

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

2.1 Einleitung

Chromoproteine weisen die Eigenschaft auf, ihre biologische Reaktion durch Lichtabsorption anzutreiben. Aus diesem Grund wird ein Lichtstrahl zur Anregung des Proteins und zum Start der Reaktionskaskade benötigt. Die damit verbundene Änderung des elektronischen Zustandes des Chromophors und die Reaktion der Proteinumgebung darauf, können durch VIS - und IR - Spektroskopie verfolgt werden. Wir benutzen beide Spektroskopiemethoden, deren Aufbauten im Folgenden beschrieben werden.

2.2 Lasersystem

Das Lasersystem, welches als Ausgangspunkt für alle weiteren Lichterzeugungen benutzt wird, liefert Lichtimpulse bei einer Wellenlänge von $\lambda_F = 775$ nm, die im Folgenden Fundamentale genannt werden. Diese Lichtimpulse werden mit einer Wiederholfrequenz von 1 kHz bei Halbwertsbreiten (FWHM) von $\tau_f \approx 160$ fs erzeugt. Ausgehend von der Fundamentalen werden dann unter Ausnutzung von nichtlinearen Effekten zweiter und dritter Ordnung (OPA, SFG, DFG, SPM siehe Abschnitte 1.3.2, 1.3.3) Lichtimpulse anderer Wellenlängen erzeugt, mit denen das Chromoprotein im gewünschten Wellenlängenbereich angeregt und abgetastet wird.

Die Erzeugung der Fundamentalen erfolgt in mehreren Schritten. Der Ausgangslichtimpuls wird in einem Diodenlaser oder TiSa-Oszillator erzeugt, der Lichtimpulse mit einer Wellenlänge von $\lambda \approx 775$ nm und einer Halbwertsbreite (FWHM)

von $\tau \approx 150$ fs liefert. Da diese Lichtimpulse eine Energie von nur $\approx 0,2$ nJ aufweisen, müssen sie verstärkt werden. Bei der Verstärkung kurzer Lichtimpulse stellt die hohe Intensität ein Problem dar, da sie besonders in Resonatoren zur Zerstörung der optischen Komponenten führen kann. Ein Weg die hohen Intensitäten dort zu umgehen, ist den Lichtimpuls zu verlängern. Dies geschieht in unseren Lasersystemen durch einen *Stretcher*. Dort wird dem Lichtimpuls durch ein Gitterpaar ein linearer *Chirp* aufgeprägt und eine Verlängerung des Lichtimpulses auf 150..200 ps erfolgt. Danach wird er in den Verstärker injiziert und dort in einem Nd:YAG-Laser gepumpten TiSa-Resonator verstärkt. Dabei durchläuft er im Zuge des Verstärkungsprozesses den Resonator mehrmals, bis er von einer Pockelszelle ausgekoppelt wird. Der austretende Lichtimpuls hat eine Energie von $\approx 800 \mu\text{J}$ und einen linearen *Chirp*, der beim Durchgang durch einen nachgeschalteten Gitterkompressor wieder rückgängig gemacht wird¹. Zum Schutz des Diodenlasers ist ein Isolator zwischen Diodenlaser und *Stretcher* aufgebaut, der durch Polarisationsdrehung mittels Faradayrotator und $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen eine Rückstreuung der Lichtimpulse in den Diodenlaser verhindert.

Die Eigenschaften unseres CPA Lasersystems (CPA für Chirped-Pulse-Amplifier) liefern nach guter Justage eine zufriedenstellende TEM_{00} -Mode bei Intensitätsschwankungen von $\approx 1 - 2\%$.

2.3 VIS Anregungsimpuls - VIS Abtastimpuls - Spektroskopie

2.3.1 Weißlicht Anregungsimpuls und Weißlicht Abtastimpuls

In diesem Aufbau wird mit der Fundamentalen ein Superkontinuum (Weißlicht) erzeugt, welches als Quelle für den Anregungsimpuls und Abtastimpuls dient. Die zeitabhängige nichtlineare Brechungsindexänderung, die die Ursache der Selbstphasenmodulation ist, findet in einer 1 cm langen Wasserküvette statt. Die Fundamentale wird dazu mit viel Energie $E \approx 400 \mu\text{J}$ hart in die Küvette fokussiert ($f = 75$ mm), die neuen Frequenzen werden hinter der Wasserküvette durch Filter und Interferenzfilter abgetrennt und in die Probe weitergeleitet. Die Wasserküvette ist als Durchflußküvette konzipiert und zwischen je zwei Lichtimpulsen wird

¹Es werden etwa 170 fs erreicht.

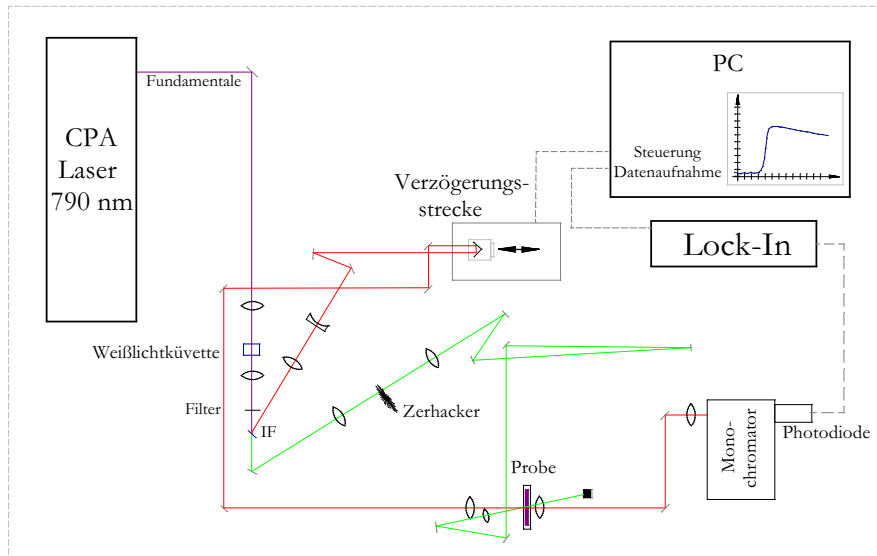


Abbildung 2.1: Versuchsaufbau des VIS-Anregung-VIS-Abtast-Experimentes mit Lichtimpulsen, die in einem Superkontinuum erzeugt werden. Eine *Chirp*kompensation findet nicht statt, wodurch eine Zeitauflösung von ≈ 450 fs in einem Spektralbereich von $\Delta\lambda = 10$ nm gegeben ist.

das Wasservolumen ausgetauscht, denn die hohe Intensität der Fundamentalen wärmt das Wasser sehr stark auf. Ein weiterer Nebeneffekt der hohen Intensität ist, dass zu der Selbstphasenmodulation noch weitere nichtlineare Effekte dritter und höherer Ordnung verstärkt auftreten (z.B. FPPG), die die Divergenz des Weißlichtstrahls vergrößern. Somit liegen auch Anteile im Weißlicht vor, die nicht (wie der SPM-Anteil) dieselbe Divergenz aufweisen wie die Fundamentale. In dieser Anordnung betragen die Halbwertsbreiten (FWHM) sowohl des Anregungsimpulses als auch des Abtastimpulses ≈ 300 fs (bei $\Delta\lambda = 10$ nm).

Die Abbildung 2.1 zeigt den Versuchsaufbau² für ein *Pump-Probe*-Experiment mit einer *Systemresponse* von ≈ 450 fs. Die Fundamentale (violett in Abbildung 2.1) des Lasersystems CPA wird in die Wasserdurchflußkuvette fokussiert. Die Fundamentale wird vom Superkontinuum abgetrennt und danach wird der Lichtimpuls durch einen Interferenzfilter (IF) in den Anteil des Anregungsimpulses (transmittierend, grün in Abbildung 2.1) und den Anteil des Abtastimpulses (reflektierend, rot in Abbildung 2.1) zerlegt. Der reflektierte Strahl wird in eine Verzögerungsstrecke eingekoppelt und danach in die Probe fokussiert. Der transmittierte Anregungsimpuls durchläuft einen Zerhacker (*Chopper*), der jeden zweiten

²In diesem Versuchsaufbau sind einzelne Teile vom Versuchsaufbau von R. Dziewior übernommen worden (siehe [58])

Strahl aufhält. Der durchgehende Anregungsimpuls wird wie der Abtastimpuls in die Probe fokussiert. Beide Strahlen müssen in der Probe räumlich dasselbe Probevolumen treffen, damit das Abtastsignal überhaupt Änderungen durch die Anregung erfahren kann. Der zeitliche Überlapp bestimmt den Zeitnullpunkt. Die Linsen sind so ausgelegt, dass der Fokus des Abtastimpulses ($\approx 300 \mu m$) kleiner als der Fokus des Anregungsimpulses ($\approx 500 \mu m$) ist. Dadurch ist es möglich, dass die wenigen Photonen des Abtastimpulses die maximale Absorptionsänderung durch die Anregung abtasten. Typischerweise weist der Abtastimpuls weniger als 10 % der Anregungsenergie auf, damit Mehrfachanregungen im Abtastsignal durch den Abtastimpuls vernachlässigt werden können. Die Verzögerungsstrecke verändert die Länge des Abtastimpulsweges und ermöglicht somit die Aufnahme der transienten Änderung des Abtastsignals nach der Anregung. Die maximale Verzögerungszeit des Messaufbaus ist durch die Länge der Verzögerungsstrecke bestimmt und beträgt ≈ 660 ps, bei einer mechanischen Zeitauflösung von 5 fs, die durch die Repositioniergenauigkeit der Verzögerungsstrecke begrenzt ist.

Damit die Messung des transienten Absorptionssignales ein möglichst großes Signal-Rauschverhältnis aufweist, wird ein phasensensitiver Verstärker (*Lock-In*) zur Rauschunterdrückung verwendet. Anregungsimpuls und Abtastimpuls werden mit einer Wiederholrate von 1000 Hz erzeugt. Während der Abtastimpuls also tausend mal pro Sekunde die Probe abtastet, wird jeder zweite Anregungsimpuls durch den Zerkhacker aufgehalten. Das Abtastsignal trägt abwechselnd Information von angeregtem und nicht angeregtem Probevolumen und wird mit Hilfe eines *Lock-In*'s in diese beiden Bestandteile zerlegt. Dabei werden Störsignale, die nicht mit 500 oder 1000 Hz auftreten, unterdrückt. Die beiden Signalausgänge des *Lock-In* werden von einem 12 bit AD-Wandler ausgelesen und in einem Windows-PC weiterverarbeitet. Dort werden die Daten gespeichert, dargestellt und der gesamte Messablauf mit Ansteuerung der Verzögerungsstrecke kontrolliert.

Mit diesem Aufbau ist es möglich, im Wellenlängenbereich von $\lambda = 900..530$ nm anzuregen und im Bereich von $\lambda = 410..1000$ nm abzutasten. Da die Intensität des gesamten Superkontinuum-Abtastimpulses spektral integriert weniger als 10% des Anregungsimpulses beträgt und die Intensität des Superkontinuums selbst stark wellenlängenabhängig ist (siehe Abbildung 1.9), ist das Rauschen im blauen Spektralbereich größer als im roten, da im letzteren mehr Abtastphotonen zur Verfügung stehen. Das durchschnittliche Rauschen beträgt ≈ 1 mOD bei etwa zehn Sekunden Mittelungszeit und ist damit für *Pump-Probe*-Experimente an bR und Phytochrom gut geeignet. Die Variation der Abtastwellenlänge ist sehr einfach und erfolgt durch Einstellen des Monochromators, so dass keine zu-

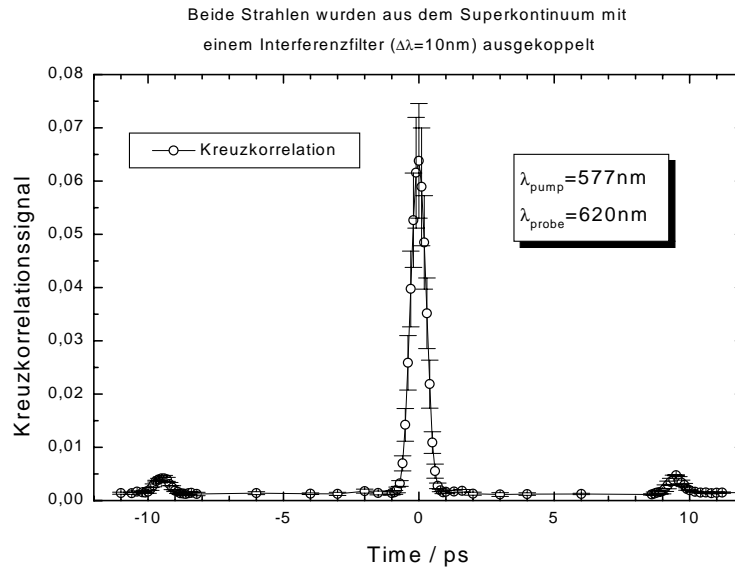


Abbildung 2.2: Kreuzkorrelation des Anregungsimpulses mit dem Abtastimpuls (mit jeweils $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}^{FWHM}$). Um $\pm 10 \text{ ps}$ ist der Nachimpuls deutlich zu sehen.

sätzliche Zeit für Nachjustagen anfällt, wenn die Abtastwellenlänge gewechselt wird. Lediglich bei Änderung des Wellenlängenbereiches von $\lambda_{abt.} < 775 \text{ nm}$ zu $\lambda_{abt.} > 775 \text{ nm}$ müssen die Filter gewechselt werden und eine Nachjustage ist unvermeidbar. Für die Bestimmung des Zeitnullpunktes wird eine Testsubstanz gemessen, deren *Response* auf der Zeitskala von $\approx 450 \text{ fs}$ nahezu instantan ist (z.B. Oxazine 1 in Methanol).

Schwächen des Aufbaus treten durch die Verwendung von Interferenzfiltern auf, die es zum einen kaum ermöglichen, gleichzeitig in ein und demselben Wellenlängenbereich anzuregen und abzutasten, da der Interferenzfilter entweder wenig Intensität reflektiert oder transmittiert. Zum anderen werden Nachimpulse erzeugt, die etwa $9,5 \text{ ps}$ verzögert auftreten und in der Kreuzkorrelation Intensitäten von 4% aufweisen (siehe Abbildung 2.2).

2.3.2 NOPA Anregungsimpuls und NOPA Abtastimpuls

Im Chromoprotein gibt es Relaxationen, die mit einer Zeitauflösung von 450 fs nicht mehr detektierbar sind. Um eine bessere Zeitauflösung zu erreichen, muss auf die Erzeugung des Anregungsimpulses aus einem Superkontinuum verzichtet werden, da die höheren Ordnungen des *Chirps*, die bei dieser Erzeugung von Lichtimpulsen hoher Intensität auftreten, kaum noch kompensiert werden können. Mit dem Aufbau eines **nicht kollinearen optisch parametrischen Verstärkers** (NOPA siehe Abschnitt 2.3.4) erreichen wir Lichtimpulsbreiten von etwa $\Delta\tau = 22$ fs bis $\Delta\tau = 60$ fs in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 450..750$ nm. Bei diesen kurzen Lichtimpulsen muss der *Chirp* von jeder optischen Komponente berücksichtigt werden und die Pulsdiagnostik kann nicht mehr mit der Annahme durchgeführt werden, dass der *Chirp* vernachlässigbar ist (siehe Abschnitt 2.6.1). In Abbildung 2.3 ist der Versuchsaufbau mitsamt der NOPA's dargestellt. Eine detailliertere Beschreibung des Strahlverlaufs in dem NOPA und dessen Funktionsweise ist in Abschnitt 2.3.4 gegeben.

Von der Fundamentalen (violett in Abbildung 2.3) werden zwei Teilstrahlen mit $\approx 180\mu\text{J}$ abgetrennt und in jeweils einen NOPA eingekoppelt. In jedem NOPA wird der Hauptanteil des eingekoppelten Strahls dazu verwendet, die zweite Harmonische (blau in Abbildung 2.3) der Fundamentalen $\lambda = 387$ nm zu erzeugen. Dies geschieht in einem $100\ \mu\text{m}$ dicken Typ I BBO-Kristall. Der Rest, ein Bruchteil von wenigen Prozent, wird vorher abgetrennt und in ein 2 mm dickes Saphirplättchen fokussiert, wodurch ein Superkontinuum (türkis in Abbildung 2.3) entsteht. Diese wenigen Prozent werden mit einem Neutraldichtefilter und einer Irisblende (nicht eingezeichnet) so eingestellt, dass die Superkontinuumserzeugung (Weißlicht) möglichst stabil ist.

