

Kapitel 2

Grundlagen zur Femtosekunden- Spektroskopie

Mit der Titan-Saphir-Lasertechnik hat die Ultrakurzzeitspektroskopie in den letzten zehn Jahren eine große Entwicklung erfahren. In der Regel werden, wie in dieser Arbeit auch, für die Erzeugung von Femtosekundenpulsen Lasersysteme verwendet, die aus einem modengekoppelten Oszillator und einem Titan-Saphir-Verstärker auf der Basis der Chirped-Pulse-Amplification (CPA) bestehen.

Es werden nichtlineare optische Phänomene ausgenutzt, um gepulste Laserstrahlung mit hoher spektraler Durchstimmbarkeit zu erhalten. Frequenzverdopplung, Summenfrequenzerzeugung, Differenzfrequenzerzeugung, optische parametrische Verstärkung und Weißlichterzeugung werden so angewendet, dass aus der fundamentalen Titan-Saphir-Laserwellenlänge bei 775 nm gepulste Laserstrahlung vom sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich erzeugt werden können.

Da die vorliegende Arbeit auf den infraroten Absorptionsexperimenten basiert, werden in diesem Kapitel die Grundlagen der Absorption und der Schwingungsspektroskopie dargestellt.

2.1 Theoretische Grundlagen

Die optischen Eigenschaften eines Moleküls, wie die Absorption und Dispersion von Licht, werden durch dessen Elektronensystem bestimmt. Aus den Eigenfunktionen der Wellenfunktion des Systems gehen die potentiellen Energieabstände zwischen den

Zuständen und die Auswahlregeln hervor, welche die Übergänge in erlaubte und unerlaubte einteilen. Elektronische Übergänge, wie der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Retinalchromophors in bR, absorbieren im sichtbaren Spektralbereich. Die Schwingungszustände, wie z.B. die der symmetrischen C=C-Streckschwingungen, sind im IR-Spektralbereich nachweisbar.

2.1.1 Grundlagen zur Absorption

Bei der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung werden Photonen des Strahlungsfeldes sowohl absorbiert als auch von der Materie emittiert. Für die Beschreibung dieser Prozesse wird der Hamilton-Operator für ein Elektron im elektromagnetischen Feld mit einem zeitabhängigen Störungsoperator $V(t)$ ¹ aufgestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Anfangszustand $|1\rangle$ und dem Endzustand $|2\rangle$ wird durch *Fermis Goldene Regel* beschrieben: $P_{12} \sim |\langle 1|V(t)|2\rangle|^2$, wobei der $V(t)$ wie ein Vernichtungs- oder Erzeugungsoperator arbeitet. So erhält man die Rate für den Emissions- oder Absorptionsprozess. Falls das Molekül ein Photon mit der Energie von $h\nu = E_2 - E_1$ absorbiert, wird es vom niedrigeren Zustand E_1 in den höheren Zustand E_2 angehoben. Finden die Prozesse in der kondensierten bzw. flüssigen Phase des Moleküls statt, werden durch zahlreiche Verbreiterungsmechanismen im Absorptionsspektrum Banden mit der natürlichen Linienbreite beobachtet, und nicht wie in der Gasphase als diskrete Linien. Bei den hier vorgestellten Absorptionsmessungen, befinden sich die Proben in kondensierter Phase. Die Messbedingungen erfüllen die Voraussetzungen für die lineare Absorption. Es gilt also, dass die in z-Richtung eingestrahlte Intensität I entlang der Strecke dz in der Probe die Intensität dI verliert:

$$dI = -I dz \sum_i \sigma_i(\nu) N_i(I) \quad (2.1)$$

$\sigma_i(\nu)$: Absorptionsquerschnitt des Zustands i ; $N_i(I)$: Besetzungsdichte des Zustands i

Damit die Amplituden sich im Absorptionsspektrum linear verhalten, muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Besetzungsdichte unabhängig von der eingestrahlten Intensität $N_i(I) = N_i$ ist. Dies ist vor allem für geringe Intensitäten und ungesättigte Zustände garantiert. Durch Integration der Gleichung (2.1) kommt man zum *Lambert-Beerschen-Gesetz*:

$$\frac{I}{I_0} = T = \exp\left(-z \sum_i \sigma_i(\nu) N_i\right) = 10^{-z \sum_i \epsilon_i(\nu) c_i} \quad (2.2)$$

I_0 : einfallende Intensität; I : von der Probe durchgelassene Intensität; T : Transmission;
 σ_i : Absorptionsquerschnitt des Zustands i ; ϵ_i : Extinktionskoeffizient mit $\epsilon_i = \sigma_i / \ln 10$ [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]; z : Dicke der Probe; c_i : Stoffkonzentration der Spezies i [M]

¹ $H = H_0 + V$, $V(t) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{e} \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t$, $\langle 1|V(t)|2\rangle = D_{12}$ das Dipolübergangsmatrixelement

Im Fall der transienten Absorptionsspektroskopie, wird sich in der Probe die Konzentration c_i der Spezies i mit der Zeit ändern, so dass die Transmission zeitabhängig wird:

$$T(t) = 10^{-A(v,t)} \quad (2.3)$$

Gemessen wird die Änderung der optischen Dichte (A) zum Zeitpunkt t gegenüber dem Absorptionsquerschnitt des Ausgangszustands σ_0 :

$$\Delta A(v, t) = z \sum_i (\epsilon_i(v) - \epsilon_0(v)) c_i(t) \quad (2.4)$$

Wird eine chemische Reaktion durch die Messgröße ΔA beobachtet, wird die Absorptionsdifferenz zwischen Edukt- und Produktabsorption gebildet. Im Fall des hier mit Anregungs-Abtast-Spektroskopie untersuchten bRs ändert sich durch die Anregung im Laufe der Photoreaktion die Konzentrationen der Photoprodukte $c_i(t)$, sowie die Differenz der Extinktionskoeffizienten zwischen Produkt und Grundzustand BR₅₇₀.

