auf diese Thermalisierung zurückzuführen ist und eine Zeitkonstante von $550 \text{ fs} \pm 50 \text{ fs}$ besitzt. Die Meßergebnisse zeigen ferner für Silber-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 50 nm bis 80 nm, daß zur Thermalisierung des Elektronengases nur die Elektron-Elektron-Streuung beiträgt, da die Wahrscheinlichkeit einer Elektron-Oberflächen-Streuung aufgrund der im Vergleich zu den Radien der Nanopartikel "großen" mittleren freien Weglänge (ca. 40 nm bei 273 K) sehr viel kleiner als die der Elektron-Elektron-Streuung ist. Einen sehr kleinen Beitrag zur Thermalisierung durch die Streuung an der Oberfläche kann für Silberpartikel mit einem Durchmesser von 15 nm beobachtet werden. Nach der Thermalisierungsphase erfolgt die Relaxationsdynamik der optisch angeregten Silber-Nanopartikel, die in Abhängigkeit von der Anregungsdichte und Abtast-wellenlänge mit zwei Zeitkonstanten beschrieben werden kann. Der schnellere Relaxationsprozeß, die "Elektronen-Abkühlung", hat eine Abklingzeit im Bereich von 3 ps bis 4 ps und wird der Elektron-Phonon-Streuung zugeschrieben. Der langsamere Relaxationsprozeß mit einer Abklingzeit zwischen 110 ps und 180 ps beruht hingegen auf der Phonon-Phonon-Wechselwirkung und kann als "Gitter-Abkühlung" verstanden werden. Die Abklingzeiten der beiden Relaxationsprozesse unterscheiden sich einen Faktor 50. Für die theoretische Beschreibung dieser beobachteten

Relaxationsdynamiken der optisch angeregten Silber-Nanopartikel wurde das Zwei-Temperatur-Modell gewählt. Die Transienten aus den fs-zeitauflösenden transiente Absorptionsspektroskopie-Messungen konnten damit sehr gut simuliert werden. Die berechneten Zeitentwicklungen der Elektronen- und Phononentemperatur sind konsistent mit den spektroskopischen Beobachtungen. Im Gegensatz dazu geben die Modellrechnungen nur unzureichende Informationen über den Einfluß der Anregungsdichte. So zeigen die Meßergebnisse, daß die Amplituden der Transienten nur unwesentlich von der Anregungsdichte abhängen. Das bedeutet, daß die Elektronengas-Aufheizung nichtlinear erfolgt. Im Gegensatz dazu ergeben die Modellrechnungen eine lineare Abhängigkeit der Transientenamplitude von der Anregungsdichte. Der Einfluß der Anregungsdichten auf die Abklingdynamiken der Transienten wird andererseits theoretisch sehr gut erfaßt. Die Simulationen zeigen ebenso wie die gemessenen Transienten Abklingzeiten, die mit zunehmender Anregungsdichte länger werden. Dieses Phänomen wird mit der im Vergleich zur Elektron-Phonon-Streuung um fast zwei Größenordnungen langsameren Phonon-Phonon-Streuung erklärt. Im Falle von hohen Anregungsdichten werden die Elektronen sehr "heiß" und "heizen" durch die Elektron-Phonon-Streuung das Gitter auf, das dann über die sehr viel langsamere Phonon-Phonon-Streuung relaxiert. Mit anderen Worten, um so höher die Anregungsdichten sind, desto mehr Wärme muß letztendlich durch die Geschwindigkeitbestimmenden Phonon-Phonon-Streuprozesse abgeführt werden und um so länger "dauert" die Relaxation des Systems.