Die Stabilität ist besonders gut und weist kaum thermische Drifts auf, wenn die Energie und das Strahlprofil so eingestellt werden, dass mit minimaler Energie die Selbstphasenmodulation als Weißlicht klar zu sehen und die Schwelle zur FPPG gerade erreicht ist. Das Teleskop um das Saphirplättchen sollte so justiert werden, dass in dem Superkontinuum kein Farbverlauf zu sehen ist. Das so erzeugte Superkontinuum weist einen linearen, positiven (zeitlichen) *Chirp* auf und wird als *Seedstrahl* in den 2 mm dicken Typ I BBO-Kristall geschickt. Im Kristall überlappt der *Seedstrahl* räumlich und zeitlich mit der zweiten Harmonischen der Fundamentalen $\lambda = 387$ nm aus dem Hauptanteil des eingehenden Strahls. Der zeitliche Überlapp kann nur für einen beschränkten Wellenlängenbereich des Superkontinuum-Seedstrahles eingestellt werden, da durch den linearen *Chirp* der

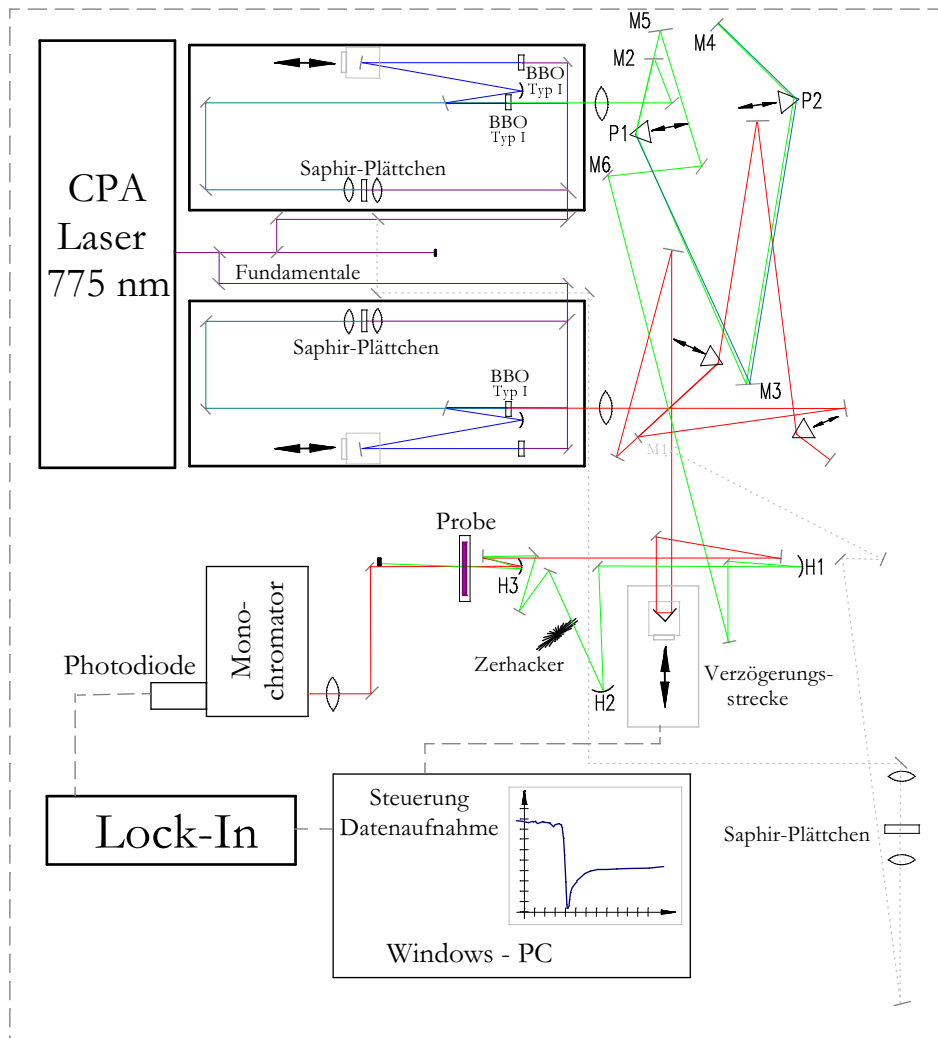


Abbildung 2.3: Versuchsaufbau des Pump-Probe-Experimentes mit Lichtimpulsen, die in einem nicht kollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) erzeugt werden. Der lineare *Chirp* wird mit einem Prismenkompressor kompensiert. Die Gesamtweglänge jedes Messtrahlenganges beträgt etwa 10 Meter.

Seedstrahl zeitlich wesentlich länger ist als die zweite Harmonische. Die Auswahl dieses Wellenlängenbereiches geschieht mit einem Verschiebetisch, der die zweite Harmonische zeitlich gegenüber dem *Seed* verschiebt. Danach wird die zweite Harmonische mit einem Hohlspiegel unter einem Winkel von $\approx 4^\circ$ zum *Seed* in den BBO fokussiert und es findet eine optisch parametrische Verstärkung (OPA) statt. Der *Signalstrahl* (grün, bzw. rot in Abbildung 2.3) des OPA-Prozesses wird als *Output* aus dem NOPA herausgeführt.

Der Aufbau ist so konzipiert, dass der Fokus der zweiten Harmonischen hinter dem BBO liegt. Im Fokus finden nämlich auch schon in der Luft nichtlineare Prozesse dritter Ordnung statt (z.B. SPM, THG und Selbstfokussierung), die dazu führen, dass sich das Strahlprofil hinter dem Fokus zeitlich ändert. Vermeidet man dies, wird der räumliche *Chirp* des Signals kleiner und die Stabilität des *Signalstrahls* erhöht. Die Justage des Winkels zwischen zweiter Harmonischen und *Seedstrahl* ist der kritischste Parameter für kurze Pulse bei einer gewünschten Wellenlänge. Neben dem zeitlichen und räumlichen Überlapp, der gewährleistet sein muss, muss das *Seedspektrum* zum Zeitpunkt des Überlapps spektral breit genug sein, um Lichtimpulse mit z.B. 30 fs Halbwertsbreite zu generieren. Das Zeit-Bandbreite-Produkt kann dabei deutlich größer sein als für Gaußpulse.

Der auf diese Weise erzeugte *Signalstrahl* weist eine Intensitätsstabilität auf, die so gut ist wie die Stabilität der Fundamentalen. Die Lichtimpulsbreiten betragen etwa 250 fs mit einem positiven linearen *Chirp*, der durch den *Chirp* des *Seedstrahles* aus dem Superkontinuum bestimmt ist. Damit die Lichtimpulse kurz werden, muss nun die Materialdispersion des Saphirplättchens kompensiert werden. Dazu wird ein Prismenkompressor verwendet. Der Prismenkompressor hat den Vorteil gegenüber einem Gitterkompressor, dass die Prismen so ausgewählt werden können, dass der Lichtimpuls etwa unter dem Brewsterwinkel auf die Prismenoberflächen trifft und somit Reflexionsverluste minimiert werden. Ein weiterer Vorteil ist der, dass bei gegebenem Prismenpaarabstand die Prismen in den Strahl herein und heraus geschoben werden können, so dass, ohne dass sich der Strahlengang ändert, zusätzlich die Materialdispersion variiert werden kann. Begrenzend für die Lichtimpulsbreiten wirken sich allerdings Terme höherer Ordnung in der Materialdispersion aus, die proportional mit dem durchlaufenden Material anwachsen. Um diesen Effekt der Terme höherer Ordnung zu minimieren, haben wir Quarzprismen gewählt, die dazu nur einen relativ kleinen Beitrag liefern.

Der Lichtimpuls aus dem NOPA wird über einen halbierten Spiegel M_2 in den Prismenkompressor eingekoppelt. Er durchläuft das Prisma P_1 und seine ein-

zelenen Wellenlängenanteile werden durch die Winkeldispersion des Prismas auf verschiedene Stellen des Spiegels M_3 gebrochen. Von dort gelangt der spektral zerlegte Strahl durch das Prisma P_2 auf den Spiegel M_4 . Der Laufweg der kurzwelligen spektralen Anteile ist dabei kürzer als der der langwelligen. Vom Spiegel M_4 wird der Lichtimpuls so zurück reflektiert, dass er über den halbierten Spiegel M_2 hinweg läuft und auf den Spiegel M_5 trifft. Der Höhen- und Seitenunterschied des hin und zurück laufenden Strahls soll möglichst klein sein, damit kein räumlicher *Chirp* entsteht. Durch den Einsatz eines halbierten Spiegels (M_2) kann der Höhenunterschied auf 5 mm reduziert werden. Der seitliche Versatz ist Null.

Da die kürzeren Wellenlängen einen kürzeren Laufweg haben, ist es möglich Materialdispersion zu kompensieren. Für unseren Aufbau mit Brewsterwinkelprismen und einem minimalen Ablenkwinkel ergibt sich die Gruppengeschwindigkeitsdispersion ("GVD")³ $k''(\lambda)$ für den Hin- und Rücklauf des Strahls zu [59]:

$$k''(\lambda) = \frac{\lambda_0^3}{\pi c^2} (-4\overline{P_1 P_2} (\frac{dn}{d\lambda})^2 + L \frac{d^2 n}{d\lambda^2}) \quad (2.1)$$

$\overline{P_1 P_2}$: Prismenabstand von Prismenspitze zu Spitze für die Zentralwellenlänge λ_0 .

L: gesamte Strahlweg in den Prismen.

Der letzte Term in (2.1) repräsentiert den Beitrag der Materialdispersion im Prisma, während der erste Term den wichtigen Beitrag des negativen *Chirps* liefert. Für maximal komprimierte Lichtimpulse in der Probe muss der negative *Chirp* alle anderen Materialdispersionsbeiträge minimieren. Das heißt insbesondere, dass der Lichtimpuls nach dem Kompressor negativ vorgechirpt sein muss, damit die noch folgenden Beiträge von Neutralsichtfiltern, einem Probenfenster und mehreren Metern Luft am Ort der Probe kompensiert werden. Da jede Änderung des *Chirps* und des Strahlenganges direkten Einfluss auf den Zeitnullpunkt und die Zeitaufösung der Messung haben kann, ist es ratsam, die Charakterisierung der Messbedingungen in exakt demselben Aufbau durchzuführen wie die Messung selbst.

Der Anregungsimpuls (grün in Abbildung 2.3) wird vom Spiegel M_5 weitergeführt und durch zwei dielektrische Spiegel M_6 in seiner Polarisation um $\approx 50^\circ$ gedreht. Danach wird der Anregungsimpuls auf 40..80 nJ abgeschwächt und von einem Hohlspiegelteleskop (H_1 und H_2) auf einen Durchmesser von $\approx 1,5$ mm gebracht.

³Mit "GVD" in Anführungszeichen wird der Koeffizient $k'' = \frac{d}{d\omega}(\frac{1}{v_g})$ bezeichnet, der das lineare Anwachsen des *Chirps* angibt, während mit GVD $\frac{d}{d\omega}v_g = \frac{k''}{(k')^2}$ gemeint ist.

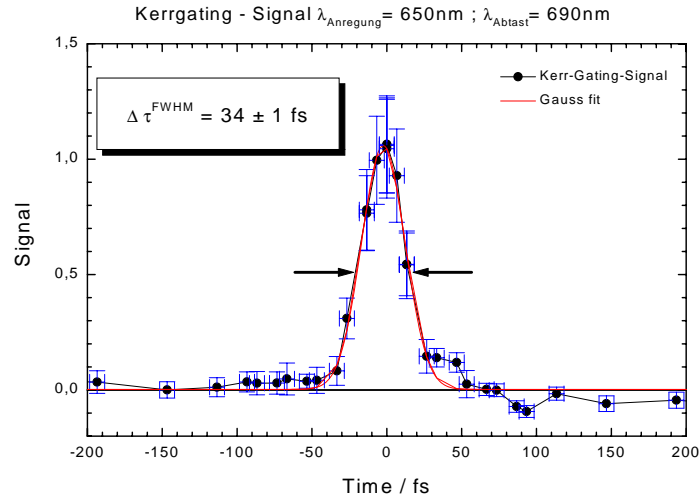


Abbildung 2.4: Hier ist das Ergebnis einer *Kerrgating*-Messung gezeigt. Die Halbwertsbreite des Messsignals beträgt 34 fs und belegt, dass die beteiligten Lichtimpulse beide kürzer als 50 fs sind (siehe Formel 2.14).

Der Anregungsimpuls durchläuft einen Zerhacker, der abwechselnd einen Strahl aufhält und den anderen durchlässt und wird dann von dem Hohlspiegel H_3 in die Probe fokussiert.

Die Wahl von Hohlspiegeln an Stelle von Linsen macht zwar die Justage der Strahlen schwieriger, dafür können aber kürzere Lichtimpulse in der Probe erreicht werden. Der Austausch der Linsen gegen die Hohlspiegel führte in meinem Aufbau zu einer Verkürzung der Lichtimpulsdauern von ≈ 65 fs auf ≈ 38 fs im Wellenlängenbereich um $\lambda = 680$ nm. In Abbildung 2.4 ist als Beispiel eine *Kerrgating*-Messung dargestellt.

Der Abtastimpuls (rot in Abbildung 2.3) durchläuft nach seiner Generierung im NOPA ebenfalls einen analog aufgebauten Prismenkompressor. Danach wird er in eine Verzögerungsstrecke eingekoppelt, ohne dass die Polarisation gedreht wird. Daraufhin wird der Abtastimpuls mit demselben Hohlspiegel H_3 ($f=100$ mm) in die Probe fokussiert wie der Anregungsimpuls. Der Durchmesser des Abtastimpulses beträgt etwa 5 mm bei einer Energie von 2..8 nJ, womit gewährleistet ist, dass der Abtastimpuls im Fokus kleiner ist als der Anregungsimpuls. Nachdem der Abtastimpuls die vom Anregungsimpuls angeregten Probemoleküle abgetastet hat, wird er in einen Monochromator eingekoppelt und ein 5 nm breiter Wellenlängenbereich des Abtastimpulses wird von der Photodiode detektiert. Das Ausgangssignal der Photodiode wird mit einem *Lock-In* aufgenommen, dessen Multipliziereinheit das Intensitätssignal zum einen mit einem 1 kHz Signal (2f)

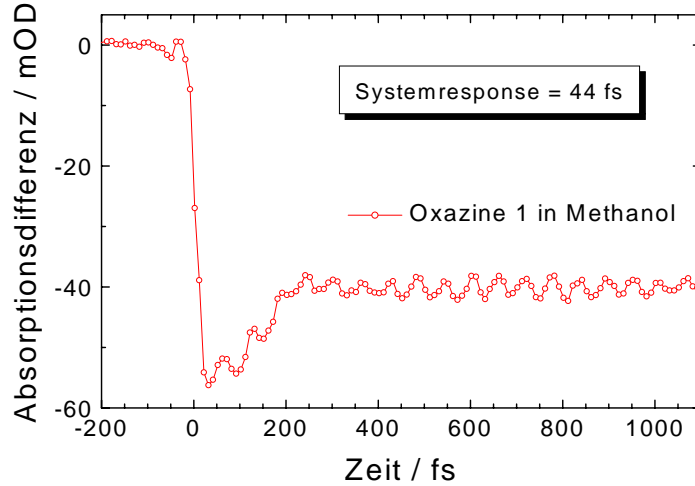


Abbildung 2.5: Testmessungen am Oxazine 1 in Methanol $\lambda_{anr.} = 650nm$. In diesem Wellenlängenbereich ist deutlich ein oszillatorischer Signalanteil mit einer Periode von ≈ 58 fs zu erkennen.

und zum anderen mit einem 500 Hz Signal (f) verknüpft. Die resultierenden 2f- und f-Signale enthalten dann den Mittelwert bzw. die Differenz der Abtastsignale bei erfolgter und nicht erfolgter Anregung:

$$I_{2f} \propto \frac{I_{angeregt} + I_{nichtangeregt}}{2} \quad ; \quad I_f \propto I_{angeregt} - I_{nichtangeregt} \quad (2.2)$$

Aus diesen beiden Signalen wird das Absorptionsdifferenzsignal berechnet und vom Windows-PC, der auch die Verzögerungsstrecke steuert, dargestellt. Bei guter Justage ermöglicht dieser Versuchsaufbau Messungen mit einem minimalen Rauschen von $\approx 180 \mu OD$ (zehn Sekunden Mittelung) und Systemresponsezeiten von 43 fs.

Die Kürze der Lichtimpulse ist sehr gut an dem Beispiel der Testmessung an Oxazine 1 in Methanol in Abbildung 2.5 zu erkennen [60]. Mit diesem Versuchsaufbau sind wir in der Lage oszillatorische Signale (z.B. kohärente Wellenpaketdynamik [60]) mit einer Periodendauer von bis zu 58 fs aufzulösen. Die Vorteile dieses Versuchsaufbaus gegenüber dem Weißlicht-*Pump* Weißlicht-*Probe* Aufbau sind deutlich. Die Zeitauflösung ist um den Faktor zehn besser und das Rauschen ist ebenfalls viel geringer, wodurch kleinere Signale detektiert werden können. Allerdings muss bei kürzeren Lichtimpulsen darauf geachtet werden, dass die Intensität nicht zu hoch wird, da ansonsten nichtlineare Effekte das Messsignal stark überlagern. Deshalb werden die Proben mit weniger Energie angeregt als in den Weißlicht-Weißlicht-Messungen, was zur Folge hat, dass die Absorptionsdifferenzsignale kleiner ausfallen. Zudem ist die Optimierung der Lichtimpulsdauern

zeitaufwendig und der Wechsel zu anderen Abtastwellenlängen kann schnell den Umbau des Prismenkompressors nach sich ziehen. In diesem Fall ist der Zeitaufwand erheblich, da sich durch Änderung des Kompressors die Lage und Länge des Abtaststrahlenganges verändert.