Für die Praxis bedeutet Linearität in der Absorption, dass die Intensität des Abtastlichts nur ein Bruchteil des Anregungslichts sein darf, damit keine Veränderungen der Konzentrationen entstehen.

2.1.2 Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

Mit der fs-Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich werden die elektronischen Zustände und Übergänge innerhalb der Elektronensysteme von Molekülen beobachtet. Die Ergebnisse aus den Messungen der Absorption und der stimulierten Emission des elektronisch angeregten Zustands (S_1) und die Absorption der Photozyklusprodukte von Bakteriorhodopsin haben die in Kapitel 1.1.1.1 beschriebenen Modelle zum Primärprozess geprägt. Leider kann man mit den Beobachtungen der elektronischen Übergänge nur wenige Aussagen über die strukturellen Dynamiken auf molekularer Ebene machen². Man erfährt mehr darüber, indem man die molekularen Schwingungen mit Hilfe der IR- oder RR-Spektroskopie untersucht.

2.1.2.1 Vibronische Übergänge

In der Einleitung wird ein Potentialschema (Abbildung 1.3) für die elektronischen Übergänge im bR-Molekül verwendet, das nach dem Franck-Condon(FC)-Prinzip aufgebaut ist. Bei der vibronischen Molekülanregung ändern sich sowohl die Quantenzahl des π -Orbitals, als auch die Schwingungsquantenzahlen v . Die Beschreibung der Übergänge mit dem Franck-Condon-Prinzip beruht auf der *Born-Oppenheimer-Näherung*, die die Trennung

² Nur bei sehr hoher Zeitaufösung im sichtbaren Spektralbereich machen sich im frühern Zeitbereich niederfrequente Torsionsschwingungen in Form von Oszillationen bemerkbar [Kob2001].

der Kernschwingungen von den Elektronenbewegungen erlaubt. So kann das optische Übergangsmatrixelement als Produkt aus einem Matrixelement für elektronische und einem für Schwingungsübergänge beschrieben werden. Aus dem elektronischen Matrixelement gehen die Auswahlregeln hervor und es bestimmt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Übergang stattfinden kann.

Mit den Regeln des FC-Prinzips sind Aussagen über die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen vibronischen Übergänge, und damit auch über unterschiedliche Absorptionsintensitäten möglich. Ein anschauliches Bild zum Verständnis des FC-Prinzips ist, dass sich die Elektronen im Vergleich zum Kern schnell bewegen. Bei einem elektronischen Übergang wird sich die Lage und Geschwindigkeit der Kern-Koordinaten kaum ändern. Im FC-Schema wird ein senkrechter Pfeil zwischen den elektronischen Zuständen eingezeichnet. Die entsprechende Absorptionsbande ist dann am stärksten, wenn vom Schwingungsgrundzustand im S_0 in einen Schwingungszustand des S_1 gewechselt wird, der in der Potentialdarstellung mit dem Maximum seiner Wellenfunktion senkrecht darüber liegt. Übergänge zu den anderen Schwingungstermen sind ebenfalls möglich, aber mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Dies wird durch die FC-Faktoren beschrieben. Durch die Anregung kann sich der Bindungsabstand der Kerne im Molekül ändern. Wenn die Schwingungsgrundzustände der elektronischen Zustände nicht senkrecht übereinander liegen, wird im Fall der Absorption der Schwingungsübergang $\Delta v \neq 0$ sein³. Im FC-Schema bedeuten Pfeile, die eine Komponente parallel zur Reaktionskoordinate besitzen, dass mit der Reaktion Kernbewegungen einhergehen. Der Relaxationsprozess des Moleküls aus dem FC-Zustand $v \neq 0$ in den Zustand mit $v = 0$, läuft über Schwingungszustände ab. Wie schnell eine solche Relaxation im Anregungszustand oder eine Thermalisierung abläuft, hängt wiederum von der Möglichkeit der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ab.

Bei strahlungslosen Übergängen wird die Anregungsenergie von Molekülen in der Umgebung durch intermolekulare Wechselwirkung in Schwingungsenergie umgewandelt. Dieser Prozess geschieht auf einer Zeitskala von Pikosekunden. Angenommen das vibronisch angeregte Molekül befindet sich im elektronischen Grundzustand und die Anregungsenergie ist noch nicht durch intermolekulare Wechselwirkung relaxiert, so stellt sich die Frage, was intramolekular mit der Überschussenergie auf der Femtosekundenzeitskala passiert. Auf dieser Zeitskala soll das Molekül als isoliertes System betrachtet werden. So wird es eine schnelle Umwandlung der Überschussenergie durch intramolekulare Wechselwirkung geben. Für diese schnelle Umverteilung wird angenommen, dass Schwingungsniveaus v_i mit $i > 0$ nach der *Boltzmann-Verteilung* besetzt

³ In Emission beobachtet man im Prinzip die gleichen Bandenspektren wie in der Absorption. Allerdings ist der Ausgangspunkt der Emission nicht identisch mit dem Endpunkt eines Absorptionsprozesses. Durch intramolekulare Wechselwirkung findet zwischen Absorption und Emission eine Relaxation statt, da die Emission nur aus Zuständen mit $v = 0$ geschieht.

werden. Der Relaxationsprozess dieser heißen Schwingungen wird qualitativ durch eine zeitabhängige mittlere Temperatur für das Molekül beschrieben. Dies bedeutet, dass nicht nur der Übergang $v_0 \rightarrow v_1$, sondern auch andere Übergänge abgetastet werden können. Im Spektrum wird sich dies in Form einer Rotverschiebung der heißen Schwingungsbanden gegenüber der Absorptionsbande für $v_0 \rightarrow v_1$ auswirken (Kapitel 4.7.2.1).