Literaturverzeichnis

- [1] M. FARADAY: *Phil. Trans. Royal. Soc.* 147, 145, (1857).
- [2] J.C. MAXWELL-GARNETT: *Phil. Trans.* 203, 385, (1904).
- [3] G. MIE: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* 25, 377, (1908).
- [4] P. DEBYE: *Ann. Phys.* 4, (1909).
- [5] R. GANS UND H. HAPPEL: Zur Optik kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* 29, 277, (1909).
- [6] R. GANS: Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen, *Ann. Phys.* 37, 881, (1912).
- [7] S.D. STOOKEY UND R.J. ARAUJO: Selective Polarization of Light Due to Absorption by Small Elongated Silver Particles in Glass, *Appl. Opt.* 7, 777, (1968).
- [8] T.P. SEWARD: Elongation and Spheroidization of Phase-Separated Particles in Glass, *J. Non-Crystal. Sol.* 15, 487, (1974).
- [9] T.P. SEWARD: Coloration and Optical Anisotropy in Silver-Containing Glasses, *J. Non-Crystal. Sol.* 40, 499, (1980).
- [10] C.F. BOHREN UND D.R. HUFFMAN: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, *John Wiley & Sons*, (1998).
- [11] K. BABA UND M. MIYAGI: Optical polarizer using anisotropic metallic island films with a large aperture and a high extinction ratio, *Opt. Lett.* 16, 964, (1991).
- [12] BERGMANN UND SCHÄFER: Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3, Optik, *de Gruyter, Berlin* (1992).

-
- [13] U. KREIBIG AND M. VOLLMER: Optical properties of metal clusters, *Springer*, (1995).
- [14] S. LINK, M.A. EL-SAYED: Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods, *J. Phys. Chem. B* 103, 8410, (1999).
- [15] H.G. CRAIGHEAD UND A.M. GLASS: Optical absorption of small metal particles with adsorbed dye coats, *Opt. Lett.* 6, 248, (1981).
- [16] M. MOSKOVITS: Surface-enhanced spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* 57, 783, (1985).
- [17] S. NIE AND S.R. EMORY: Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering, *Science* 275, 1102, (1997).
- [18] F. HACHE, D. RICARD, C. FLYTZANIS, AND U. KREIBIG: The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids: The Case of Gold, *Appl. Phys. A* 47, 347, (1988).
- [19] J.W. HAUS, N. KALYANIWALLA, R. INGUVA ET AL.: Nonlinear-optical properties of conductive spheroidal particle composites, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 797, (1989).
- [20] T. TOKIZAKI, A. NAKAMURA, S. KANEKO ET AL.: Subpicosecond time response of third-order optical nonlinearity of small copper particles in glass, *Appl. Phys. Lett.* 65, 941, (1994).
- [21] J.Y. BIGOT, J.C. MERLE, O. CREGUT ET AL.: Electron Dynamics in Copper Metallic Nanoparticles Probed with Femtosecond Optical Pulses, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4702, (1995).
- [22] T.W. ROBERTI, B.A. SMITH, AND J.Z. ZHANG: Ultrafast electron dynamics at the liquid-metal interface: Femtosecond studies using surface plasmons in aqueous silver colloid, *J. Chem. Phys.* 102, 3860, (1995).
- [23] E.J. HEILWEIL AND R.M. HOCHSTRASSER: Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold, *J. Chem. Phys.* 82, 4762, (1985).
- [24] T.S. AHMADI, S.L. LOGUNOV, AND M.A. EL-SAYED: Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 100, 8053, (1996).