2.3.3 NOPA Anregungsimpuls und Weißlicht Abtastimpuls

Der Wechsel der Wellenlängenbereiche im NOPA-NOPA-Aufbau ist zeitlich aufwendig (siehe Abschnitt 2.3.2). Dennoch möchte man neben der zeitlichen Information auch möglichst genaue Kenntnis über das spektrale Verhalten der Absorptionsänderung haben, damit die Zuordnung und Berechnung von angeregten Zuständen und Photoprodukten möglich ist. Um den Wechsel zwischen den Abtastwellenlängen zu erleichtern, habe ich den Abtastimpuls aus dem NOPA gegen einen Superkontinuums-Lichtimpuls ausgetauscht, der nicht mehr nachjustiert werden muss, wenn die Abtastwellenlänge geändert wird. Das Superkontinuum wird mit $1.2 \mu\text{J}$ der Fundamentalen in einem 3 mm dicken Saphir-Plättchen erzeugt und möglichst stabil eingestellt. Der lineare *Chirp*, der durch die Materialdispersion auftritt, ist kleiner als in der Wasserküvette, so dass die Zeitauflösung pro Wellenlängenbereich besser ist. Die Abtastimpulsdauer ergibt sich bei einem integrierten Spektralbereich von $\approx 5 \text{ nm}$ und einem *Chirp* im Abtastimpuls von $\approx 20 \frac{\text{fs}}{\text{nm}}$ zu etwa 100 fs ⁴. Da der Anregungsimpuls mit dem NOPA erzeugt wird, beträgt die Halbwertsbreite (FWHM) etwa 45 fs und die *Systemresponse* ergibt sich zu 120 fs .

In Abbildung 2.6 ist der *Pump-Probe*-Aufbau (NOPA-Weißlicht) dargestellt. Der Unterschied zum NOPA-NOPA-Aufbau besteht darin, dass der NOPA zur Erzeugung des Abtastimpulses nicht genutzt wird und stattdessen ein Superkontinuum über den Spiegel M_1 in den Abtaststrahlengang eingekoppelt wird. Das Superkontinuum wird in einem Saphirplättchen erzeugt, welches so geschnitten ist, dass die Fundamentale parallel zur optischen Achse verläuft und keine Doppelbrechung auftritt. Ein Kantenfilter schneidet die Fundamentale und den Wellenlängenbereich $\lambda > 800 \text{ nm}$ ab. Der Abtastimpuls durchläuft danach eine Verzögerungsstrecke und wird zusammen mit dem Anregungsimpuls in der Probe zum Überlapp gebracht. Der Strahldurchmesser des Abtastimpulses beträgt vor dem Hohlspiegel $H_3 \approx 5.6 \text{ mm}$. Hinter der Probe selektiert der Monochromator einen 5 nm breiten Spektralbereich, der über einen *Lock-In* in den PC ausgelesen wird. Das Rauschen dieses Messaufbaus liegt bei $400 \mu \text{ OD}$ (für jeden Messpunkt wird dabei etwa 10 Sekunden lang gemittelt). Es wird zwar auf eine (sehr) gute Zeitauflösung zu Gunsten spektraler Information verzichtet, aber dafür kann die Probe schneller vermessen werden.

⁴Die Zeitnullpunktverschiebung durch den linearen *Chirp* bestimmt hier die Zeitauflösung.

2.3.4 Nicht kollinearer optischer Verstärker (NOPA)

Ultrakurze Lichtimpulse mit Halbwertsbreite (FWHM) $\Delta\tau < 50$ fs sind mit einem kollinearen OPA (optical parametric Amplifier) schwer erzeugbar, da im Kristall die Gruppengeschwindigkeiten v der drei beteiligten Lichtimpulse zu verschieden sind. Typischerweise gilt nämlich $v_{Pump} < v_{Signal} < v_{Idler}$ und da der *Signal*- als *Seed*- für den *Idler*strahl dient und umgekehrt, werden die neu generierten *Signal*-Photonen an der zeitlich ansteigenden Flanke des *Signals* erzeugt und die neuen *Idler*-Photonen an der abfallenden Flanke des *Idler*impulses. Das hat zur Folge, dass *Signal* und *Idler* hinter dem BBO längere Halbwertsbreiten aufweisen als 50 fs, wenn vernünftige Ausgangsenergien von einigen hundert nJ vorausgesetzt werden. Aus diesem Grund wird ein nicht kollinear OPA-Aufbau (NOPA) gewählt, dessen Ziel es ist eine sehr große Bandbreite durch breitbandige Phasenanpassung zu erzeugen, die Voraussetzung für extrem kurze Lichtimpulse ist. Breitbandige Phasenanpassung bedeutet, dass sich $\Delta\vec{k}$ bei Variation der *Signal*wellenlänge λ_s nicht ändert (2.3), also:

$$\Delta\vec{k}(\lambda_s) = \vec{k}_p - \vec{k}_s(\lambda_s) - \vec{k}_i(\lambda_s) = 0 \quad (2.3)$$

$$\Delta\vec{k}(\lambda_s) = \Delta\vec{k}_0 + \underbrace{\frac{\partial\Delta\vec{k}}{\partial\lambda_s}\Delta\lambda_s}_{\text{breitbandige Phasenanpassung}} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\Delta\vec{k}}{\partial\lambda_s^2}\Delta\lambda_s^2 + \dots \quad (2.4)$$

$$v_{g,s} = v_{g,i} \cos(\Omega(\lambda_s)) \quad (2.5)$$

$$\psi(\lambda_s) \approx \frac{\Omega(\lambda_s)}{1 + \frac{\lambda_i}{\lambda_s}} \quad (2.6)$$

$\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_i$: Wellenzahlvektoren von Pump-, *Signal* und *Idler*impuls

λ_s, λ_i : Wellenlänge vom Pump- und *Signal*impuls

$v_{g,s}, v_{g,i}$: Gruppengeschwindigkeiten von *Signal* und *Idler*

$\Omega(\lambda_s), \psi(\lambda_s)$: Winkel zwischen *Signal* und *Idler*, Winkel zw. Pump und *Signal* (*Seed*)

Entwickelt man $\Delta\vec{k}$ nach der *Signal*wellenlänge (2.4) und fordert, dass möglichst viele Terme verschwinden sollen, dann gibt der erste Term die übliche Phasenanpassung für eine Wellenlänge an und der zweite Term entspricht der Phasenanpassung für einen großen Wellenlängenbereich [61]. Fordert man ($\frac{\partial\Delta\vec{k}}{\partial\lambda_s} = 0$), dann ergibt sich, dass die Wellenzahlvektoren von *Signal* und *Idler* um den Winkel Ω abweichen müssen (2.5) und sich in unterschiedlicher Richtung ausbreiten. Unter diesem Winkel Ω ist die Projektion der Gruppengeschwindigkeit des *Idlers* auf den Wellenzahlvektor des *Signals* identisch mit der Gruppengeschwindigkeit

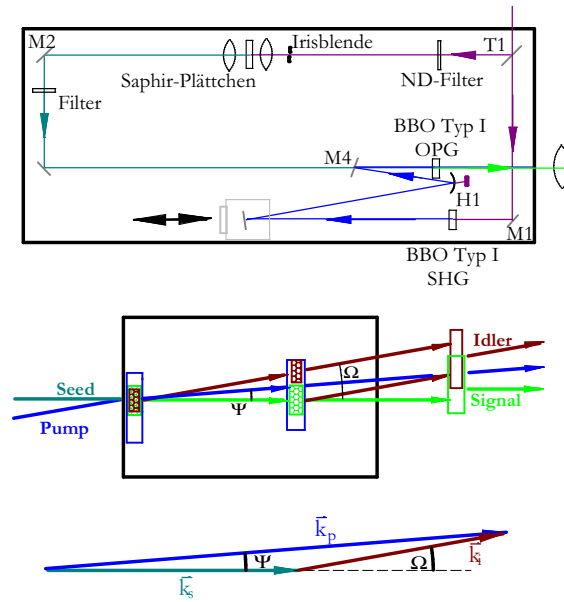


Abbildung 2.7: Die obere Grafik zeigt die optischen Komponenten und den Strahlverlauf des NOPA's. Darunter ist der nichtkollineare OPA-Prozess im BBO dargestellt und als Skizze sind die einzelnen Winkel der beteiligten Strahlen darunter nochmals aufgeführt.

des *Signals* selbst. Der Einstrahlwinkel ψ im BBO zwischen dem Pumpstrahl und dem *Seed*- bzw. *Signal*strahl ist durch die Formel (2.6) gegeben und variiert leicht zwischen 2° und 4° für Wellenlängen zwischen 480 und 750 nm. Unter diesen Bedingungen tritt im BBO glücklicherweise der Fall ein, dass der räumliche *walk-off*⁵ zwischen dem Pumpimpuls $\lambda = 387$ nm und dem *Signal* nahezu verschwindet und eine effektive Verstärkung über mehrere Millimeter im BBO möglich ist. Die mittlere und untere Grafik in Abbildung 2.7 zeigen schematisch die Anordnung des Pump- und *Seed*strahls und die daraus erzeugten *Signal*- und *Idler*impulse. Die untere Abbildung verdeutlicht noch einmal die Lage der Winkel ψ und Ω zur breitbandigen Phasenanpassung. Der blaue Pfeil in Abbildung 2.7 symbolisiert den Wellenzahlvektor des Pumpstrahls (\vec{k}_p), der grüne Pfeil den Wellenzahlvektor des *Signal*strahls (\vec{k}_s) und der braune den des *Idlers* (\vec{k}_i). Für die Vektoren gilt: $\vec{k}_s + \vec{k}_i = \vec{k}_p$ und sie erfüllen somit die übliche Phasenanpassung. In der mittleren Abbildung ist zusätzlich noch die Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten visualisiert. Der Pumpstrahl erzeugt während seines Verlaufs im BBO kontinuierlich *Signal*- und *Idler*photonen (grüne und braune Kästen in Abbildung 2.7), die sich in unterschiedlichen Richtungen im Kristall ausbreiten. Der Winkel Ω ist nun

⁵Da der Pumpimpuls den doppelbrechenden BBO-Kristall als außerordentlichen Strahl durchläuft, zeigt sein Poyntingvektor nicht in die Richtung seines Wellenvektors, weshalb die Energieflüsse zwischen Pumpimpuls und *Signal* und *Idler* auseinander laufen.

so eingestellt, dass die Photonen von *Signal* und *Idler*, die von derselben Stelle im Kristall erzeugt wurden, nun auch zur selben Zeit (nur räumlich versetzt) den Kristall verlassen. Da die parametrische Verstärkung im Kleinsignalbereich exponentiell wächst [55], dient nicht nur der eingestrahlte Superkontinuumstrahl als *Seed*, sondern auch jedes neu generierte Photon im *Idler* führt effektiv zur Erzeugung neuer *Signal*photonen und umgekehrt. Da der Pumpstrahl allerdings viel langsamer den Kristall passiert als die *Seed*wellenlängen zwischen 500..800 nm, überdeckt er einen breiten spektralen Bereich des *gechirpten Seed*strahls und kann somit eine große Bandbreite verstärken. Es gilt für kurze Kristalle: je länger der Kristall, desto größer die Bandbreite.

Für eine breitbandige und effiziente Verstärkung ist die Größe des Superkontinuum*chirps* entscheidend. Im roten Wellenlängenbereich um 740 nm tritt der Fall ein, dass die Gruppengeschwindigkeiten so groß sind, dass innerhalb des Kristalls die roten *Seed*photonen schon nach einem Millimeter den Pumpstrahl überholt haben und nicht mehr zur Verstärkung beitragen können. Das führt zu einem sehr breiten (≈ 130 nm) aber wenig verstärkten Spektrum. Um dies zu vermeiden, fügen wir zusätzliche Materialdispersion in den *Seed*strahl ein und erreichen wieder eine effizientere Verstärkung und ein schmaleres Spektrum (≈ 70 nm). Diese Lichtimpulse können dann auf etwa 40 fs komprimiert werden.

Der Pumpimpuls des OPA-Prozesses wird in einem Typ I BBO aus der Fundamentalen erzeugt. Dabei wird die Polarisation gedreht und der Pumpimpuls durchläuft den Kristall als außerordentlicher Strahl, während *Signal* und *Idler* als ordentliche Strahlen den Kristall durchlaufen. Die Zeitverzögerung des Pumpimpulses bestimmt welcher Wellenlängenanteil im *Seed* verstärkt wird. Die zeitliche Breite des Pumpimpulses ist in diesem Aufbau keine kritische Größe für die Erzeugung extrem kurzer Lichtimpulse, solange der *Chirp* des Superkontinuums daran angepasst wird. Je kürzer der Pumpimpuls ist, desto kleiner muss der *Chirp* des Superkontinuums sein, damit die Bandbreite, die mit dem Pumpimpuls überlappt, stets breit genug zur Erzeugung ultrakurzer Pulse ist. Bei unserem Aufbau beträgt die Halbwertsbreite des Pumpimpulses ≈ 130 fs und mit dem *Chirp* aus dem Saphirplättchen erhalten wir für $\lambda < 650$ nm in guter Näherung gaußförmige Spektren. Im Wellenlängenbereich $\lambda > 650$ nm sieht das Spektrum des erzeugten Lichtimpulses oft nicht mehr gaußförmig aus, ist stark verbreitert und kann Anteile der Fundamentalen enthalten. Da dies die Kompression der Lichtimpulse erschwert, werden die Anteile der Fundamentalen im *Seed*impuls z. B. mit einem Interferenzfilter spektral abgeschnitten. Dadurch war es möglich im Wellenlängenbereich um 690 nm Lichtimpulse zu erzeugen, die eine spektra-

le Halbwertsbreite von $\Delta\lambda = 44$ nm aufweisen. Eine anschließende Kompression im Prismenkompressor lieferte Lichtimpulse von $\Delta\tau^{FWHM} = 22$ fs bei einem Zeit-Bandbreite-Produkt von $\approx 0,55$. Es ist uns also gelungen ultrakurze Lichtimpulse im Bereich von 30 fs zu erzeugen, deren Stabilität hauptsächlich durch die Fundamente bestimmt wird. Dieser Aufbau ist hervorragend geeignet, um ultrakurze Lichtimpulse zu erzeugen und ist durch Umbauten auch in anderen Wellenlängenbereichen einsetzbar [61, 62, 63].

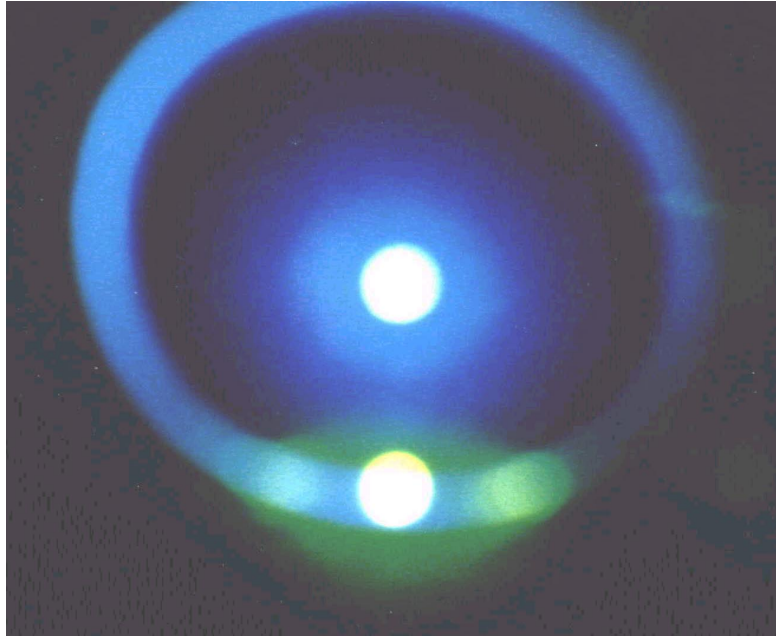


Abbildung 2.8: Das Foto zeigt den Pumpimpuls, die parametrische Verstärkung und den *Signal*strahl hinter dem BBO-Kristall. In der Mitte ist der weiße (stark überbelichtete) Pumpimpuls $\lambda = 387$ nm zu sehen, der die kreisrunde parametrische Verstärkung erzeugt. Der *Signal*strahl (grün-weiß überbelichtet), der im unteren Teil des Bildes zu sehen ist, wird durch die Richtung des *Seed*strahls vorgegeben.

Die Abbildung 2.8 zeigt ein Foto des parametrischen Prozesses im NOPA. Durch die nicht kollineare Anordnung sind der Pumpstrahl, *Signal* und *Idler* hinter dem BBO räumlich getrennt und können räumlich selektiert werden. Der blaue Pumpimpuls in Abbildung 2.8 (hier durch Überbelichtung weiß), der als großer runder Kreis in der Mitte zu sehen ist, erzeugt die *Signal*photonen auf einem Konus um den Pumpstrahl (blauer Kreis). Je nach Phasenangepassungswinkel des Kristalls wird der *Signal* mit unterschiedlichen Wellenlängen generiert. Der *Idler*, dessen Wellenlänge stets über 775 nm liegt (Energieerhaltung: $\frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i}$), ist hier nicht erkennbar. Der grüne Punkt in Abbildung 2.8 (durch Überbelichtung auch fast weiß) im unteren Kreissegment ist der verstärkte *Signal*impuls, der fast alle Photonen der parametrischen Verstärkung in sich vereinigt. Blockiert man

den *Seed* ab, nimmt die Intensität der parametrischen Verstärkung auf dem Kreis stark zu. Außerdem sind dann auf dem Kreis auch grüne Wellenlängenanteile zu sehen, die jetzt alle zum *Signalimpuls* beitragen. Der verstärkte *Signalimpuls* wird zur weiteren Verwendung ausgekoppelt und der Rest abgefangen.