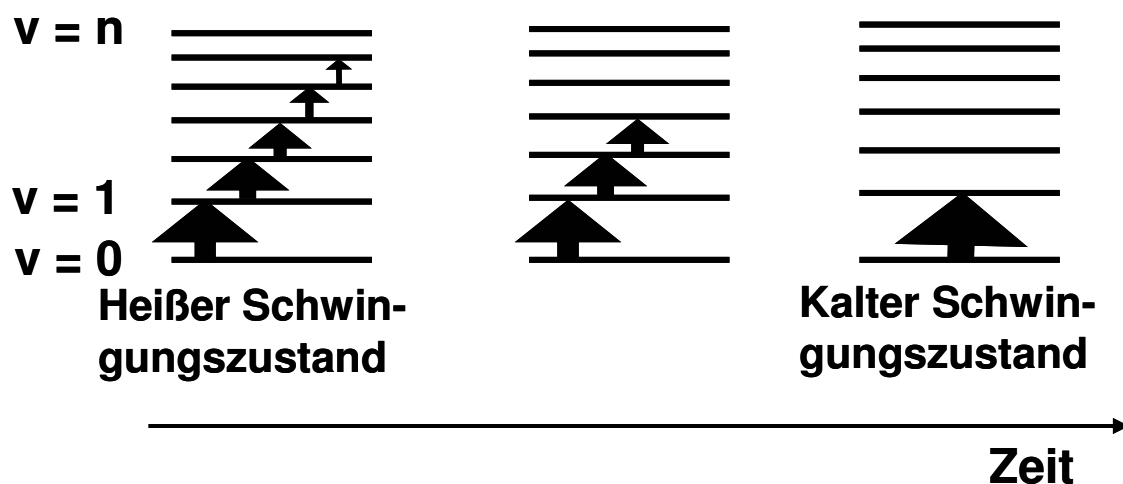
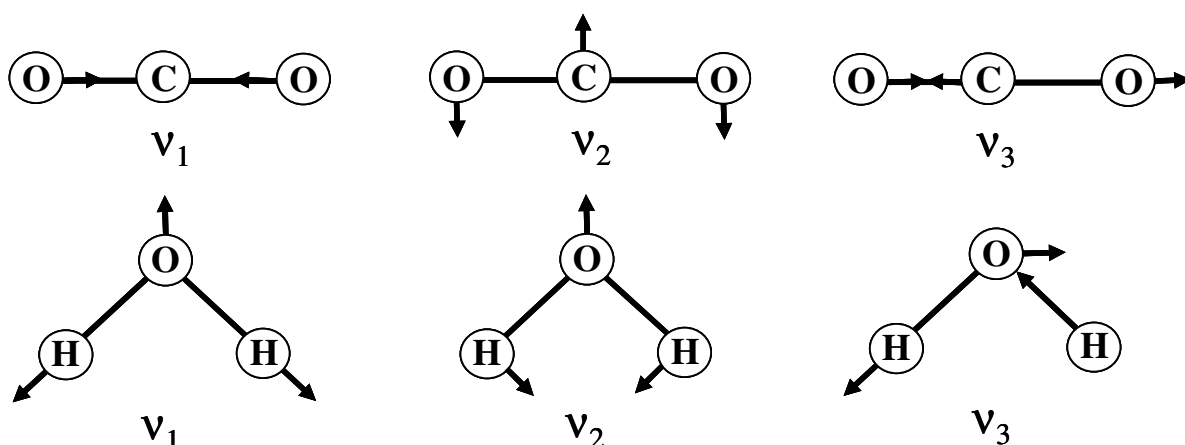


Abbildung 2.1:

Abkühlung heißer Schwingungszustände (die Pfeildicke skizziert die Besetzungsdichte). Links: Zu frühen Zeiten ist Überschussenergie auf die Schwingungszustände mit $v \neq 0$ verteilt. Mitte: Mit der Abkühlung gibt es weniger heiße Zustände. Rechts: Im kalten Zustand gibt es nur den Übergang $v_0 \rightarrow v_1$, da die anderen Zustände nicht besetzt sind.

2.1.2.2 Schwingungsmoden

Die Frequenzen der Übergänge zwischen elektronischen Niveaus liegen im sichtbaren und im ultravioletten Spektralbereich und die der Vibrationen im infraroten Spektralbereich. Für die Vibrationszustände sind die Kernbewegungen des Moleküls verantwortlich. Aus dem Kernabstand und der reduzierten Masse der beteiligten Atome lassen sich die Frequenzen der Eigenschwingungen abschätzen. Molekülverbindungen, die ein nicht verschwindendes Dipolmoment besitzen, absorbieren im infraroten Spektralbereich. Wasser besitzt z.B. in den Bereichen seiner Atome jeweils eine Partialladung. Da der Schwerpunkt von positiver und negativer Ladung aufgrund der verwinkelten Struktur nicht zusammenfällt, besitzt das Molekül ein nicht verschwindendes Dipolmoment. Wie in der Abbildung 2.1 zu erkennen ist, gibt es für das Wassermolekül unterschiedliche Schwingungsmoden. Jede besitzt im Spektrum ihre charakteristische Absorption. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, hängt die Intensität der Bande vom Übergangsdipolmoment, das die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt, ab. Am Beispiel von Wasser sollen die Normalmoden erklärt werden. Die Schwingungen des Moleküls werden dabei durch die Bewegung von separaten