-
- [25] J. HODAK, I. MARTINI, AND G.V. HARTLAND: Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles, *Chem. Phys. Lett.* 284, 135, (1998).
- [26] J.H. HODAK, I. MARTINI, AND G.V. HARTLAND: Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Nobel Metal Particles, *J. Phys. Chem. B* 102, 6958, (1998).
- [27] P.V. KAMAT, M. FLUMIANI, AND G.V. HARTLAND: Picosecond Dynamics of Silver Nanocluster Photojection of Electrons and Fragmentation, *J. Phys. Chem. B* 102, 3123, (1998).
- [28] J.H. HODAK, I. MARTINI, AND G.V. HARTLAND: Photophysics of Nanometer Sized Metal Particles: Electron-Phonon Coupling and Coherent Excitation of Breathing Vibrational Modes, *J. Phys. Chem. B* 104, 9954, (2000).
- [29] S. SCHNEIDER, K. PÖPPL, G. SAUER: Picosecond Dynamics of Monodisperse Nanometer-Sized Silver Colloids. *Annual Report, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, UK, 105, (1999/2000)*.
- [30] C. SÖNNICHSEN: Plasmons in metal nanostructures, *Cuvillier Verlag Göttingen, (2001)*.
- [31] P.H. DEDERICHS, H. SCHÖBER UND D.J. SELLMYER: Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: New Series, Group III, Crystal and Solid State Physics, *Springer, Berlin (1984)*.
- [32] P. DRUDE: Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.* 1, 566, (1900).
- [33] T. HOLLSTEIN, U. KREIBIG UND F. LEIS: Optical Properties of Cu and Ag in the Intermediate Region between Pure Drude and Interband Absorption, *Phys. Stat. Sol. B* 82, 545, (1977).
- [34] N.W. ASHCROFT UND N.D. MERMIN: Solid State Physics, *Saunders College Publishing, New York (1992)*.
- [35] U. KREIBIG: Optische Spektroskopie an Cluster-Materie, *in: Physik der Nanoteilchen (Schriften des Forschungszentrums Jülich-Materie und Material in Bd 1) ed: W. Eberhardt, D7.1, (1998)*.
- [36] W. NOLTING: Grundkurs: Theoretische Physik, volume 3 (Elektrodynamik), *Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 5 Aufl., (1997)*.

-
- [37] B. LAMPRECHT, A. LEITNER UND F.R. AUSSENEGG: SHG Studies of Plasmon Dephasing in Nanoparticles, *Appl. Phys. B* 68, 419, (1999).
- [38] H. HÖVEL, S. FRITZ, A. HILGER ET AL: Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping, *Phys. Rev. B* 48, 18178, (1993).
- [39] A. KAWABATA UND R. KUBO: Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption, *J. Phys. Soc. Jpn* 21, 1765, (1966).
- [40] L. GENZEL UND U. KREIBIG: Dielectric Function and Infrared Absorption of Small Metal Particles, *Z. Physik B* 37, 93, (1980).
- [41] F. HACHE, D. RICARD UND C. FLYTZANIS: Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects, *J. Opt. Soc. Am. B* 3, 1647, (1986).
- [42] M. MEIER UND A. WOKAUN: Enhanced fields on large metal particles: dynamics depolarization, *Opt. Lett.* 8, 581, (1983).
- [43] S.-Y. WANG UND L.-C. CHU: Radiation Damping in the Scattering of Light by a Metal Sphere, *Phys. Rev. A* 115, 297, (1986).
- [44] A. WOKAUN, J.P. GORDON UND P.F. LIAO: Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman-Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 48, 957, (1982).
- [45] M.I. KAGANOV, I.M. LIFSHITZ, L.V. TANATAROV: Relaxation between Electrons and the crystalline Lattice, *Sov.Phys.JETP* 4 (1957)173. [*J.Exptl.Theoret.Phys. (U.S.S.R.)*31,232 (Augus 1956)].
- [46] S.I. ANISIMOV, B.L. KAPELIOVICH, T.L. PERELMAN : Electron Emission from Metal Surfaces exposed of ultrashort Laser Pulses, *Zh.Eksp.Theor.Fiz.*66 (1974)776. [*Sov.Phys.JETP* 39 375 (1974)].
- [47] S.I. ANISIMOV, B. RETHFELD: On the Theory of ultrashort Laser Pulse Interaction with a Metal, *Proc.SPIE* 192, 3093, (1997).
- [48] C.KITTEL: Festkörperphysik, *Oldenbourg Verlag München Wien*, 9. Aufl., (1991).
- [49] J.R. HOOK, H.E. HALL.: Solid state physics, *John Wiley, Chichester*, 2.ed., (1996).
- [50] C. SUAREZ, W.E. BRON UND T. JUHASZ: Dynamics and Transport of Electronic Carriers in Thin Gold Films. *Phys. Rev. Lett.* 75, 4536, (1995).