2.4 VIS Anregungsimpuls - IR Abtastimpuls - Spektroskopie

2.4.1 Lichtimpuls-Erzeugung mit dem TOPAS

Die Funktionsweise des TOPAS (**T**ravelling wave **O**ptical **P**arametric **A**mplification of **S**uperfluorescence) von LIGHT CONVERSION [64] beruht auf dem Prinzip der optisch parametrischen Erzeugung (siehe 1.3.2.2). Dabei wird die Fundamentale als Pumpstrahl verwendet und in drei Teilstrahlen aufgeteilt. Jeder dieser drei Strahlen dient in unterschiedlichen Verstärkungsstufen zur Erzeugung von *Signal* und *Idler*. Der nichtlineare Kristall ist ein Typ II BBO und wird für alle drei Stufen in beinahe derselben Geometrie benutzt, was eine einheitliche Phasenanpassung garantiert.

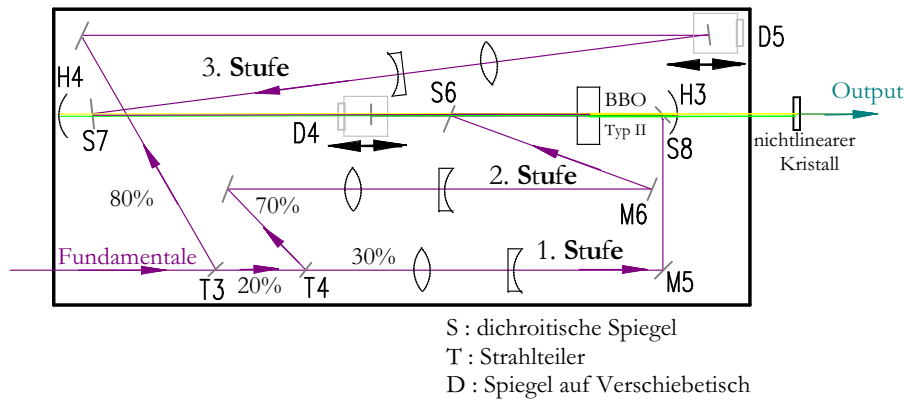


Abbildung 2.9: Aufbau und Strahlengang des TOPAS. Alle drei Verstärkungsstufen finden in demselben BBO-Kristall statt. Am TOPAS-Ausgang stehen *Signal*, *Idler* und die Fundamentale zur Erzeugung weiterer Lichtimpulse zur Verfügung.

Die Fundamentale wird in den TOPAS eingekoppelt und am Strahlteiler T_3 aufgeteilt. Etwa 80% werden für den Pumpstrahl der dritten Stufe reflektiert, während die restlichen 20% am Strahlteiler T_4 nochmals aufgeteilt werden. Von diesem Rest wird ein Anteil von 70% in den Pumpstrahl der zweiten Stufe reflektiert und die anderen 30% bleiben für die erste Stufe übrig. Der Durchmesser des Pumpstrahls in der ersten Stufe wird mit einem Teleskop auf etwas weniger als 1

mm gebracht. Dann wird der Pumpstrahl über die Spiegel M_5 und S_8 unter einem Winkel von 6° in den BBO geführt. Das Teleskop muß so eingestellt sein, dass die Intensität groß genug ist, eine breitbandige Superfluoreszenz (Parametrik aus dem Quantenrauschen, siehe [53], S.134ff) zu erzeugen. Diese wird als *Seed*strahl in der zweiten Verstärkungsstufe verwendet.

Die Superfluoreszenz fällt auf den dichroitischen Spiegel S_6 , der die Fundamentale reflektiert und den Rest passieren lässt. Der transmittierte Teil wird vom Spiegel D_4 in sich selbst zurück reflektiert und gelangt erneut in den BBO-Kristall um zum zweiten Mal verstärkt zu werden. Der Pumpstrahl der zweiten Stufe muss räumlich und zeitlich mit der zurück reflektierten Superfluoreszenz aus der ersten Stufe im BBO überlappen. Die Intensität des Pumpstrahls wird mit einem Teleskop so eingestellt, dass die Erzeugung der Superfluoreszenz durch den Pumpstrahl der zweiten Stufe im BBO gerade beginnt. Den räumlichen Überlapp erhält man, in dem man den Überlapp hinter den beiden Teleskopen der ersten und zweiten Stufe einstellt. Dorthin gelangen nämlich jeweils der durchgehende Strahl durch das Teleskop und der über den Spiegel S_6 oder S_8 zurück reflektierte Strahl aus der anderen Verstärkungsstufe. Ist der räumliche Überlapp gefunden, variiert man mit D_4 so lange die Länge des Strahlenganges der Superfluoreszenz, bis ein parametrisches Signal aus der zweiten Verstärkungsstufe zu sehen ist. Bei der Einstellung der zeitlichen Verzögerung sollte möglichst immer das parametrische Signal ausgewählt werden, welches bei dem längsten Strahlengang zu sehen ist, um eine Verstärkung von Reflexionen zu vermeiden.

Die nun schon stärkere Parametrik aus *Signal* und *Idler* passiert den dichroitischen Spiegel S_8 , der die Fundamentale reflektiert und wird danach vom Hohlspiegel H_3 über den BBO hinweg auf die Spiegel S_7 und H_4 geworfen. Der Spiegel S_7 ist ein dichroitischer Spiegel der *Signal* und *Idler* passieren lässt und die Fundamentale reflektiert. *Signal* und *Idler* fallen auf den Hohlspiegel H_4 , der beide in den BBO zurück wirft und deren Strahldivergenz korrigiert. Der Pumpstrahl der dritten Stufe wird so eingestellt, dass der kollineare Strahl im BBO keine Superfluoreszenz erzeugt. Der zeitliche Überlapp des Pumpstrahls mit dem *Signal* oder *Idler* wird mit dem verschiebbaren Spiegel D_5 eingestellt. Der räumliche Überlapp wird dadurch erreicht, dass beide Strahlen vor dem Spiegel S_7 und hinter dem BBO zur Deckung gebracht werden.

Die erste Verstärkungsstufe erzeugt die *Seed*photonen, die zweite soll den Lichtimpuls formen und die dritte Stufe dient als eigentliche Verstärkungsstufe und sorgt für eine Gesamtenergiekonversion von $\approx 10\%$. Der Ausgang des TOPAS enthält die drei Lichtimpulse *Signal*, *Idler* und die Fundamentale. Mit einem wei-

teren nichtlinearen Kristall können aus diesen nun mittels SFG und DFG neue Lichtimpulse erzeugt werden, deren Wellenlängen im sichtbaren oder (mittleren) infraroten Spektralbereich liegen. Während die Halbwertsbreiten von *Signal* und *Idler* durch den OPA-Prozess etwas kürzer sind als die eingekoppelte Fundamentale, ist die ausgekoppelte Fundamentale verlängert. In unserem Aufbau wird der TOPAS mit ≈ 170 fs gepumpt, weshalb Effekte, die durch Materialdispersion auftreten, vernachlässigt werden können.

Die Stabilität der TOPAS-Signale liefert im sichtbaren Bereich etwa 5% Puls-zu-Puls Schwankungen bei 580 nm und im mittleren infraroten Wellenlängenbereich um $8,4 \mu\text{m}$ mehr als 15% Puls-zu-Puls Schwankungen. Ursachen hierfür liegen zum einen in der Erzeugung des *Seedstrahls*, der im TOPAS deutlich instabiler ist als in der Superkontinuumserzeugung. Zum anderen ist die Differenzfrequenzerzeugung mit dem TOPAS-Aufbau problematisch, da *Signal* und *Idler* aufgrund von unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten leicht zeitverzögert im DFG-Kristall eintreffen und der zusätzliche Kristall, der die Gruppengeschwindigkeitsdifferenzen ausgleichen soll, keine Möglichkeit bietet, den zeitlichen Überlapp zu optimieren.

2.4.2 TOPAS und OPA zur IR-Erzeugung

Die Erzeugung von IR-Lichtimpulsen mit dem TOPAS liefert Infrarotimpulse im mittleren Infrarotbereich von $4..12\ \mu\text{m}$. In Abbildung 2.10 ist das Spektrum eines solchen Lichtimpulses gezeigt, dessen Mittenfrequenz bei $\bar{\nu} = 1181\ \text{cm}^{-1}$ liegt und der eine spektrale Breite von $\Delta\bar{\nu} = 103 \pm 9\ \text{cm}^{-1}$ aufweist.

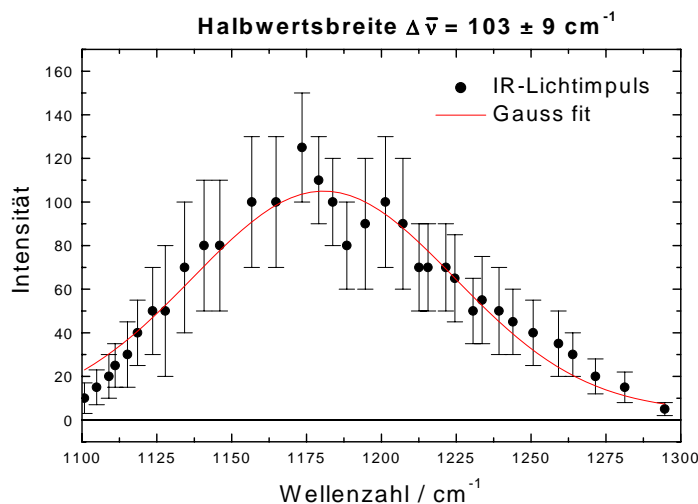


Abbildung 2.10: Hier ist das Spektrum eines IR-Lichtimpulses zu sehen. Der spektrale Schwerpunkt liegt bei $\approx 1181\ \text{cm}^{-1}$ oder $8,47\ \mu\text{m}$. Die durchgezogene Linie stellt den Fit mit einer Gaußkurve dar.

Die spektrale Breite entspricht, bei der Annahme von Bandbreitenbegrenzung, einer zeitlichen Breite von $\Delta\tau = 150\ \text{fs}$, was etwa fünf Zyklen des elektrischen Feldes entsprechen würde. Mit dieser Lichtimpulsbreite ist die Kohärenzgrenze der IR-Schwingungsspektroskopie bei den von uns untersuchten Molekülen erreicht, da die Dephasierungszeit (T_2) von Molekülschwingungen typischerweise im Bereich kleiner 1 ps liegt. Die Stabilität der IR-Lichtimpulse ist aber mit mehr als 15% Puls-zu-Puls Schwankung zu schlecht, als dass damit transiente Absorptionsänderungen aufgelöst werden könnten, deren Gesamtsignal gerade einige mOD groß ist.

Aus diesem Grund haben wir einen Versuchsaufbau für die IR-Erzeugung gewählt [65], der die Vorteile des TOPAS beinhaltet, aber dessen Nachteile nicht aufweist:

- Der *Seedstrahl* wird aus einem stabilen Superkontinuum, welches in einem Saphirplättchen generiert wird, gewonnen.

stufe. Der Pumpstrahl der zweiten Stufe trägt etwa 85% der Intensität der ursprünglichen Fundamentalen und wird durch ein Teleskop auf einen Strahldurchmesser gebracht, der etwa dem Strahldurchmesser des *Seed*strahls entspricht. Der zeitliche Überlapp von *Seed* und Pumpstrahl wird durch Verschieben des Retroreflektors D_4 und der räumliche Überlapp wird mit den Spiegeln M_3 und S_2 eingestellt. Die aus dieser zweiten Verstärkungsstufe generierten *Signal*- und *Idler*strahlen passieren den dichroitischen Spiegel S_1 und werden vom Spiegel M_9 ausgekoppelt. Der Hohlspiegel H_2 fokussiert *Signal* und *Idler* mit einer Brennweite von ≈ 80 cm in den DFG-Kristall ($AgGaS_2$). Auf dem Weg dorthin werden *Signal* und *Idler* mit dem dichroitischen Spiegel S_5 getrennt und während der *Idler* über den Spiegel M_4 in den Kristall geschickt wird, durchläuft der *Signal* vorher noch die Verzögerungsstrecke D_3 . Dadurch ist eine Optimierung des räumlichen und zeitlichen Überlapps im $AgGaS_2$ -Kristall möglich und die erzeugten Infrarotlichtimpulse weisen Puls-zu-Puls Schwankungen von nur wenigen Prozent auf.

2.4.3 TOPAS VIS Anregungsimpuls und OPA IR Abtastimpuls

Der Versuchsaufbau zur IR-Absorptionsdifferenzspektroskopie ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Der Anregungsimpuls wird mit einem TOPAS erzeugt und über eine Verzögerungsstrecke in die Probe fokussiert. Der Abtastimpuls wird mit dem IR-OPA im $AgGaS_2$ -Kristall generiert, mit dem Hohlspiegelteleskop H_5 und H_6 kollimiert und auf ≈ 5 mm Strahldurchmesser gebracht. Danach wird der IR-Lichtimpuls mit dem Strahlteiler T_5 in zwei Teilstrahlen, den Abtastimpuls und den Referenzimpuls, aufgeteilt. Der Infrarotstrahlengang ist wesentlich komplexer und hier sehr vereinfacht dargestellt, da der gesamte Strahlengang nur das wesentliche Prinzip skizzieren soll. Das liegt darin begründet, dass viele Justierhilfen und Testmesspunkte aufgebaut werden müssen, da die mittleren Infrarotstrahlen nur mit einem MCT-Detektor⁶ nachgewiesen werden können. Wir tasten die Probe mit dem Abtastimpuls und Referenzimpuls ab, damit eine Einzelschußnormierung für jeden Abtastimpuls durchgeführt werden kann (näheres dazu in Abschnitt 2.5.3). Der Referenzimpuls hat einen kürzeren Strahlengang als der Abtastimpuls und passiert die Probe bevor der Anregungsimpuls sie anregt, während der Abtastimpuls sie nach der Anregung passiert. Abtastimpuls und Referenzimpuls werden mit einem Off-Axis Parabolspiegel in die Probe fokussiert und danach mit einem weiteren Off-Axis Parabolspiegel wieder getrennt und mit einem Höhenversatz von etwa 5 mm in den Polychromator eingekoppelt. Der Polychromator zerlegt die Infrarotlichtimpulse in ihre spektralen Anteile und bildet die beiden Strahlen auf verschiedene MCT-Diodenarrays (A und B) ab. Die Diodenarrays bestehen aus jeweils zehn Elementen. Jedes Element ist einen Millimeter breit und zwischen zwei Elementen liegt ein Abstand von $200 \mu\text{m}$. Damit ist eine spektrale Auflösung von $4..7 \text{ cm}^{-1}$ je nach Wellenlängenbereich möglich. Das reicht für die Detektion von IR-Banden aus, da die Bandbreiten in Lösung mehr als 7 cm^{-1} betragen. Der gesamte Versuchsaufbau wird ab der Infrarotlichterzeugung mit Luft gespült, die keinen Wasserdampf mehr enthält und deren CO_2 -Anteil herab gesenkt wurde (blau gepunktete Linie in Abbildung 2.12). Die getrocknete Luft wird in einem Adsorptionstrockner erzeugt und ist eine Voraussetzung für Messungen im mittleren Infrarotbereich, da Wasserdampf im Bereich von $\bar{\nu} = 1300..1900 \text{ cm}^{-1}$ stark absorbiert.

⁶Der Mercury-Cadmium-Tellur-Detektor besitzt eine Bandlücke, die so klein ist, dass die Energie des Infrarotlicht ausreicht, sie zu überwinden. Der Detektor wird deshalb mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

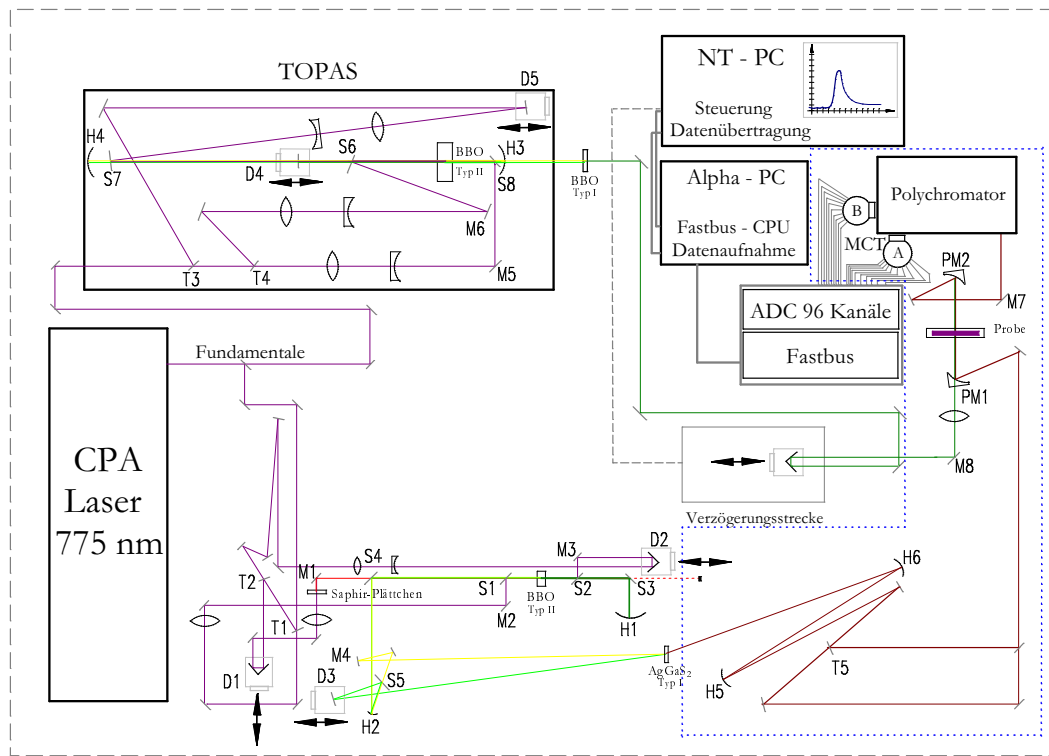


Abbildung 2.12: Der gesamte Versuchsaufbau zur VIS-Pump-IR-Probe Absorptionsspektroskopie ist hier skizziert. Den Anregungsimpuls liefert der TOPAS, während die IR-Abtastimpulse mit dem IR-OPA erzeugt werden. Der Abtastimpuls und der Referenzimpuls werden in einem Polychromator spektral zerlegt und mit jeweils einem Diodenarray detektiert.