**Abbildung 2.2:**

Normalschwingungen der Moleküle CO₂ und H₂O:

Oben: CO₂: Symmetrische Streckschwingung ν_1 : 1337 cm⁻¹; symmetrische Biegeschwingung ν_2 : 667 cm⁻¹; antisymmetrische Streckschwingung ν_3 : 2349 cm⁻¹. Unten: H₂O: Symmetrische Streckschwingung ν_1 : 3657 cm⁻¹; symmetrische Biegeschwingung ν_2 : 1595 cm⁻¹; antisymmetrische Streckschwingung ν_3 : 3756 cm⁻¹ [Hak1992].

ungekoppelten harmonischen Oszillatoren dargestellt. Ein Molekül besitzt $3N-6$ Normalmoden (N: Anzahl der Atome). Im Fall vom Wassermolekül erhält man drei Normalschwingungen: eine symmetrische Streckschwingung bei 3657 cm⁻¹; eine Biegeschwingung 1595 cm⁻¹ und eine antisymmetrische Streckschwingung 3756 cm⁻¹. Bei allen drei Normalschwingungen ändert sich das Dipolmoment periodisch, deshalb sind sie infrarotaktiv. Beim CO₂-Molekül gibt es auch drei Normalschwingungen: die Biegeschwingung ($\nu_2 = 667$ cm⁻¹), die antisymmetrische Streckschwingung ($\nu_3 = 2349$ cm⁻¹) und die symmetrische Streckschwingung ($\nu_1 = 1337$ cm⁻¹). Da das CO₂-Molekül (Abbildung 2.2) symmetrisch aufgebaut ist, ergibt sich bei der symmetrischen Streckschwingung keine periodische Dipolmomentsänderung, womit keine infrarote Aktivität vorliegt.

Im Fall der infraroten Absorptionsspektroskopie werden die Frequenzen und die Intensitäten der Absorptionsbanden bestimmt. Liegt eine Zuordnung zu einer molekularen Schwingungsmode vor, können Strukturinformationen über die beteiligten Molekülgruppen gewonnen werden. Ein Molekül wie das Bakteriorhodopsin, das aus mehreren 1000 Atomen besteht, hat eine große Anzahl von Schwingungsmoden, die sein charakteristisches Absorptionsspektrum prägen.

2.1.3 Optik der Femtosekundenpulse

Aufgrund der geringen Dauer von Femtosekundenpulsen besitzen diese Lichtpulse sehr hohe Feldstärken. Die Feldstärken der Titan-Saphir-Laserpulse mit einer Dauer von 150 fs sind so

hoch, dass nichtlineare Prozesse in dispersiven Medien auftreten⁴. Bei der Ausbreitung dieser intensiven Lichtpulse im Medium werden die Elektronen zu einer erzwungenen Oszillation angeregt, so dass eine induzierte, makroskopische Polarisation \mathbf{P} entsteht, die von der Intensität des eingestrahlten Lichts abhängig ist.

In der linearen Optik wird davon ausgegangen, dass in einem dispersiven Medium mit linearen optischen Eigenschaften der Brechungsindex $n(\omega)$ nur frequenzabhängig ist, die Frequenz des Lichts unverändert bleibt und, dass sich die Polarisation proportional zur eingestrahlten Feldstärke verhält. Aus der klassischen Elektrodynamik wird für die Polarisation \mathbf{P} hergeleitet:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = \varepsilon_0\chi \mathbf{E} \quad (2.5)$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ε hängt mit dem Brechungsindex n über $n = \varepsilon^{1/2}$ zusammen. Der Suszeptilität ist $\chi = \varepsilon - 1 = n^2 - 1$

In einem Medium mit nichtlinearer Suszeptilität setzt sich die Gesamtpolarisation aus Termen höherer Ordnung zusammen. Für die Polarisierbarkeit in einem nichtlinearen Medium in Abhängigkeit vom \mathbf{E} -Feld gilt:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots) \quad (2.6)$$

$\chi^{(i)}$ Suszeptilitätstensor i-ter Ordnung von Rang i

$\chi^{(1)}$ beschreibt die lineare Wechselwirkung von Licht und Materie, $\chi^{(2)}$ ist für die nichtlineare Wechselwirkung zweiter Ordnung verantwortlich. Die Beträge von $\chi^{(2)}$ oder höher sind sehr klein⁵, so dass ihr Beitrag erst bei sehr hohen Feldstärken wichtig wird. Die explizite Behandlung der Ausbreitung von Licht in einem nichtlinearen Medium erfordert die Benutzung der *Maxwell-Gleichungen*. Dazu setzt man $\mathbf{D} = \mathbf{P} + \varepsilon_0\mathbf{E}$ in die *Maxwellsche Wellengleichung* ein und erhält für den eindimensionalen Fall die nichtlineare Wellengleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} - (\chi + 1)\varepsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

In der Wellengleichung tritt auf der rechten Seite ein zusätzlicher Term auf, der zu den nichtlinearen Effekten führt, die in der linearen Optik nicht auftreten.

⁴ Zum Vergleich besitzt ein Laserstrahl mit 1 mm Durchmesser, 100 μJ Energie und einer Pulslänge von 170 fs eine Feldstärke von ca. 10^9 V/m; ein Valenzelektron im Atom mit $r = 10^{-10}$ m spürt eine Feldstärke in der gleichen Größenordnung. Befindet sich also ein Valenzelektron in dem starken elektromagnetischen Wellenfeld der Laserstrahlung, ist das Mitschwingen des Elektrons keine harmonische Bewegung um den Grund des Potentialtopfs mehr, sondern wird anharmonisch.