- [51] T. HOLLSTEIN, U. KREIBIG UND F. LEIS: Optical Properties of Cu and Ag in the Intermediate Region between Pure Drude and Interband Absorption, *Phys. Stat. Sol. B* 82, 545, (1977).
- [52] W.S. FANN, R. STORZ, H.W.K. TOM ET AL.: Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2834, (1992).
- [53] W.S. FANN, R. STORZ, H.W.K. TOM ET AL: Electron thermalization in gold, *Phys. Rev. B* 46, 13592, (1992).
- [54] C.-K. SUN, F. VALEE, L.H.ACIOLI ET AL.: Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold, *Phys. Rev. B* 50, 15337, (1995).
- [55] V.E. GUSEV UND O.B. WRIGHT: Ultrafast nonequilibrium dynamics of electrons in metals, *Phys. Rev. B* 57, 2878, (1998).
- [56] G. ADAM UND O. HITTMAIR: Wärmetheorie, *Vieweg, Braunschweig* (1978).
- [57] R.H.M. GROENEVELD, R. SPRIK , A. LAGENDIJK: Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals, *Phys. Rev. A* 45, 5079, (1992).
- [58] R.H.M. GROENEVELD, R.SPRIK, A.LAGENDIJK: Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au, *Phys. Rev. B* 51, 11433, (1995).
- [59] J.F. REINTJES: Nonlinear optical parametric processes in liquids and gases, *Academic Press, Orlando*, (1984).
- [60] F.HACHE, D.RICARD, C.FLYTZANIS, AND U. KREIBIG: The Optical Kerr Effect in Small Metal Particels and Metal Colloids: The Case of Gold, *Appl. Phys. A* 47, 347, (1988).
- [61] K. PUECH, W. BLAU, A. GRUND ET AL.: Picosecond Degenerate four-wave-mixing in colloidal solutions of gold nanoparticles at high repetition rates, *Opt. Lett.* 20, 1613, (1995).
- [62] K. PUECH, F.Z. HENARI, W.J. BLAU ET AL.: Investigation of the ultrafast dephasing time of gold nanoparticles using incoherent light, *Chem. Phys. Lett.* 247, 13, (1995).

- [63] L. YANG, K. BECKER, F.M. SMITH ET AL.: Size dependence of the third-order susceptibility of copper nanoclusters investigated by four-wave-mixing, *J. Opt. Soc. Am. B* 11, 457, (1994).
- [64] R.W. BOYD: Nonlinear optics, *Academic Press, San Diego*, (1992).
- [65] A. BOCK: Untersuchung der Relaxations- und Transportdynamik von excitonischen Zuständen in Polythiophen-Schichten mit Femtosekundenauflösender transientser Absorptionsspektroskopie, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Oktober 1998)*.
- [66] J. ERN: Untersuchung von photochromen molekularen Systemen mit fs-auflösender transientser Spektroskopie und quantenmechanischen Rechnungen, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (April 2000)*.
- [67] C. SPIELMANN, M. LENZER ET AL.: Femtosekundenlaser: Sind die Grenzen schon erreicht?, *Phys. Bl.* 51, (1995).
- [68] P.A. FRANKEN, A.E. HILL, C.W.PETERS UND G. WEINRICH: Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7, 118, (1961).
- [69] J.-C. DIELS UND W. RUDOLPH: Ultrashort laser pulse phenomena, *Academic Press, San Diego*, (2001).
- [70] J.T. VERDEYEN: Laser Electronics, *Prentice-Hall, New Jersey, Third Edition*, (1995).
- [71] W. DEMTRÖDER: Laserspektroskopie, *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York*, 3. Aufl., (1993).
- [72] P.N. BUTCHER UND D. COTTER: The elements of nonlinear optics, *Cambridge University Press, Cambridge, New York*, (1990).
- [73] Y.R. SHEN: The principles of nonlinear optics, *John Wiley, New York*, (1984).
- [74] W.L. SMITH, P. LIU UND N. BLOEMBERGEN: Superbroadening in H₂O and D₂O by self-focused picosecond pulses from a YAlG:Nd laser, *Phys. Rev. A* 15, 2396, (1977).
- [75] R.R. ALFANO UND S.L. SHAPIRO: Emission in the Region 4000 to 7000 Å Via Four-Photon Coupling in Glass, *Phys. Rev. Lett.* 24, 584, (1970).