Die von den MCT-Detektoren aufgenommenen Signale werden dann von einer ADC-Karte ausgelesen und über eine PCI-VME-Bridge von dem Alpha-PC ausgelesen und abgespeichert. Der NT-PC, der die Verzögerungsstrecke ansteuert, erhält die ausgelesenen Daten vom Alpha-PC und stellt sie zur direkten Kontrolle dar. Der detaillierte Ablauf der Detektion ist im Abschnitt 2.5.3 erläutert.

2.5 Signaldetektion und Signalverarbeitung

2.5.1 Einkanaldetektion

Die Einkanaldetektion wurde von Reiner Dziewior in seiner Doktorarbeit aufgebaut [58]. Sie ermöglicht die Aufnahme eines Absorptionsdifferenzsignals aus einem Abtastsignal, welches abwechselnd Information von angeregtem und nicht angeregtem Probevolumen trägt. Mit einem phasensensitiven Verstärker (*Lock-In*) wird das Abtastsignal $U_S(t)$ mit einem Referenzsignal $U_R(t)$ verknüpft und aus der Verknüpfung $U_S(t) \otimes U_R(t)$ trennt ein Tiefpass die oszillatorischen Terme ab (siehe Abschnitt A.2.3). Als Ergebnis gibt der *Lock-In* ein Signal aus, welches proportional zur Amplitude von $U_S(t)$ ist.

Die Amplitude $U_S(t)$ ist proportional zum Mittelwert (2f-Signal siehe Formel 2.2) des angeregten und nicht angeregten Abtastsignals, wenn als Referenzsignal die Wiederholrate von 1000 Hz verwendet wird. Sie ist proportional zur Differenz beider Abtastsignale, wenn die halbe Wiederholrate benutzt wird (f-Signal in 2.2). Da der *Lock-In* beide Signale ausgibt, können diese mit einer A/D-Wandlertkarte eingelesen und digitalisiert werden. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass der *Lock-In*, bei der von uns gewählten Dämpfungskonstante, eine Einschwingzeit von etwa einer Sekunde benötigt, bis das Ausgangssignal stabil vorliegt.

Das Programm, welches die A/D-Karte ausliest, die Daten darstellt und abspeichert und den Messablauf mitsamt der Ansteuerung der Verzögerungsstrecke steuert, ist ausführlich in der Doktorarbeit von R. Dziewior [58] beschrieben.

Ein Vorteil dieser Einkanaldetektion mit einem *Lock-In*-Verstärker ist der, dass Störungen aus der Umgebung (z.B. Streulicht), die nicht die Frequenz des Referenzsignals aufweisen, effizient unterdrückt werden. Nachteilig ist aber, dass eine simultane Detektion mehrerer Wellenlängen kaum möglich ist. Außerdem gehen bei der Mittelung des *Lock-In*'s Informationen über die einzelnen Lichtimpulse verloren, wodurch eine Gewichtung von "Ausreißern" und eine Einzelschussnormierung schwer möglich ist.

2.5.2 Einzelschußnormierung

Da für die IR-Absorptionsdifferenzmessungen das Signal-Rausch-Verhältnis sehr gut sein muss, um die kleinen Absorptionsdifferenzsignale aufzulösen, sind weitere

Anstrengungen nötig um das Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber dem der *Lock-In*-Detektion zu verbessern. Rauschquellen ergeben sich durch:

- Intensitätsschwankungen im Abtastimpuls
- Intensitätsschwankungen im Anregungsimpuls
- Störeinflüsse durch Hintergrund- und Streulicht (wenn keine *Lock-In*-Detektion benutzt wird)

Die Intensitätsschwankungen des Abtastimpulses korrigieren wir durch Normierung der Abtastimpulse auf ihre Intensität. Die Idee besteht darin, den ursprünglichen Abtastimpuls mit einem Strahlteiler in zwei Lichtimpulse aufzuteilen. Der eine ist der neue Abtastimpuls mit der Intensität I_{0S} (vor der Probe) und der andere ist der Referenzimpuls mit der Intensität I_{0R} . Da sich beide Intensitäten durch ein festes Verhältnis $I_{0S} = \alpha I_{0R}$ zueinander beschreiben lassen, kann die Intensität des Abtastimpulses stets auf den Wert α normiert werden. Tasten beide Lichtimpulse nicht angeregtes Probevolumen ab ($t < 0$), so gilt:

$$\begin{aligned} I_S &= I_{0S} 10^{-\epsilon c d} \\ I_R &= I_{0R} 10^{-\epsilon c d} \end{aligned} \Rightarrow \Delta A = -\log \alpha \equiv \kappa \quad (2.7)$$

Der Extinktionskoeffizient ϵ , die Konzentration c und die Probendicke d bestimmen die Absorption.

Da beide Lichtimpulse dasselbe Probevolumen abtasten, ist die Konzentration und die Schichtdicke identisch und somit ist die Absorptionsdifferenz konstant gleich κ .

Tastet der Abtastimpuls angeregtes Probevolumen ab ($t \geq 0$), ergibt sich:

$$\begin{aligned} I_S &= I_{0S} 10^{-(\epsilon(\lambda)(c - c_A(\Delta t))d + \sum_i \epsilon_i(\lambda) c_i(\Delta t) d)} \\ I_R &= I_{0R} 10^{-\epsilon(\lambda) c d} \end{aligned} \quad \text{mit } \sum_i c_i(\Delta t) = c_A(\Delta t)$$

$$\Rightarrow \Delta A(\lambda, \Delta t) = \kappa + \sum_i (\epsilon_i(\lambda) - \epsilon(\lambda)) c_i(\Delta t) d \quad (2.8)$$

Die Konzentration der angeregten Moleküle wird mit c_A bezeichnet, ϵ_i sind die Extinktionskoeffizienten und c_i die Konzentrationen der Moleküle in den verschiedenen Zuständen.

Die Intensitätsschwankungen des Anregungsimpulses können ebenfalls durch Normierung des Absorptionsdifferenzsignals auf die Anregungsimpulsintensität⁷ kor-

⁷Der Bereich der Anregungsimpulsintensität ist in allen Messungen so gewählt, dass sich das Absorptionsdifferenzsignal proportional dazu verhält.

rigiert werden, wenn die Probe homogen ist:

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = \frac{\kappa + \sum_i (\epsilon_i(\lambda) - \epsilon(\lambda)) c_i(\Delta t) d}{I_{\text{Anregung}}} \quad (2.9)$$

Die Störeinflüsse durch Hintergrund- und Streulicht kann man in Komponenten aufteilen, die

- einen zeitunabhängigen Beitrag liefern,
- mit einer Frequenz von 1000 Hz auftreten,
- mit anderen Frequenzen oder unregelmäßig vorkommen.

Die beiden ersten Komponenten tragen nur zu κ bei, solange sie nicht von der Position der Verzögerungsstrecke abhängen und sind somit leicht zu korrigieren. Die letztgenannten Komponenten können nur durch Mittelung über viele Schüsse reduziert werden.

Mit der Einzelschußnormierung ist es also im Gegensatz zur *Lock-In*-Detektion möglich die beiden Rauschquellen, die durch die Intensitätsschwankungen von Abtastimpuls und Anregungsimpuls entstehen, zu minimieren.

2.5.3 Vielkanaldetektion

Die Vielkanaldetektion teilt sich in einen inneren und einen äußeren Teil auf. Der innere Teil besteht aus einem Datenaufnahmesystem, welches die einzelnen Datenpunkte repetitiv aus den Detektoren ausliest und an einen PC zur Auswertung übergibt. Dieser PC ist ein Alpha-PC und das Programm, welches die Daten aufnimmt, heißt *adc*. Der äußere Teil steuert den Messablauf und wird von einem NT-PC mit dem Programm *DC* realisiert.

Bei der Einkanaldetektion kann simultan nur eine Wellenlänge oder ein Wellenlängenbereich abgetastet werden. Dies führt dazu, dass man entweder sehr viele aufeinander folgende Messungen durchführen muss, um einen breiten Spektralbereich zu erkunden, oder dazu, dass man über einen breiten Spektralbereich mittelt, wodurch spektrale Informationen verloren gehen. Aus diesem Grund bietet sich die Vielkanaldetektion an, wenn die Bandbreite des Abtastimpulses groß genug ist, einen größeren Wellenlängenbereich zu überdecken. Dies ist sowohl bei dem NOPA-Weißlicht-Aufbau als auch bei dem IR-Messaufbau der Fall.

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Detektoranordnungen, mit denen Vielkanaldetektion betrieben werden kann. Eine benutzt ein CCD-Array und bietet die Möglichkeit einer sehr hohen spektralen Auflösung, hat dabei aber den Nachteil, dass die CCD-Arrays über ein Schieberegister ausgelesen werden, was oft mehrere ms dauert. Die andere Detektoranordnung besteht aus einem Array von unabhängigen Photodioden, die alle simultan ausgelesen werden können und damit Auslesezeiten unter $500 \mu s$ erlauben. Photodiodenarrays werden aber sehr selten mit einer hohen Detektorzahl hergestellt, so dass die spektrale Auflösung hinter der des CCD-Arrays zurückbleibt. Für den mittleren Infrarotbereich sind zur Zeit nur Photodiodenarrays kommerziell erhältlich, so dass wir eine Vielkanaldetektion für Photodiodenarrays entwickelt haben.

2.5.3.1 Konzept der Datenaufnahme

Unsere Anforderungen an die Vielkanaldetektion sind folgende:

- Das Auslesen von mehr als zwanzig Kanälen soll in weniger als einer ms abgeschlossen sein.
- Die Länge des Zeitbereiches (*Gate*) und der Zeitpunkt, in dem das anliegende Detektorsignal aufgenommen und umgewandelt wird, soll von außen über eine *Triggersignal* einstellbar sein.

- Die digitale Auflösung soll pro Lichtimpuls mindestens 12 bit betragen.
- Die Empfindlichkeit des A/D-Wandlers soll möglichst gut sein, da die Ausgangssignale der MCT-Detektoren klein sind.
- Alle Daten sollen gespeichert werden, damit in einer statistischen Analyse auf jeden einzelnen Lichtimpuls zurückgegriffen werden kann.
- Die Mittelwerte mit Standardabweichungen des Absorptionsdifferenzsignals sollen während der Messung auf dem Bildschirm dargestellt werden.

Da zu Beginn der Entwicklung noch keine A/D-Wandlerkarten zu erhalten waren, die mehr als zwanzig Kanäle gleichzeitig bei einer Auflösung von 12 bit digitalisieren konnten, haben wir uns für die FASTBUS ADC-Karte 1885F entschieden, die folgende Spezifikationen aufweist:

- Es können 96 Kanäle über sechs 12 bit A/D-Wandler ausgelesen werden.
- Die Umwandlungszeit beträgt $265 \mu s$ für alle Kanäle.
- Die Empfindlichkeit liegt bei $50 \frac{fC}{Count}$.
- Es wird eine dynamische Auflösung von 15 bit erreicht, in dem das Signal je nach Größe mit $50 \frac{fC}{Count}$ (Signale unter 175 pC) oder mit $400 \frac{fC}{Count}$ (Signale ab 175 pC) Auflösungen umgewandelt wird.
- Das Zeitfenster (*Gate*), in dem das anliegende Signal integriert wird, kann von außen zwischen 50 ns und $2 \mu s$ variiert werden.
- Die Auslesegeschwindigkeit reicht bis zu $10 \frac{Megawords}{sec}$.

Die Spezifikationen erfüllen somit unsere Anforderungen an den A/D-Wandler. Um die FASTBUS-ADC-Karte auszulesen, wird sie in einem FASTBUS-Crate (Standard-Gehäuse mit Netzteil und Kühlern) über ein FASTBUS *Interface* (STR340/**SFI**) betrieben. Die CPU im *Interface* (SFI) haben wir durch eine VME-PCI-Bridge ersetzt, die es erlaubt, die CPU eines PC's (Alpha-PC) als CPU des *Interfaces* zu benutzen. Dadurch befindet sich die CPU virtuell auf dem *Interface* und kontrolliert dort den Prozessablauf, aber der Arbeitsspeicher und die Ressourcen des PC's können weiterhin genutzt werden. Die Steuerung der Datenaufnahme wird somit von einem PC durchgeführt. Für einen einzelnen Messpunkt im Absorptionsdifferenzsignal werden ≈ 2000 einzelne Lichtimpulse gemessen und gemittelt. Die Aufnahme eines Messpunktes läuft wie in Abbildung 2.13 skizziert folgendermaßen ab:

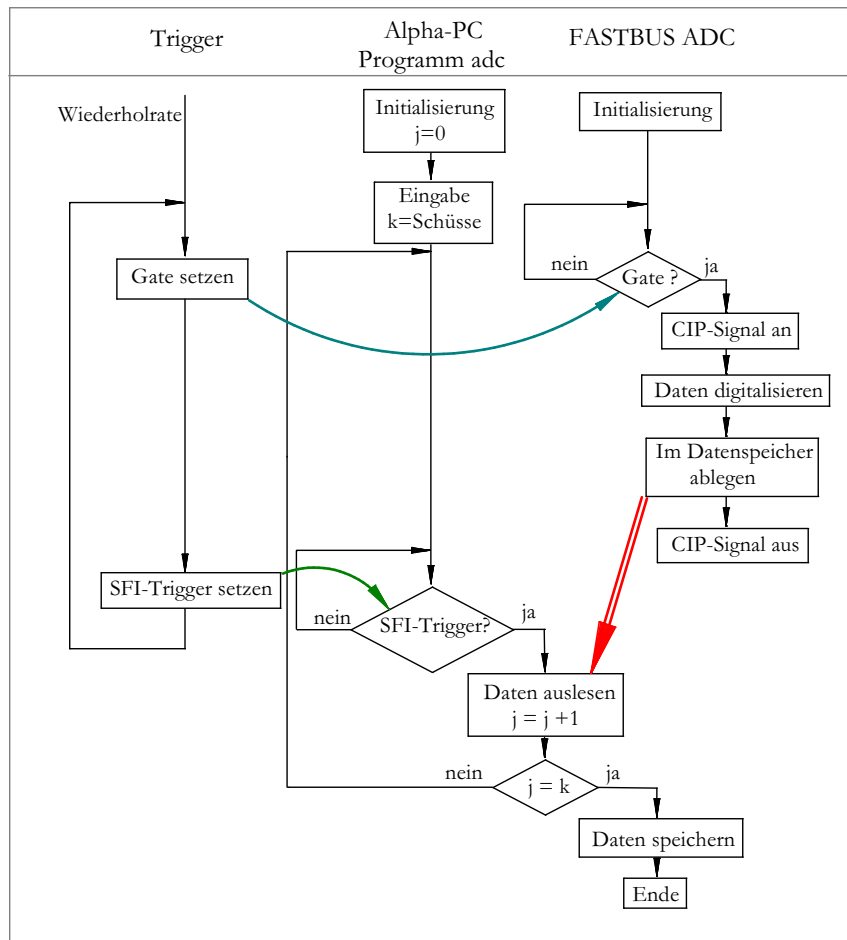


Abbildung 2.13: Der Messablauf eines Messpunktes im Absorptionsdifferenzsignal ist hier dargestellt. Der Messpunkt ergibt sich aus Mittelung über k Lichtimpulse (Schüsse). Das Programm adc liest die Daten aus dem FASTBUS-ADC aus und speichert sie ab. Die Synchronisierung erfolgt extern über den *Gate* und den *SFI-Trigger*.

1. Das Programm `adc` auf dem Alpha-PC initialisiert das gesamte FASTBUS-System. Danach startet die Programmschleife, die zuerst auf die Eingabe von Daten wartet, die die Messung spezifizieren, z.B. Anzahl der einzelnen Lichtimpulse (Schüsse), Name der Datei unter dem die Daten abgespeichert werden, etc.
2. Dann wartet das Programm auf ein Signal im SFI-*Trigger*kanal.
3. Der Pulsgenerator 1 erzeugt, von der Wiederholrate des CPA - Lasersystems *getriggert*, das *Gatesignal*. Solange das *Gatesignal* am ADC anliegt, werden die Detektorsignale von allen 96 Kanälen integriert. Danach wird ein Signal am *Interface* ausgegeben (**C**onversion **I**n **P**rogress), das anzeigt, dass die Daten vom ADC umgewandelt werden. Die 96 Kanäle werden in sechs Blöcke aufgeteilt und sechzehn Kanäle werden nacheinander von einem A/D-Wandler digital ausgelesen. Das Ergebnis der Umwandlung wird in einem *Word* gespeichert, von dem die letzten 12 bit den Messwert beinhalten und das 13. bit angibt für welchen Auflösungsbereich dieser Wert gilt. Nach spätestens $265 \mu\text{s}$ sind alle 96 Kanäle ausgelesen, das CIP-Signal wird auf Null gesetzt und die Daten liegen im ADC-Datenspeicher bereit.
4. Nun wird vom Pulsgenerator 2, der ebenfalls von der Wiederholrate des CPA - Lasersystems *getriggert* wird, ein SFI-*Triggersignal* erzeugt, welches dem SFI-*Interface* mitteilt, dass die Daten abholbereit sind. Das Programm, welches die gesamte Zeit den SFI-*Trigger*kanal testet, erkennt das *Triggersignal* und speichert die 96 Kanäle ab.
5. Der Ablauf von Punkt 2 bis Punkt 4 wiederholt sich, bis die Gesamtanzahl der Lichtimpulse erreicht ist ($k=j$).
6. Das Programm `adc` speichert die Daten auf der Festplatte und gibt Mittelwerte und Standardabweichung auf dem Bildschirm aus.