⁵ $|\chi^{(1)}| \sim 1$; $|\chi^{(2)}| \sim 10^{-10}$ cm/V; $|\chi^{(3)}| \sim 10^{-17}$ cm/V

2.1.3.1 Effekte zweiter Ordnung

An den $\chi^{(2)}$ -Prozessen sind drei Photonen beteiligt. In doppelbrechenden Medien können sich durch die Polarisierung zweiter Ordnung neben der fundamentalen Welle zwei weitere Wellen ausbreiten.

Setzt man in die Gleichung (2.6) für \mathbf{P} die monochromatische Welle $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ ein und kann die Terme, die höher als zweiter Ordnung sind, vernachlässigen. Die Polarisierung setzt sich aus einem linearen Teil, der mit der Frequenz der einfallenden Welle schwingt, einem konstanten Term und dem Term

$$\mathbf{P}_2 = \frac{\epsilon_0}{2} (\chi \mathbf{E}_0) \mathbf{E}_0 \cos 2\omega t \quad (2.8)$$

zusammen, der mit der doppelten Frequenz variiert. Die schwingenden Dipole werden wegen \mathbf{P}_2 Licht mit der doppelten Frequenz ausstrahlen. Man erzeugt die sogenannte *Zweite Harmonische*. Im Photonenbild ausgedrückt bedeutet dies, dass zwei Photonen der Frequenz ω zu einem Photon der Frequenz 2ω kombinieren, weswegen die $\chi^{(2)}$ -Prozesse als “3-Photonen-Mischung“ bezeichnet werden.

Die Richtung und Intensität dieser Polarisationswellen im Medium wird durch den Suszeptibilitätstensor bestimmt. In den Tensor gehen Materialeigenschaften, wie die Kristallsymmetrien und die Brechungsindizes ein. Aus den Symmetrieeigenschaften und der Wellenausbreitung bezüglich der Symmetrieachsen des Mediums ergibt sich eine Reduzierung der Tensorkomponenten. Für eine Vereinfachung werden die nicht verschwindenden Komponenten zu der effektiven Kopplungskonstanten d_{eff} zusammengefasst. Nimmt man eine einfallende Welle in Ausbreitungsrichtung \mathbf{k} an, deren Polarisationsvektor \mathbf{E} senkrecht zu der optischen Achse von einem uniachsialen doppelbrechenden Kristall steht, haben die neuen Wellen eine Polarisierung senkrecht zur Polarisierungsebene der einfallenden Welle. Für die weiteren Betrachtungen wird die optische Achse als z-Achse gewählt. In diesem Fall ist $E_z = 0$. Für die nicht verschwindende Komponente $P(2\omega)$ in z-Richtung erhält man:

$$P_z(2\omega) = 2 \epsilon_0 d_{\text{eff}} E_x(\omega) E_y(\omega) \quad (2.9)$$

2.1.3.2 Phasenanpassungsbedingung

Die nichtlineare Polarisation induziert Wellen, die sich bei dem 3-Photonen-Prozess mit den Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 ⁶, und mit der Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \omega_i/k = c/n(\omega_i)$ in dem Dielektrikum ausbreiten. Die Effizienz der nichtlinearen Effekte hängt davon ab, ob die von den einzelnen Oszillatoren des Dielektrikums abgestrahlten Teilwellen konstruktiv interferieren. Die Welle der verdoppelten Frequenz wird von der einfallenden Welle kohärent erzeugt. Breiten sich die Wellen mit unterschiedlicher Phasengeschwindigkeit aus, wird keine konstruktive Interferenz eintreten. Wenn ein Medium zwei Brechungsindizes besitzt, sind gleiche Phasengeschwindigkeiten möglich. So können sich die mikroskopischen Beiträge zu den induzierten Polarisationswellen zu zwei makroskopischen Wellen addieren, wenn die Phasenanpassungsbedingung für die Wellenvektoren der drei beteiligten Wellen erfüllt ist:

$$\mathbf{k}(\omega_3) = \mathbf{k}(\omega_1) \pm \mathbf{k}(\omega_2) \quad (2.10)$$

Für die Energieerhaltung gilt:

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad (2.11)$$

Für das Beispiel der Frequenzverdopplung gilt für die Energieerhaltung und Impulserhaltung:

$$\begin{aligned} \hbar 2\omega &= \hbar\omega + \hbar\omega \\ k(2\omega) &= 2k(\omega) \end{aligned} \quad (2.12)$$