-
- [76] S. SCHNEIDER, P. HALBIG, H. GRAU UND U. NICKEL: Reproducible preparation of silver sols with uniform particle size for application in surface-enhanced Raman spectroscopy. *Photochemistry and Photobiology* 60, 605, (1994).
- [77] M.K. REED, M.K. STEINER-SHEPARD, M.S. ARMAS ET AL.: Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers, *J. Opt. Soc. Am. B* 12, 2229, (1995).
- [78] M.K. REED, M.K. STEINER-SHEPARD, M.S. ARMAS ET AL.: 30-fs pulses tunable across the visible with a 100-kHz Ti:Sapphire regenerative amplifier, *Opt. Lett.* 20, 605, (1995).
- [79] P. DI TRAPANI, A. ANDREONI, G.P. BANFI ET AL.: Group-velocity self-matching of femtosecond pulses in noncollinear parametric generation, *Phys. Rev. A* 51, 3164, (1995).
- [80] A. SHIRAKAWA UND T. KOBAYASHI: Noncollinear phase-matched femtosecond optical parametric amplification with a 2000 cm^{-1} bandwidth, *Appl. Phys. Lett.* 72, 147, (1998).
- [81] : G. CERULLO, S. DE SILVESTRI, M. NISOLI: Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3616, (1997).
- [82] T. WILHELM, J. PIEL, R. RIEDLE: Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter, *Opt. Lett.* 22, 1494, (1997).
- [83] G. CERULLO, S. DE SILVESTRI, S. STAGIRA ET AL.: Sub-8-fs pulses from an ultrabroadband optical parametric amplifier in the visible, *Opt. Lett.* 23, 1283, (1998).
- [84] L.D. ZIEGLER, J. MORAIS, Y. ZHOU ET AL.: Tunable 50-fs Pulse Generation in the 250-310-nm Ultraviolet Range, *IEEE*, 34, 1758, (1998)
- [85] A. SHIRAKAWA, I. SAKANE, T. KOBAYASHI: Pulse-front-matched optical parametric amplification for sub-10-fs pulse generation tunable in the visible and near infrared, *Opt. Lett.* 23, 1292, (1998).
- [86] A. SHIRAKAWA, I. SAKANE, M. TAKASAKA ET AL.: Sub-5-fs visible pulse generation by pulsefront-matched noncollinear optical parametric amplification, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2268, (1999).

- [87] DIPL. CHEM. G. SAUER: Persönliche Mitteilungen, (2002).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben

Herrn Prof. Dr. D. Schmid danke ich für die freundliche Aufnahme ins Institut und seinem sozialen Engagement.

Meinen besonderen Dank gilt Herrn Dr. Ern für die kurze Einführung in das Labor und Herrn Dr. Wimmer, der mit mir den drohenden Zerfall des Laserssystem aufhalten konnte. Der ständige Informationsaustausch zwischen uns war stets förderlich und erheiternd.

Mein besonderen Dank gilt auch Herrn Dipl. Phys. M. Neuer (Institut für theoretische Physik) und meinem Freund Ertan Göklü, die mich bei numerischen Fragen mit Rat und Tat unterstützten.

Herrn Dipl. Ing. G. Gherban gilt ein zusätzlicher Dank für seinen Einsatz bei elektronischen und messtechnischen Problemen. Seine ständige Diskussionsbereitschaft ermöglichte effektive Lösungsansätze.

Außerdem möchte ich -als "letzter Mohikaner" - mich für die angenehme Atmosphäre am Institut und für ihre Hilfsbereitschaft bei Frau Reh, Frau Vobis, Herrn Götz und Herrn Nebgen bedanken.

Mein besonderen Dank gilt auch Frau Dipl. Chem. Fürstin Mansyreff (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Erlangen) für die Präparation und Bereitstellung der Silberkolloide, sowie ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Nicht zuletzt möchte ich meinen aller liebsten Dank meinen Eltern und meiner Freundin Cristina aussprechen, ohne deren geduldige Unterstützung der erfolgreiche Abschluß dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Düsseldorf, Oktober 2002

Thomas Müdder