Eine Messung besteht allerdings aus vielen Messpunkten, die zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen Anregungsimpuls und Abtastimpuls durchgeführt werden. Das bedeutet, dass zwischen zwei Messpunkten die Verzögerungsstrecke bewegt werden muss. Da der Treiber für das FASTBUS-System nur unter Digital Unix 3.2d betrieben werden kann und für die Verzögerungsstrecke kein Treiber für diese Digital Unix Version erhältlich war, steuert ein Alpha-PC die Aufnahme der einzelnen Messpunkte und ein NT-PC die gesamte Messung.

Das Messprogramm auf dem NT-PC heißt DC und kommuniziert mit dem Alpha-PC über die serielle Schnittstelle. Der Datentransfer zwischen den beiden Rechnern läuft wie folgt ab: Das Programm DC gibt über die serielle Schnittstelle einen Anforderungsstring aus, der alle Parameter enthält, die der Alpha-PC zur Messung benötigt. Auf dem Alpha-PC werden alle Ein- und Ausgänge auf die serielle Schnittstelle umgeleitet, so dass der Anforderungsstring als Tastatureingabe ankommt. Das Programm adc liest nun die Datenkanäle (wie oben beschrieben) aus und gibt die Mittelwerte und Standardabweichungen auf den Bildschirm aus. Die Ausgabe wird auf die serielle Schnittstelle umgeleitet, und kommt als Ergebnisstring an der seriellen Schnittstelle des NT-PC's an. Diese Verknüpfung beider PC's weist den Vorteil auf, dass wenn der Alpha-PC abstürzt, weil die Initialisierung des FASTBUS fehlschlug oder weil ein unerlaubter Speicherzugriff stattfand, der NT-PC davon unbeeinflusst bleibt und die Messung entweder abgebrochen und gespeichert oder nach einem Neustart des Alpha-PC's fortgeführt werden kann. Dadurch ist das Risiko eines Datenverlustes verringert. Der Ablauf einer gesamten Messung ist in Abbildung 2.14 dargestellt und die Bedeutung der verschiedenen Symbole ist folgendermaßen:

- In Rechtecke eingefasster Text bezeichnet einen Prozess oder eine Funktion die ausgeführt wird.
- In Rauten sind Verzweigungen dargestellt, an denen sich entscheidet welchen Weg der weitere Programmablauf nimmt.
- In Ellipsen sind Funktionen aufgeführt, die den Programmablauf des anderen PC's beeinflussen.
- Umgekehrte Dreiecke (mit Spitze nach unten) zeigen ereignisgesteuerte Funktionen an, die nur ausgeführt werden, wenn das entsprechende Ereignis eintritt.
- Ereignisse, die gleichzeitig auftreten können, sind in Abbildung 2.14 in einem blauen umgekehrten Trapez zusammengefasst.
- Funktionen in Dreiecken mit der Spitze nach oben erwarten eine Interaktion des Benutzers.

Zu Beginn des Programmes DC (für *Data Collect*) müssen die Einstellungen für die Messung spezifiziert werden. Dazu gehören:

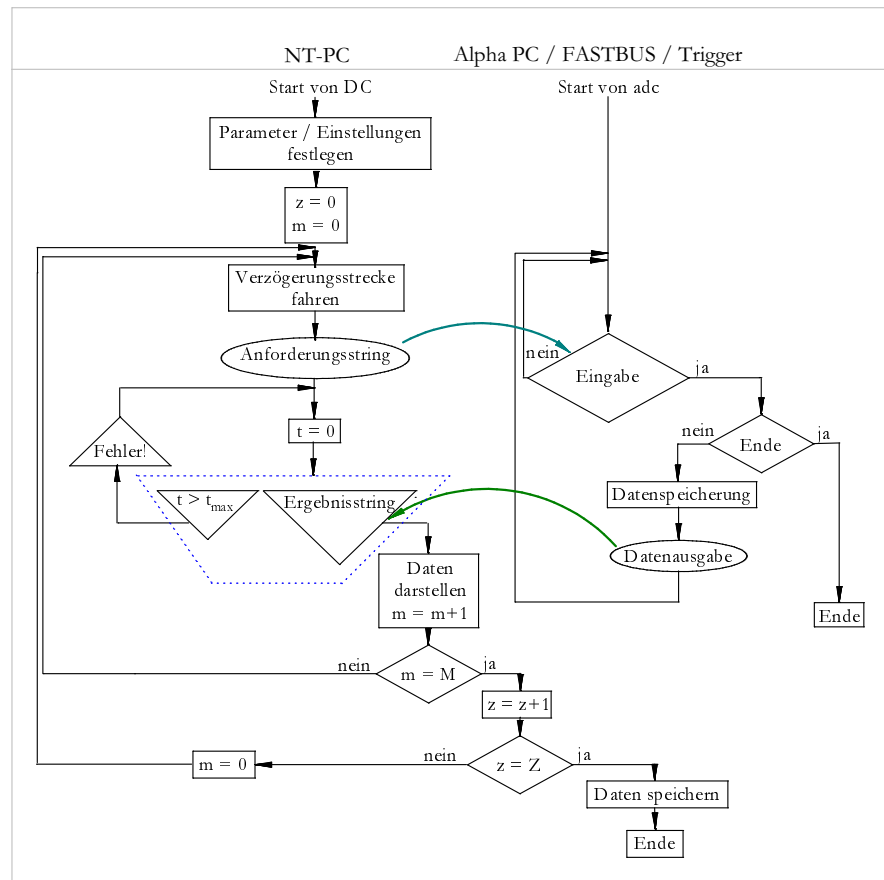


Abbildung 2.14: Der Messablauf wird durch zwei Programmschleifen (NT-PC) bestimmt. Die äußere Schleife zählt die Anzahl der Zyklen (Z) und die innere die Anzahl der Zeitpunkte (M). In jeder inneren Schleife wird ein Messauftrag an den Alpha-PC gesandt und das Ergebnis wird auf dem Bildschirm des NT-PC's dargestellt.

1. die Anzahl und Lage der Zeitpunkte (M), zu denen das Differenzabsorptionssignal aufgenommen werden soll,
2. die Anzahl der Zyklen (Z), die angeben, wie oft die Liste der M Zeitpunkte wiederholt werden soll,
3. die Anzahl der Lichtimpulse, die zu einem Messpunkt beitragen,
4. der Name, unter dem die Daten abgespeichert werden,
5. die Zuordnung der Kanäle, zu den Signalen, die am ADC anliegen.

Nachdem alle Einstellungen eingegeben und das Programm `adc` (für *alpha data collect*) gestartet wurde, kann die Messung beginnen. Die Laufvariablen z und m , die die aktuelle Anzahl der Zyklen und Messpunkte mitzählen, werden initialisiert. Die Verzögerungsstrecke fährt den Zeitpunkt des ersten Messpunktes an und der Anforderungsstring für den Alpha-PC wird über die serielle Schnittstelle versendet. Danach wird ein *Timer* (Zeitmesser) initialisiert ($t=0$) und der NT-PC wartet darauf, dass ein Ergebnisstring vom Alpha-PC an der seriellen Schnittstelle ankommt oder das Zeitlimit des *Timers* erreicht ist. Ist das Zeitlimit (einige Sekunden) erreicht, wird eine Fehlermeldung ausgelöst, damit der Benutzer den Alpha-PC überprüfen und eventuelle Probleme beheben kann. Danach wird wieder auf einen Ergebnisstring gewartet. Wird der Ergebnisstring am *Port* der seriellen Schnittstelle empfangen, werden daraus die Daten extrahiert und dargestellt. Nun kann der nächste Messpunkt aufgenommen werden ($m=m+1$). Dazu wird zuerst getestet, ob dieser Messpunkt der letzte in der Liste der Messpunkte ist ($m=M$). Ist dies nicht der Fall, fährt die Verzögerungsstrecke zum nächsten Zeitpunkt. Ansonsten wird überprüft, ob noch ein Zyklus gemessen werden soll ($z=Z$). Falls nicht, werden die Daten gespeichert und das Programm ist beendet, anderenfalls wird die Messpunktliste nochmal von vorne durchgearbeitet ($m=0$).

2.5.3.2 Datenaufnahmeprogramm adc auf dem Alpha-PC

Die Treiber und ein Testprogramm zum Auslesen des FASTBUS-Systems wurde uns von Karl-Heinz Becker von der Universität Wuppertal zur Verfügung gestellt. Das Testprogramm habe ich soweit ausgebaut, dass mit dem Programm adc repetitiv die Datenaufnahme für eine Absorptionsdifferenzmessung und Kommunikation mit dem NT-PC durchgeführt werden kann. Im Eingabestring des Programms adc müssen folgende Parameter für die Messung übergeben werden:

- Der Dateiname, unter dem die Werte jedes gemessenen Lichtimpulses abgespeichert werden.
- Die Motorposition der Verzögerungsstrecke, die mit abgespeichert wird, damit eine spätere Zuordnung leichter fällt.
- Die niedrigste Kanalnummer, in der ein Messsignal erwartet wird.
- Die höchste Kanalnummer, in der ein Messsignal erwartet wird.
- Die Anzahl der Schüsse (k), die angibt, wie viele Lichtimpulse für einen Messpunkt gemessen werden.
- Wird ein Kanal zur Messung eines Testsignals benutzt? Wenn dies der Fall ist, muss die Kanalnummer, der Offset, der Minimalwert und ein Flag übergeben werden, welches angibt, ob bei Unterschreitung des Minimalwertes die Messung dieses einzelnen Lichtimpulses verworfen wird.
- Wird ein Kanal zur Anregungsimpulsnormierung benutzt? Wenn ja, dann muss die Kanalnummer und der Offset übergeben werden.
- Aufzählung der einzelnen Kanäle:
 - i) Angabe der Kanalnummer
 - ii) Offset des Kanals
 - iii) Typ der Messung für diesen Kanal (0..2)
 - 0 : Es sind keine weiteren Angaben nötig, der Kanalinhalt ergibt sich zu Kanalinhalt - Offset.
 - 1 : Die Angabe der Referenzkanalnummer ist nötig, denn der Wert der Kanalnummer wird in OD ausgegeben mit der Referenzkanalnummer als Referenzkanal ($Wert = -\log \frac{Kanalnummerinhalt - Offset}{Referenzkanalnummerinhalt - Offset}$).

- 2 : Die Angabe der Referenzkanalnummer ist nötig. Hier wird dieselbe Berechnung wie unter 1 durchgeführt, aber zusätzlich wird noch durch den Inhalt des Anregungsimpulskanals dividiert.

Jeder Messpunkt wird unter einem anderen Dateinamen abgespeichert und im Laufe oder nach der Messung über das Netzwerk auf den NT-PC transferiert (und in eine Datenbank importiert). Es werden die Kanäle in der Parameterliste aufgeführt, in denen Messsignale zu erwarten sind. Nach der Übergabe der Kanalnummern wird der Offset der Kanäle übergeben. Der Offset wird gemessen wenn kein Lichtimpuls auf die Detektoren fällt, wodurch der Beitrag von elektronischen Untergrundsignalen und Streulicht (z.B. durch Hintergrundbeleuchtung) minimiert werden soll. Der Offset muss vor der Messung bekannt sein, da er in die Berechnung des Mittelwertes des Absorptionsdifferenzsignals eingeht, das auf dem Bildschirm direkt dargestellt wird:

$$\overline{\Delta A} = \frac{1}{k} \sum_{i=0}^k -\log \frac{I_{S,i} - I_S^{Offset}}{I_{R,i} - I_R^{Offset}} \quad ; \quad Typ 1 \quad (2.10)$$

$$\overline{\Delta A} = \frac{1}{k} \sum_{i=0}^k -\log \frac{I_{S,i} - I_S^{Offset}}{I_{R,i} - I_R^{Offset}} \frac{1}{I_{anr.,i} - I_{anr.,i}^{Offset}} \quad ; \quad Typ 2 \quad (2.11)$$

Das Programm adc gibt je nach Eingabeanforderung den Mittelwert und die Standardabweichung des Messsignals, der Absorptionsdifferenz oder der anregungsimpulsnormierten Absorptionsdifferenz der Kanäle aus. Bei der Mittelwertbildung testet das Programm, ob die Kanalhalte sinnvoll sind oder nicht. Das geschieht auf zwei Weisen: Zum einen wird überprüft, ob alle Kanäle, in denen Messsignale erwartet werden, vom ADC umgewandelt worden sind. Ist dies nicht der Fall, so werden die Messsignale dieses und des nächsten Schusses verworfen. Das ist nötig, da es mit steigender Wiederholfrequenz immer häufiger vorkommt, dass das SFI-*Triggersignal* zu spät erkannt wird. Das führt dazu, dass während die Daten aus dem ADC-Speicher ausgelesen werden, schon wieder mit der Datenumwandlung begonnen wird, wodurch der Ausleseprozess abgebrochen und der Datenumwandlungsprozess gestört wird.

Zum anderen besteht die Möglichkeit ein Testsignal z.B. die Fundamentale in einem Kanal messen zu lassen. Tritt der Fall ein, dass das Testsignal unter einen Minimalwert absinkt, z.B. durch Blockieren der Fundamentale oder durch andere Störungen, so werden die Messsignale dieses Schusses verworfen.

Die Anzahl der gemittelten Lichtimpulse sinkt durch diese Überprüfung bei 1000

Hz Wiederholrate um etwa 8%, wohingegen die Standardabweichung deutlich besser wird ($\approx 3..8$ mal je nach Signalgröße). Außerdem werden eindeutige Ausreißer nicht in die Mittelwertbildung mit einbezogen.

Das Programm `adc` ermöglicht also die direkte Aufnahme und Ausgabe von Detektorsignalen und Absorptionsdifferenzsignalen, die auf den Abtastimpuls normiert sein können, bei gleichzeitiger Korrektur von Umwandlungsfehlern und Ausreißern.

2.5.3.3 Messprogramm DC auf dem NT-PC

Das Messprogramm DC ist von mir konzipiert und die Kommunikation der beiden PC's via serielle Schnittstelle programmiert worden. Die restliche Ausführung, die das Endlayout, Datenhaltung und Ansteuerung der Delayline umfasst, ist von Harald Knipp umgesetzt worden. Das Messprogramm DC ist im Gegensatz zum Programm adc nicht in C sondern in Visual Basic 6.0 programmiert worden. Das erlaubt den Einsatz ereignisgesteuerter Programmierung und ermöglicht Multitaskingfähigkeit des Programms. Der Kern des Programms besteht aus der Kommunikation mit dem Alpha-PC über die serielle Schnittstelle, der Ansteuerung der Verzögerungsstrecke und der Datenhaltung und Darstellung. Die Kommunikation über die serielle Schnittstelle ist mit dem Active-X-Element MSComm realisiert worden und löst ein Ereignis aus, falls Daten im Puffer der seriellen Schnittstelle ankommen. Solange dies nicht der Fall ist, können vom Benutzer andere Tätigkeiten in dem Programm durchgeführt werden. Die Ansteuerung der Verzögerungsstrecke wird per DLL durchgeführt, wobei wiederum ein Ereignis ausgelöst wird, wenn die Verzögerungsstrecke ihren Zielpunkt angefahren hat. Die Datenhaltung und Darstellung geschieht direkt nach Umwandlung des Ergebnisstrings von dem Alpha-PC und ist somit für den Benutzer direkt verfolgbar. Da bei der gleichzeitigen Darstellung von Messsignalen aus bis zu 96 Kanälen leicht der Überblick verloren gehen kann, besonders wenn einige Signale absolut und andere in OD dargestellt werden, ist es nötig die Darstellung den Daten der Messung anzupassen. Aus diesem Grund kann der Benutzer die Kanäle auswählen (siehe Abbildung 2.15), die Signale enthalten und angeben welche Referenzkanäle dazugehören. Weiterhin ist es möglich die Kanäle verschiedenen Fenstern zuzuordnen (siehe Abbildung 2.16), so dass z.B. Absorptionsdifferenzsignale nicht in demselben Fenster wie Absolutsignale dargestellt werden. Die Darstellung der Messsignale wird während der Messung laufend aktualisiert und unter optimaler Fensterausnutzung dargestellt (siehe Abbildung 2.17). Die Sicherung der Daten und Export nach Origin für weitere Auswertungen ist ebenfalls möglich, so dass das Programm alle wichtigen Eigenschaften eines bedienerfreundlichen Messprogramms aufweist.