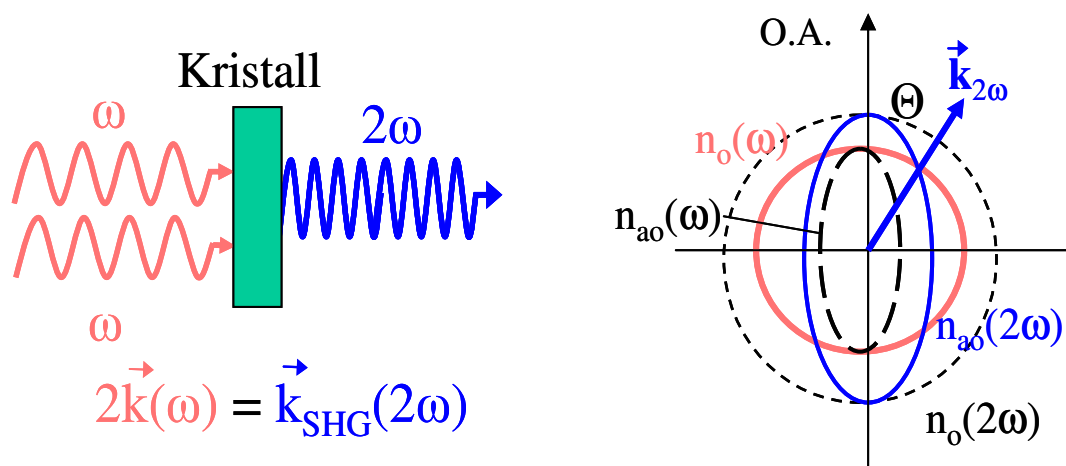


Abbildung 2.3

Links: Phasenanpassungsbedingung für die Erzeugung der *Zweiten Harmonischen* (SHG) aus der fundamentalen Frequenz ω im doppelbrechenden Kristall. Rechts: Die Ausbreitungsrichtung von $k_{2\omega}$ findet nur in der Richtung statt, in der sich die beteiligten Wellen mit gleicher Phasengeschwindigkeit v_{ph} ausbreiten. Dies wird unter dem Winkel Θ erreicht, wenn der außerordentliche Brechungsindex n_{a0} der *Zweiten Harmonischen* im negativ doppelbrechenden Medium gleich dem ordentlichen Brechungsindex n_o der fundamentalen Welle ist.

⁶ Begriffe: ω_1 : fundamentale Welle, ω_2 : *signal*-Welle, ω_3 : *idler*-Welle, wobei $\omega_2 < \omega_3$

Zur Erzeugung der *Zweiten Harmonischen* werden als nichtlineare Medien z.B. doppelbrechende Kristalle, wie Barium-Borat-Kristalle, verwendet. Für doppelbrechende Medien besteht ein Unterschied im Brechungsindex, welcher vom Winkel Θ des einfallenden Lichts zur optischen Achse abhängt. Dem ordentlichen Strahl wird der Brechungsindex n_o , und dem außerordentlichen Strahl n_{ao} , zugeordnet. Wählt man als erzeugende Welle den ordentlichen Strahl und als erzeugte Welle den außerordentlichen Strahl (bzw. umgekehrt), so wird der Phasenanpassungswinkel Θ so eingestellt, dass für die Brechungsindizes gilt: $n_o(\omega) = n_{ao}(2\omega)$.

Maximale Effizienz wird für die kollineare Ausbreitung von allen drei Wellen erreicht. Dies ist der Fall, wenn die Vektoren \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , \mathbf{k}_3 parallel zueinander sind. Wenn die Winkel zwischen den drei Wellenvektoren zu groß werden, wird der Überlappbereich zwischen den fokussierten Strahlen zu klein und die Effizienz der Frequenzmischung sinkt.

2.1.3.3 Parametrische Verstärkung und Differenzfrequenzmischung

Um Spektren mittels Laserspektroskopie zu erhalten, muss die Lichtquelle (Laser) ein entsprechend breites Spektrum abdecken. Die einfachste Methode, um die unterschiedlichen Wellenlängen für ein Experiment zu erreichen, besteht darin die Laserwellenlänge durchzustimmen. Jedoch ist der spektrale Bereich, der durch ein einzelnes Lasermedium abgedeckt werden kann, begrenzt. Mit Hilfe der hier beschriebenen nichtlinearen Prozesse werden aus den Titan-Saphir-Laserpulsen bei 775 nm polychromatische Femtosekundenpulse erzeugt. Durch die nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung ist eine Frequenzmischung möglich.

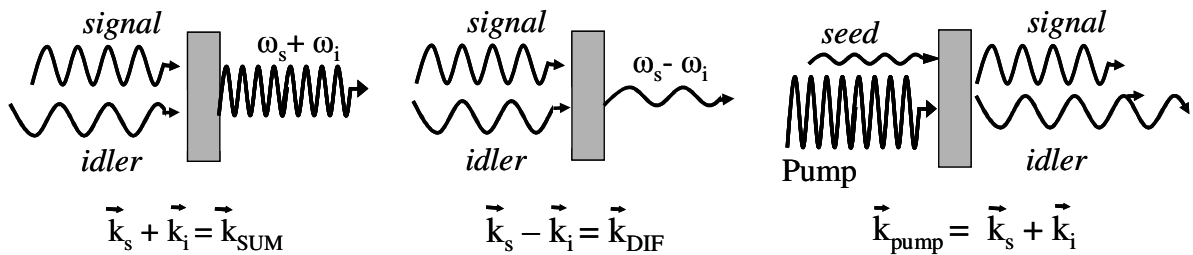
Es wird unterschieden zwischen der Summenfrequenzerzeugung (SFG):

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.13)$$

und der Differenzfrequenzerzeugung (DFG):

$$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2 \quad (2.14)$$

Für den jeweiligen Prozess ist es entscheidend, welcher Phasenanpassungswinkel im doppelbrechenden Kristall gewählt wird, um die jeweilige Phasenanpassung zu erreichen. Bei dem optisch parametrischen Verstärkungsprozess (OPA) werden aus einer energiereichen Welle (fundamentale) zwei Wellen (*signal* und *idler*) erzeugt, die sich gemäß der Phasenanpassungsbedingung im Kristall ausbreiten. Der gewünschte Prozess wird durch die kohärente Überlagerung einer intensitätsarmen Welle (*seed*) mit den Eigenschaften der zu erzeugenden Welle unterstützt und verstärkt.

**Abbildung 2.4:**

Summenfrequenz(SUM)- und Differenzfrequenz- (DIF) und optisch parametrischer Prozess in einem doppelbrechenden Medium. k_s : *signal*-Welle, k_i : *idler*-Welle.

Da der Winkel zwischen optischer Achse des Kristalls⁷ und der Ausbreitungsrichtung vom außerordentlichen Brechungsindex n_{ao} abhängt, kann über den Winkel die Phasenanpassung kontinuierlich eingestellt werden.

Ein Spezialfall der Summenfrequenzerzeugung ist die Frequenzverdopplung, also wenn $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ und $\omega_3 = 2\omega$ ist (Abbildung 2.5). Findet dieser Prozess in einem negativ doppelbrechenden Kristall (Typ I) statt, breitet sich die Zweite Harmonische als außerordentliche Welle aus: $n_{ao}(2\omega) = n_o(\omega)$. Wenn die fundamentale Welle senkrecht auf das unter dem Phasenanpassungswinkel geschnittene Kristallgitter trifft, erreicht man maximale Intensität für die frequenzverdoppelte Welle dadurch, dass der Poynting-Vektor parallel zum k -Vektor der verdoppelten Welle verläuft. Die Intensität der erzeugten Welle sinkt durch eine kleine Phasenfelanpassung Δk ($n(\omega) \neq n(2\omega)$), die sich über die Weglänge z entwickelt. Dies ist entscheidend für die Kohärenz der Wellen, die über die Kristalllänge erhalten bleiben muss.

$$\Delta k z = [2k(\omega) - k(2\omega)] z \quad (2.15)$$

wobei $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ ist.

Für die Intensität der Welle über die Kristalllänge L gilt:

$$I(2\omega) = I_{3,max} \sin^2[(\Delta k L / 2) / (\Delta k L) 2] \quad (2.16)$$

Falls die Länge L die Kohärenzlänge

$$L_{koh} = \pi / (2\Delta k) = \lambda / 4(n_{2\omega} - n_\omega) \quad (2.17)$$

erreicht, laufen die fundamentale Welle (λ) und die verdoppelte Welle ($\lambda/2$) aus der Phasengleichheit, so dass destruktive Interferenz beginnt und sich die Amplitude der verdoppelten Welle verringert.

⁷ Bei einem gebräuchlichen, negativ doppelbrechenden Kristall wird unterschieden zwischen Typ I und Typ II. Im Fall von Typ I ist die Lichtwelle E_3 mit der höchsten Frequenz die außerordentliche und E_1 und E_2 sind die ordentlichen Wellen. Typ II wird dadurch charakterisiert, dass E_1 und E_3 die ordentlichen Wellen sind und E_2 die außerordentliche Welle ist.

Was hier für die Erzeugung der *Zweiten Harmonischen* gezeigt wurde, gilt sowohl für die Summenfrequenz- als auch für die Differenzfrequenzerzeugung und den optisch parametrischen Prozess.

2.1.3.4 Weißlicht aus Selbst-Phasen-Modulation

Bei der Erzeugung eines Weißlichtkontinuums werden in einem nichtlinearen Medium durch intensive schmalbandige Lichtpulse Wellen unterschiedlichster Frequenzen induziert, so dass Licht in einem breiten Spektralbereich emittiert wird. Dieses Phänomen entsteht durch die Selbst-Phasen-Modulation des Lichts; ein Prozess dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$).

In einem Medium mit einer Gitterstruktur, das kein Inversionszentrum besitzt, ist der niedrigste, nichtverschwindende, nichtlineare Term von dritter Ordnung. Die Prozesse zweiter Ordnung löschen sich in diesen Medien aus. Der kubische Term führt zu einem intensitätsabhängigen Brechungsindex n , der sich für kleine Brechungsindexänderungen, vereinfacht als $n = n_1 + n_3|E|^2$ schreiben lässt. Femtosekundenpulse weisen eine sehr hohe Spitzenintensität auf, so dass dadurch der Brechungsindex an einem Ort x zeitlich stark variiert. In diesem Fall wirkt sich die Nichtlinearität des Brechungsindex über die Wellenzahl $k = 2\pi n/\lambda$ direkt auf die Phase der Lichtpulse aus. Nimmt man an, dass der Puls an der Stelle x im Medium mit dem Feldverlauf $E(x,t) = E_0(t)\cos(-\varphi(x,t))$ und der Phase

$$\varphi(x,t) = kx - \omega_0 t = -\omega_0 t + 2\pi x/\lambda_0 (n_1 + n_3 I(t)) \quad (2.18)$$

beschrieben werden kann, so berechnet man die Momentanfrequenz zu

$$\omega(t) = -\partial\varphi(x,t)/\partial t \quad (2.19).$$

Das heißt, die Frequenz des Lichtimpulses wird zeitabhängig. Da die Intensität von Null auf einen Normalwert ansteigt und dann wieder auf Null abfällt, wird zu Beginn des Pulses die Frequenz zu kleineren Werten (Rotverschiebung $\partial I(t)/\partial t > 0$), und am Ende des Pulses zu höheren Werten hin verschoben (Blauverschiebung $\partial I(t)/\partial t < 0$). Mit diesem Prozess, Selbst-Phasen-Modulation genannt, wird das Spektrum des Lichtpulses verbreitert. Man erhält für Femtosekundenpulse mit $\lambda = 775$ nm ein breites Weißlichtkontinuum zwischen 450 und 1500 nm. Die Pulse sind jetzt spektral breit, aber durch die Frequenzmodulation in der Zeitdomäne (*chirp*) in ihrer Pulsdauer verlängert. Das Weißlichtkontinuum wird in den optischen parametrischen Verstärkern eingesetzt, um dem durch die Phasenanpassung vorgegebenem Prozess Startphotonen (*seed*) zu geben. Die optisch parametrischen Prozesse beginnen aus diesem Grunde nicht aus dem Rauschen und laufen dadurch wesentlich intensitätsstabiler.