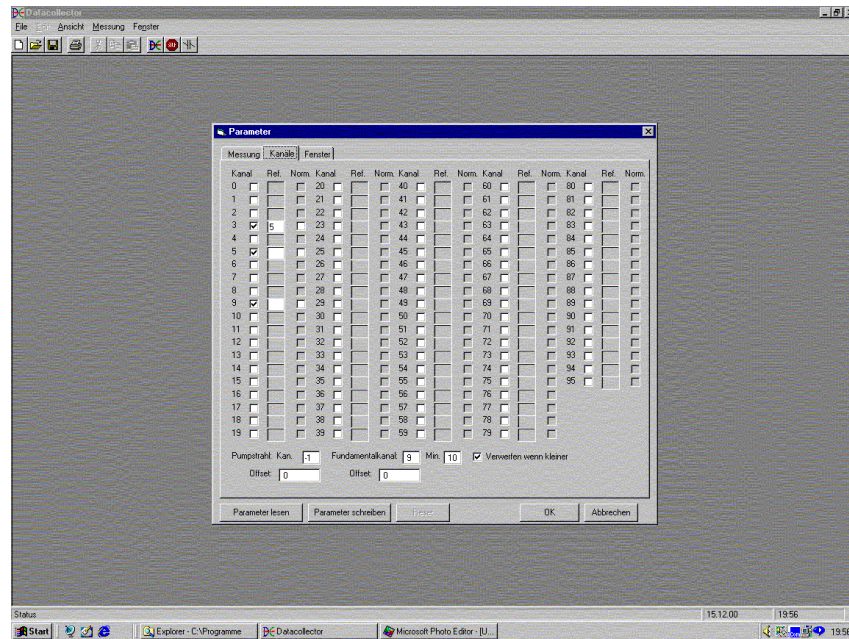


Abbildung 2.15: Kanalauswahl im Programm DC. Die Kanäle können einzeln über Checkboxen ausgewählt werden. Optional ist die Angabe eines Referenzkanals möglich und die Entscheidung, ob der Kanal auf den Pumpkanal normiert werden soll. Im unteren Teil des Parameterfensters kann der Kanal angegeben werden, mit dem der Anregungsimpuls aufgenommen wird. Der Fundamentalkanal ermöglicht es, eine untere Schranke anzugeben, ab der die einzelnen Schüsse verworfen werden. Zudem kann noch jeweils der Offset angegeben werden.

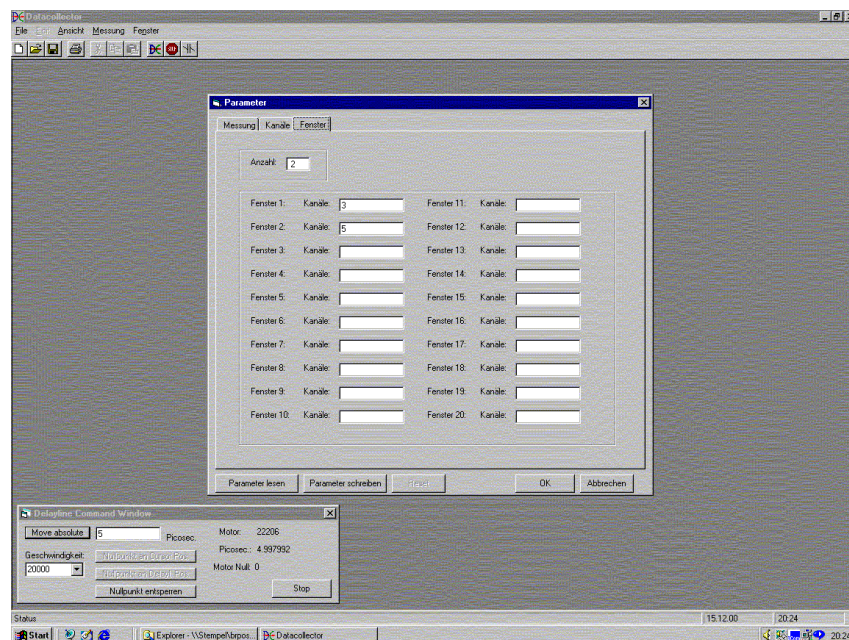


Abbildung 2.16: Die Kanäle können auf bis zu 20 Fenster aufgeteilt werden. Die Auswahl geschieht durch eine Vorauswahl automatisch und kann nachträglich geändert werden.

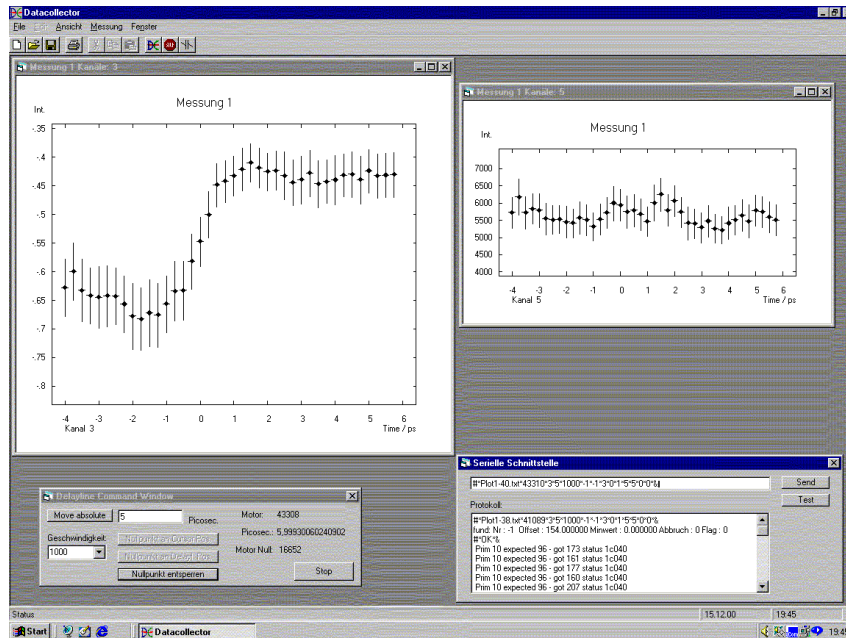


Abbildung 2.17: Das Programm DC im Messablauf. Vier Fenster sind zu sehen, von denen die beiden oberen Fenster Kanalinhalt darstellen. Das linke obere Fenster zeigt ein Absorptionsdifferenzsignal und das rechte obere Fenster ein Intensitätssignal. Über das Delayline-Fenster links unten ist die Ansteuerung der Verzögerungsstrecke möglich. Das Serielle-Schnittstellen-Fenster (rechts unten) stellt in der oberen Textbox den String dar, der an den Alpha-PC gesandt wird und darunter ist der gesamte Austausch von Daten und Strings zwischen den Rechnern zu sehen.

2.6 Charakterisierung der Lichtimpulse

2.6.1 Pulsdiagnostik

Die Pulsdiagnostik ist ein wichtiger Bestandteil jeder zeitaufgelösten Messung mit Lichtimpulsen. Standardverfahren zur Bestimmung von Lichtimpulshalbwertsbreiten im ps- und sub ps-Zeitbereich sind die Intensitätsautokorrelation und die Intensitätskreuzkorrelation. Zur Kreuzkorrelation benötigt man zwei Lichtimpulse. Einer wird über eine Verzögerungsstrecke geschickt und danach mit dem anderen Lichtimpuls in einen SFG-Kristall fokussiert. Bei zeitlichem und räumlichem Überlapp im Kristall wird neben den zweiten Harmonischen der Einzellichtimpulse noch die Summenfrequenz der beiden Lichtimpulse erzeugt. Dies ist das Kreuzkorrelationssignal und ist von der zeitlichen Verzögerung τ zwischen den beiden Lichtimpulsen abhängig. Nimmt man gaußförmige Lichtimpulse mit der Intensität $I_S(t) = I_{S0}e^{-\frac{t^2}{2\sigma_1^2}}$ und $I_R(t) = I_{R0}e^{-\frac{t^2}{2\sigma_2^2}}$ an, so läßt sich unter Benutzung des Faltungssatzes das Kreuzkorrelationssignal $S_{KK}(\tau)$ berechnen:

$$S_{KK}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_S(t)I_R(\tau - t) dt \quad \Longrightarrow \quad S_{KK}(\tau) \propto e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\tau}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}\right)^2} \quad (2.12)$$

Aus der Halbwertsbreite (FWHM) des Kreuzkorrelationssignals läßt sich bei Kenntnis einer der beiden Halbwertsbreiten σ_1 oder σ_2 die fehlende Halbwertsbreite berechnen⁸. Bei der Messung der Autokorrelation wird derselbe Lichtimpuls in zwei Teile aufgeteilt, die dann die Rolle der beiden Lichtimpulse in der Kreuzkorrelation übernehmen. Dadurch, dass $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ ist, vereinfacht sich die Gleichung 2.12 zu:

$$S_{AK}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_S(t)I_S(\tau - t) dt \quad \xrightarrow{FT} \quad S_{AK}(\tau) \propto e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\tau}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2} \quad (2.13)$$

In diesem Fall kann die Halbwertsbreite des Lichtimpulses σ direkt aus dem Autokorrelationssignal $S_{AK}(\tau)$ berechnet werden.

Will man ultrakurze Lichtimpulse um ≈ 30 fs messen, so muss man in Betracht ziehen, dass durch die große spektrale Breite der Lichtimpulse (mehrere zehn nm) die Phasen Anpassung $\Delta\vec{k} = 0$ für die Summenfrequenz eventuell nicht für die gesamte spektrale Lichtimpulsbreite gleichzeitig erfüllt ist. In diesem Fall

⁸Es gilt : $\sigma = \hat{\sigma}\sqrt{2 \ln 2}$

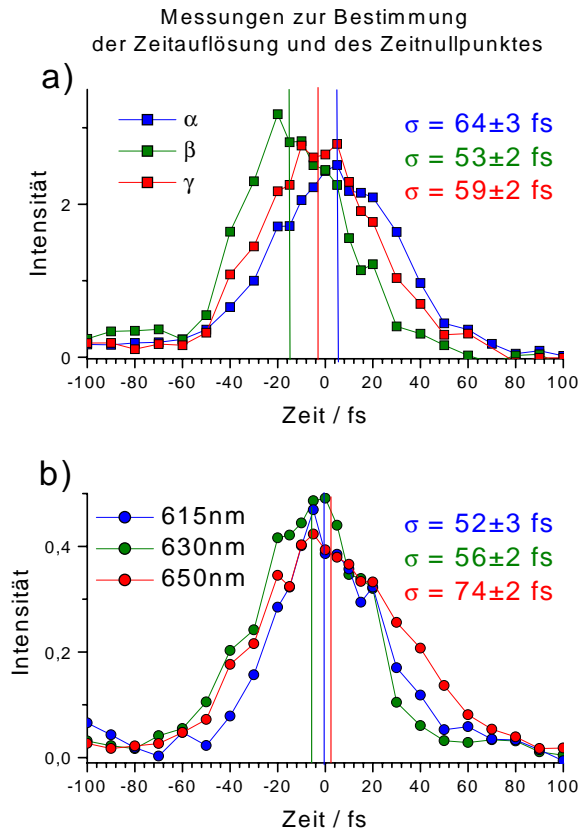


Abbildung 2.18: In der Abbildung a) sind drei Kreuzkorrelationsmessungen mit unterschiedlichen Phasenanpassungswinkeln α, β und γ gezeigt. Der Nullpunkt variiert um 18 ± 4 fs. In Abbildung b) sind drei Kerrgatingmessungen derselben Lichtimpulse wie in a) bei Detektion unterschiedlicher Abtastwellenlängen gezeigt. Die senkrechten Balken zeigen an, wo die durch Fits bestimmten Schwerpunkte (Zeitnullpunkte) der Kreuzkorrelations- und Kerrgatingmessungen liegen.

hängt das Kreuzkorrelationssignal zusätzlich von der Länge des Kristalls L und der Wellenzahlvektordifferenz $\Delta \vec{k}(\lambda)$ ab. Eine zeitliche Verkürzung des Kreuzkorrelationssignals kann die Folge sein. In Kreuzkorrelationsmessungen mit einem $100 \mu\text{m}$ dicken BBO-Kristall (Abbildung 2.18) kann man sehen, dass unter unterschiedlichen Phasenanpassungswinkeln des Kristalls verschiedene Kreuzkorrelationssignale gemessen werden. Sowohl die Zeitnullpunkte als auch die Halbwertsbreiten der Kreuzkorrelationen unterscheiden sich, je nachdem welcher spektrale Bereich gerade die Phasenanpassung erfüllt. Die Bestimmung des Zeitnullpunktes mit dieser Methode führt, in Abbildung 2.18 ersichtlich, zu einem Fehler um 18 fs. Die Halbwertsbreiten variieren zwischen 53 fs und 64 fs und die tatsächliche Kreuzkorrelation ist am ehesten durch die Summe der bei verschiedenen Winkeln gemessenen Kreuzkorrelationen unter Beibehaltung der Nullpunktver-

schiebung gegeben.

Lochbrunner et al.[66] haben gezeigt, dass die gemessene Halbwertsbreite einer Kreuzkorrelation 2-3 mal kürzer sein kann als die tatsächliche, wenn die beiden beteiligten Lichtimpulse unterschiedlich (positiv und negativ) *gechirpt* sind. Das liegt daran, dass zur schmalbandigen Phasenanpassung zusätzlich noch eine Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ hinzukommt. Um diese spektrale Filterung durch den SFG-Prozess zu minimieren, sollte der nichtlineare Kristall maximal $25 \mu\text{m}$ dick sein und man sollte *ungechirpte* Lichtimpulse oder Lichtimpulse mit entweder positivem oder negativem *Chirp* verwenden.⁹

Eine andere Möglichkeit dieses Problem der Zeitnullpunktsbestimmung und der Bestimmung der Zeitauflösung zu umgehen, ist die Verwendung eines *Kerrgating*-Prozesses. Hierbei werden zwei Lichtimpulse durch ein isotropes Material geschickt, deren Polarisationsvektoren einen Winkel $\alpha \approx 45^\circ$ einschließen. Einer der beiden Lichtimpulse (der *Gateimpuls* $I_{anr.}$) weist eine so hohe Intensität auf, dass eine intensitätsabhängige lineare Doppelbrechung erzeugt wird, die den Polarisationsvektor des anderen Lichtimpulses (den *Abtastimpuls* $I_{abt.}$) dreht. Die Polarisationsänderung des Abtastimpulses ist mit einem Analysator detektierbar. Das optische *Kerrgating*signal $I_{KG}(\tau)$ ergibt sich für Gaußpulse zu [67]:

$$I_{KG}(\omega, \tau) \propto (\chi^{(3)})^2 \int_{-\infty}^{\infty} I_{abt.}(\omega, t) I_{anr.}^2(t - \tau) dt \Rightarrow \sigma_{KG}^2 = \frac{\sigma_{anr.}^2}{2} + \sigma_{abt.}^2 \quad (2.14)$$

Wird der Abtastimpuls nach dem *Kerrgating*-Prozess spektral zerlegt detektiert, so kann man die Halbwertsbreite des Kerrsignals und den Zeitnullpunkt für verschiedene Wellenlängen bestimmen. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.18 b) gegeben, in der Kerrsignale für drei Abtastwellenlängen dargestellt sind. Die Zeitnullpunkte, der in guter Näherung symmetrischen und gaußförmigen Signale, liegen nur 8 fs auseinander, was auf einen nahezu *ungechirpten* Abtastimpuls hinweist. Die Darstellung des Kerrsignals in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird auch als FROG-Spektrum (FROG für **f**requency **r**esolved **o**ptical **g**ating) bezeichnet. An der spektralen Lageänderung des Zeitnullpunktes im FROG-Spektrum lässt sich sofort entscheiden, ob der Abtastimpuls *gechirpt* ist oder nicht, weshalb das FROG-Spektrum eine direkte Justierhilfe für ultrakurze Lichtimpulse darstellt. In Abbildung 2.19 ist ein solches FROG-Spektrum dargestellt.

Zur Bestimmung der Halbwertsbreiten von $\sigma_{anr.}$ und von $\sigma_{abt.}$ müssen zwei *Kerrgating*messungen durchgeführt werden. Die erste benutzt den Anregungsimpuls

⁹Das ist bei einem ausbalancierten Autokorrelationsaufbau immer der Fall.

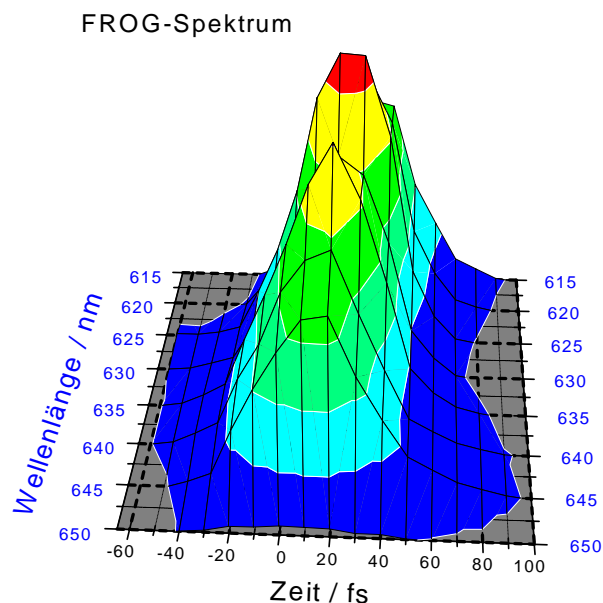


Abbildung 2.19: Das dargestellte FROG-Spektrum zeigt das Kerrgatingsignal von einem Anregungsimpuls und einem Abtastimpuls mit Halbwertsbreiten von $\tau_{anr.} = 48$ fs und $\tau_{abt.} = 38$ fs. An der Verschiebung des Schwerpunktes mit der Wellenlänge ist zu sehen, dass der Abtastimpuls nicht vollständig ungechirpt ist.

als Gateimpuls und der Abtastimpuls wird abgetastet, die zweite nimmt den Abtastimpuls als Gateimpuls und der Anregungsimpuls wird abgetastet. Da Änderungen im Strahlengang z.B. durch Veränderung der Materialdispersion den Chirp und somit auch die Halbwertsbreiten ändern, wird der Kerrgating-Aufbau in exakt demselben Aufbau betrieben, in dem auch die Pump-Probe - Absorptionsdifferenzmessungen durchgeführt werden. Die biologische Probe wird allerdings durch ein LiF-Plättchen ersetzt, welches dieselbe Dicke (1mm) aufweist. Da die Aufnahme eines FROG-Spektrums mit der Einkanal detektion recht aufwendig ist, werden beide Lichtimpulse mit einem fs-Autokorrektor vorjustiert. Der Autokorrektor benutzt einen $25 \mu\text{m}$ dicken BBO-Kristall, bei zwei nicht ganz ausbalancierten Interferometerarmen ($100 \mu\text{m}$ Nitrocellulose Materialunterschied) und liefert Halbwertsbreiten die nach meinen Erfahrungen gut mit den Kerrgatingmessungen übereinstimmen und nur bei Lichtimpulsen um 30 fs bis zu 20% abweichen. Ein aufgenommenes FROG-Spektrum von Lichtimpulsen mit Halbwertsbreiten von $\sigma_{anr.} = 38$ fs und $\sigma_{abt.} = 22$ fs ist in Abbildung 2.20 zu sehen:

Das Kerrgatingsignal, welches zur Bestimmung der Halbwertsbreiten des gesamten Lichtimpulses benötigt wird, erhält man durch Summation über die Wellen-

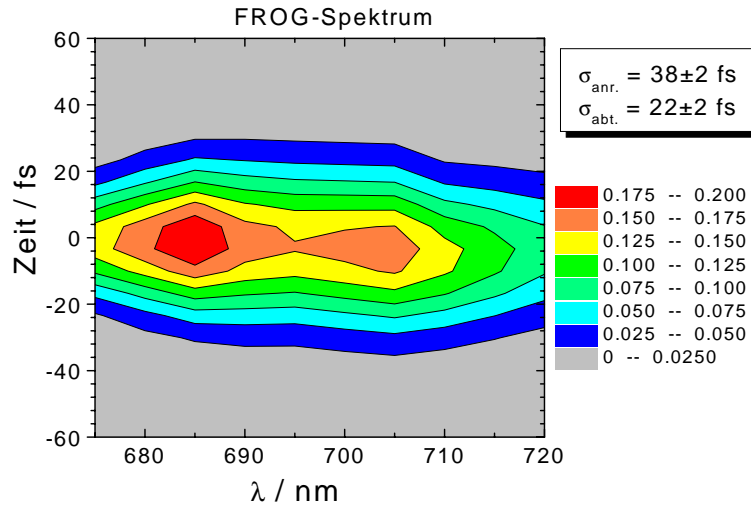


Abbildung 2.20: In diesem FROG-Spektrum ist gut zu sehen, dass der Abtastimpuls nahezu ungechirpt ist. Aus einer weiteren Kerrmessung ergeben sich die in der Abbildung aufgeführten Halbwertsbreiten. Obwohl der Abtastimpuls kaum *Chirp* aufweist, ist er nicht fourierlimitiert und sollte theoretisch mit der Annahme gaußförmiger Lichtimpulse auf ≈ 16 fs komprimierbar sein.

längen zu festen Zeitpunkten¹⁰. Obwohl die Lichtimpulse in Abbildung 2.20 schon sehr kurz sind, sind sie noch nicht bandbreitenbegrenzt. Um sie noch kürzer zu bekommen, müssen folgende Einschränkungen behoben werden:

- die Einkopplung der beiden Lichtimpulse erfolgt nicht kollinear,
- die Probe ist mit 1mm so dick, dass Gruppengeschwindigkeitsunterschiede zwischen den beiden Lichtimpulsen die Zeitauflösung verringern,
- Beiträge vom *Chirp* höherer Ordnung können nicht kompensiert werden.

¹⁰Da der nichtlineare Prozess die spektralen Anteile unterschiedlich gewichtet, kann kein einfacher Rückschluss auf das Abtastimpulsspektrum gemacht werden.

2.6.2 Nichtlineare Effekte in der Messung

Zeitaufgelöste *Pump-Probe* - Absorptionsdifferenzmessungen in dem Zeitbereich der Lichtimpulsbreiten und der Dephasierungszeiten führen zu Effekten, die Beiträge der Polarisation dritter Ordnung aufweisen (siehe Abschnitt 1.3.1.2).

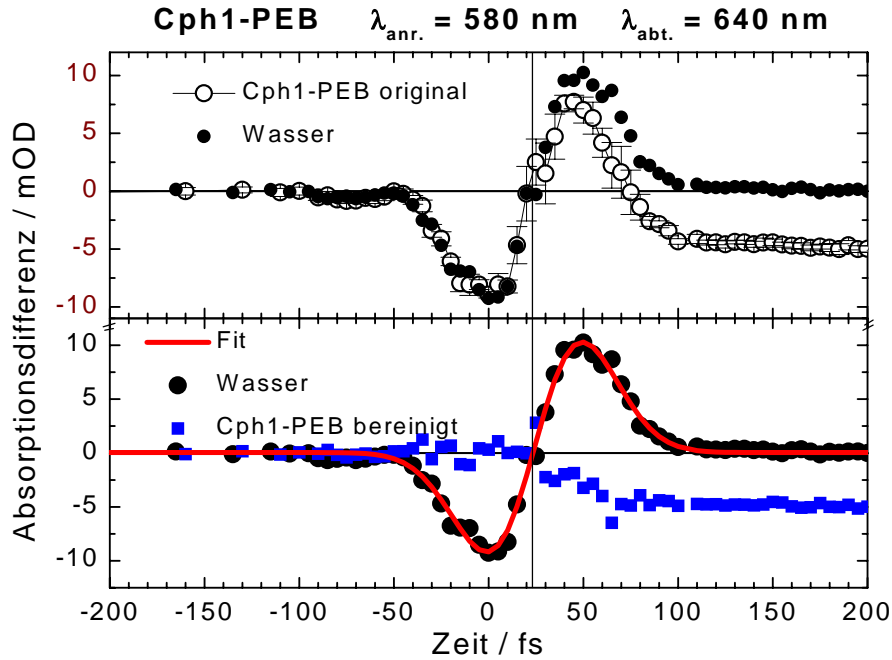


Abbildung 2.21: Die obere Grafik zeigt eine Absorptionsdifferenzmessung an Wasser (schwarzen Kreise) und an Cph1-PEB in wässriger Lösung (offene Kreise) unter denselben Versuchsbedingungen. In der unteren Grafik ist das bereinigte Absorptionsdifferenzsignal von Cph1-PEB (blaue Quadrate) dargestellt, das sich aus der Differenz des ursprünglichen Cph1-PEB-Signals und dem Wassersignal ergibt. Außerdem ist das Wassersignal (schwarze Kreise) mit der Formel 2.15 angepasst worden und der Fit ist als rote Linie dargestellt.

Dabei kann die elektronische Antwort des transparenten Materials (Küvette und Lösungsmittel) zusätzlich zu auftretender Ramanabsorption das Absorptionsdifferenzsignal im Zeitbereich der überlappenden Lichtimpulse stark verändern. Um diese Beiträge abzuziehen, wird jede Messung zusätzlich mit einer mit Wasser gefüllten Küvette durchgeführt (siehe Abbildung 2.21). Wie Kovalenko et al. [54] gezeigt haben, kann man die Beiträge sowohl für *gechirpte* als auch für *ungechirpte* Abtastimpulse anpassen. Für *ungechirpte* Abtastimpulse gilt:

$$\Delta A(\omega, \Delta t) = -K e^{-\frac{(\Delta t)^2}{\tau_1^2(1+2\xi^2)}} \left[R + \sin \left(\frac{2\xi^2}{1+2\xi^2} \Delta t(\omega - \Omega) \right) \right] \quad (2.15)$$

In (2.15) bezeichnet τ_1 die Halbwertsbreite des Anregungsimpulses, Δt die Zeitverzögerung zwischen Abtastimpuls τ_2 und Anregungsimpuls und $\xi = \frac{\tau_2}{\tau_1}$ das Verhältnis von Abtastimpuls zu Anregungsimpuls. Ω und ω sind die Frequenzen des Anregungsimpulses und des Abtastimpulses und R ist der Ramananteil des Signals, der auf der Stokesseite emissiv und auf der Antistokesseite absorptiv ist. Mit Hilfe des Fits kann die Konsistenz des Zeitnullpunktes überprüft und die Natur der verschiedenen Signalbeiträge bestimmt werden.

2.7 Probenpräparation

Zur Charakterisierung der Proben sind statische Absorptionsspektren vor, nach und auch während der Messung durchgeführt worden. Aufgrund dieser Charakterisierung können wir auszuschließen, dass sich während der Messung Intermediate anreichern, die eine von dem Grundzustand abweichende Absorption aufweisen und dass die Proben während der Messung zerstört werden (siehe Abbildung A.4). Die Absorptionmessungen während der Messung wurden mit Weißlicht durchgeführt, kurz bevor der Anregungsimpuls die Probe anregt. Alle Proben sind bei Zimmertemperatur, $21 \pm 2^\circ\text{C}$, vermessen worden.

2.7.1 Bakteriorhodopsin

Die Bakteriorhodopsinproben wurden uns von der AG Prof. Heyn¹¹ und im Besonderen von U. Alexiev zur Verfügung gestellt. Sowohl der bR-Wild-Typ, als auch die Einfach- und Doppelmутanten von bR wurden in *Halobacterium salinarium* exprimiert [68, 69]. Die Proben in wässriger Suspension wurden, bis auf die deionisierten Proben, mit 15 mM KCl und einem pH-Puffer versetzt. Für die Einstellung des pH 7 verwendeten wir 1 mM Tris-Puffer, für pH 2,7 bis 5,8 1 mM Natriumacetat-Puffer und für pH 9 bis 11 1 mM bis 3 mM Kaliumkarbonatpuffer. Die deionisierten Proben wurden mittels Gelchromatografie hergestellt und weisen einen pH von ≈ 5 auf. Die Herstellung der Einfachmutante R82C-Hg⁺ wurde durch äquimolare Zugabe von Hg⁺-Ionen [70] erreicht, die nur an der Thiolgruppe des Cysteins in Position 82 binden. Alle Proben wurden so eingestellt, dass sie entweder in der blauen Form ($\lambda_{max} \approx 600$ nm) oder in der purpurnen Form ($\lambda_{max} \approx 570$ nm) vorlagen.

¹¹FU Berlin; FB Physik

2.7.2 Phytochrom aus *Cyanobacterium Synechocystis*

Das Apoprotein (Protein ohne Chromophor) ist aus Cyanobakterium *Synechocystis* Stamm PCC6803 gewonnen und durch Zugabe von PCB oder PEB autoassembliert worden [45]. Alle Cph1-Proben sind uns von J. Hughes¹², T. Lamparter¹² und B. Esteban¹² zur Verfügung gestellt worden. Das mit PCB und PEB rekombinante Apoprotein [46, 45, 48] wurde in wässriger Lösung mit 50 mM Tris, 5 mM EDTA und 300 mM NaCl auf pH 7,8 eingestellt. Die Konzentration von freiem Chromophor (PCB oder PEB) beträgt weniger als 1 ppm.

In den Messungen wurde durch kontinuierliche Bestrahlung der Probe mit Hintergrundlicht sichergestellt, dass die thermostabilen Zustände in dem gewünschten Ausgangszustand P_r oder P_{fr} (zu möglichst großem Anteil) vorlagen. Dazu wurde bei den Messungen der P_r Form die Probe mit Licht der Wellenlänge > 715 nm belichtet und bei Messungen der P_{fr} Form die Probe mit einem HeNe-Laser (632,8 nm) belichtet.

2.7.3 Haferphytochrom und PCB

Die Messungen an PCB in Methanol und Haferphytochrom sind an Proben durchgeführt worden, die von D. Strehlow aus der AG Priv. Doz. Hermann¹³ stammen. Haferphytochrom wurde in wässriger Lösung mit 10 mM Phosphatpuffer auf pH 7,8 eingestellt und der Chromophor Phycocyanobilin (PCB) wurde in Methanol und 0,3% Triethylamin gelöst, wodurch er in seiner basischen Form vorlag [71].

2.8 Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus dem Halter und der darin eingesetzten Küvette. Die Küvette besteht aus zwei Kalziumfluorid- oder BK7-Fenstern (2 und 3 mm dick), die durch einen 1 mm dicken Dichtungsring getrennt werden. In den Zwischenraum wird die Probensuspension gefüllt. Die Konzentration der Purpurmembranen wurde so gewählt, dass sich für die Absorption in der Küvette (bei $\lambda_{max} = 570$ nm) etwa 0,7 bis 1 OD ergab, während die Absorption der Phytochromproben im Maximum stets weniger als 0,4 OD betrug.

¹²FB Biologie; FU Berlin

¹³Institut für Biochemie und Biophysik; Universität Jena

Proben für Infrarotmessungen werden nicht als wässrige Suspension, sondern als wasserarmer Film aufgetragen. Dazu tragen wir die bR-Suspension auf ein Kalziumfluoridfenster auf und lassen sie bei 98% Luftfeuchtigkeit "eintrocknen", so dass ein homogener Film entsteht. Durch die asymmetrische Form der Purpurmembranen entsteht so ein relativ gut geordneter bR-Film, dessen anisotropes Verhalten berücksichtigt werden muss.

Der Halter ist so konzipiert, dass es mit ihm möglich ist, die Probe während der Messung derart zu bewegen, dass für jeden Abtastimpuls ein neues Probevolumenelement abgetastet wird. Das wird erreicht, in dem die Küvette um eine Achse rotiert wird, die parallel zum räumlich festen Strahlengang verschoben ist und zusätzlich senkrecht dazu vertikal bewegt wird. Die Rotationsfrequenz wird so eingestellt, dass die Probe zwischen je zwei Schüssen um den Anregungsimpulsdurchmesser weitergedreht wird. Die vertikale Verschiebung (Hub) wird auf einen Anregungsimpulsdurchmesser pro Umdrehung eingestellt. Das ergibt bei einem Kreisring von $r_{min} = 6$ mm und $r_{max} = 15$ mm eine Rotationsfrequenz $f_{rot} \approx 18,6$ Hz und eine Hubfrequenz von $f_{hub} \approx 0,54$ Hz. Die mittlere Zeit, die verstreicht, bis ein Volumenelement erneut angeregt wird, beträgt etwa 2 Sekunden. Diese Zeit reicht aus, um zu gewährleisten, dass weder in bR noch in Cph1-PCB Intermediate angeregt werden.

Der Probenhalter für die Messungen im sichtbaren Spektralbereich ist in [58] beschrieben und ist konzeptionell mit dem Probenhalter für die Infrarotmessungen identisch. Der IR-Probenhalter ist dünner ausgelegt und hat deshalb eine andere Fassung für die Küvettenfenster erhalten (siehe Abbildung A.6). Das war erforderlich, da der IR-Aufbau mit *Off-axis*-Parabolspiegeln mehr Platz in Anspruch nimmt. Außerdem können nun auch Küvettenfenster mit 2 mm Dicke benutzt werden, was eine Reduktion von *Chirp*-Anteilen höherer Ordnung gegenüber dem vorherigen Aufbau ermöglicht.

2.9 Zusammenfassung

Die Fortschritte, die durch die beschriebenen Messaufbauten erreicht wurden, sind hier noch einmal aufgeführt:

- Die Puls-zu-Puls Stabilität des TOPAS von LIGHT CONVERSION im infraroten Spektralbereich wurde durch einen neuen IR-OPA-Aufbau um den Faktor zehn verbessert.

- Eine Vielkanaldetektion ist aufgebaut worden und steht nun für Messungen bereit.
- Die NOPA's, die von der AG Prof. Riedle¹⁴ bei uns installiert wurden, sind so umgebaut worden, dass das Strahlprofil homogen wurde. Die Kompressoren wurden modifiziert, um kürzere Lichtimpulse zu erhalten.
- Es ist gelungen, die ultrakurzen Lichtimpulse am Ort der Probe, also in exakt demselben Aufbau, in dem die Messung durchgeführt wurden, zu charakterisieren. Dabei wurde die *Kerrgating*methode verwendet, um die Halbwertsbreiten auf $\approx 8\%$ und den Zeitnullpunkt der Lichtimpulse auf ± 10 fs zu charakterisieren.
- Die Lichtimpulsbreiten sind so optimiert worden, dass bis in den roten Wellenlängenbereich von 720 nm, Halbwertsbreiten unter 40 fs mit dem NOPA-*Pump-NOPA-Probe* Aufbau gemessen werden konnten.
- Der NOPA-*Pump-Weißlicht-Probe* Aufbau ermöglicht ein schnelles Durchfahren der Abtastwellenlänge zwischen zwei Messungen, bei einer *Systemresponse* von ≈ 120 fs. Der abtastbare Wellenlängenbereich reicht von 455 bis 770 nm und der Anregungsbereich von 480 bis 730 nm. Die Auflösung beträgt etwa 400 μ OD, bei einer Mittelung über 10 Sekunden.
- Mit dem NOPA-*Pump-NOPA-Probe* Aufbau ist die Zeitauflösung mit einer *Systemresponse* von 43 fs in der Probe deutlich besser, mit der Einschränkung, dass die Änderung der Abtastwellenlänge nicht so schnell möglich ist. Der Bereich der Anregungs- und Abtastwellenlänge reicht von 480 bis 740 nm. Die Auflösung beträgt etwa 180 μ OD bei einer Mittelung über 10 Sekunden.

¹⁴LMU München, Sektion Physik