In der Praxis wird für die Erzeugung des Weißlichtkontinuums ein Laserstrahl mit geringer Energie in einem Saphirkristall fokussiert. Das ausgetretene Weißlicht hat eine andere Divergenz als durch die Fokussierung vorgegeben. Dieses Phänomen wird als Selbstfokussierung bezeichnet. Im Zentrum des Strahlquerschnitts befindet sich die höchste

Intensität, die dann zu den Flanken hin abnimmt. Lässt man diesen Puls durch ein Dielektrium laufen, so wird sich der Brechungsindex $n(\mathbf{r})$ im Zentrum aufgrund der Nichtlinearitäten vergrößern, während er sich in der Flanke kaum ändert. Somit ist der optische Weg im Zentrum nach Durchlaufen einer Materialdicke der Länge $n_3 I_0 L$ größer als in den Flanken; die Phasenflächen werden gekrümmt. Das Medium wirkt dann wie eine Linse und fokussiert den Strahl. Selbstfokussierung tritt sehr häufig auf, wenn hohe Lichtintensitäten lange Wege in optischen Komponenten durchlaufen. Falls der Brennpunkt der Selbstfokussierung im Medium liegt, kann dies zerstörerische Wirkung haben. Durch Verwendung von ausreichend großen Strahlquerschnitten lässt sich unerwünschte Selbstfokussierung verhindern.

2.2 Femtosekunden-IR-Spektroskopie

Um zu untersuchen wie und zu welchem Zeitpunkt in Biomolekülen Strukturveränderungen, Isomerisierungen oder Ladungsverschiebungen ablaufen, wurde ein Spektrometer aufgebaut, mit dem die Beobachtung von Schwingungsmoden im kompletten mittleren infraroten Spektralbereich in Abhängigkeit von der Zeit möglich ist. Die charakteristischen Molekülschwingungen liegen typischerweise in einem Spektralbereich zwischen 800 und 2000 cm^{-1} , so dass die Zentralwellenlänge der infraroten Pulse in dem Bereich zwischen 5000 und 12500 nm eingestellt werden können. Die spektrale Breite der Pulse sollte eine Vielkanaldetektion ermöglichen. Dazu muss eine spektrale Aufweitung vor der Detektion aufgebaut werden, mittels derer die Schwingungsbanden der Breite von 12 bis 18 cm^{-1} (FWHM) aufgelöst werden können. In den FTIR-Spektren wird in der Regel eine Auflösung zwischen 2 und 4 cm^{-1} verwendet.

Die zu erwartende Reaktionsdynamik erfordert eine ausreichende Zeitauflösung für die Experimente, um Prozesse mit einer Zeitkonstante von 0,5 ps aufzulösen. Um dies bei einer fundamentalen Pulslänge von 170 fs zu realisieren, müssen die nichtlinearen Einflüsse auf die Pulsdauer klein bleiben, damit ein IR-Puls gleicher Dauer erzeugt werden kann.

Wie aus IR-Untersuchungen bekannt ist, sind die anregungspulsinduzierten Absorptionsänderungen im Schwingungsspektrum des bR-Moleküls nur sehr klein. Die Signalgrößen betragen nur ungefähr 1/1000 der Gesamtabsorption (1OD) der Probe und bedingen damit einen hohen Anspruch an die Intensitätsstabilität der Anregungspulse und der Abtastpulse und eine rauscharme Detektionseinheit.

2.2.1 Methode

In einem Anrege-Abtast-Spektrometer müssen die Anregungs- bzw. Abtastpulse aus den Pulsen des Titan-Saphir-Lasersystems erzeugt werden. Beide Strahlengänge sind in etwa

gleich lang, so dass beide Pulse am Ort der Probe gleichzeitig eintreffen. Über eine steuerbare Verzögerungsstrecke wird die Wegstrecke des Anregungsstrahls für das Zeitfenster eines Experiments schrittweise so verändert, dass der Anregungspuls nach dem Abtastpuls (negative Verzögerungszeit) bzw. vor dem Abtastpuls (positive Verzögerungszeit) eintrifft. Die Messgröße ist die Absorption der Probe, die durch den VIS-Anregungspuls verändert wird, in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t_D und der Wellenzahl (Frequenz). Das Resultat ist eine Zeitspur (Transiente) der gemessenen Absorptionsdifferenz.

$$\Delta A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D) = A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D) - A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_0) \quad (2.20)$$

$A(\tilde{\nu}, t_0)$: Absorption bei der Abtastwellenzahl $\tilde{\nu}$ der Probe ohne Anregung, also mit $t_0 < 0$,

$A(\tilde{\nu}, t_D)$: Absorption zum Verzögerungszeitpunkt t_D .

Für $t_D > 0$ gilt:

$$\Delta A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D) = A(\text{angeregte Probe}) - A(\text{unangeregte Probe}) \quad (2.21)$$

Da nur ein kleiner Teil der vielen Schwingungsmoden des Proteins durch die Anregung beeinflusst wird, wird durch die Bildung der Absorptionsdifferenz zwischen angeregter und nichtangeregter Probe die unveränderte Hintergrundabsorption heraussubtrahiert. Das resultierende Spektrum besteht aus negativen (Produkt) und positiven (Edukt) Absorptionsbanden. Die größten Absorptionsänderungen sind mit 20 mOD gemessen worden, die kleinsten noch messbaren Absorptionsänderungen liegen bei $\sim 0,2$ mOD. Um statistisches Rauschen zu verringern, wird zu jedem Zeitpunkt das Experiment mehrfach wiederholt und anschließend gemittelt.

2.2.2 Der Titan-Saphir-Laser

Die fundamentalen ultrakurzen Laserpulse kommen aus einem Titan-Saphir-Lasersystem. Es besteht aus einem Faseroszillator (Femtolite 780, Imra), der mit einer Repetitionsrate von 50 MHz arbeitet. Seine Pulse bei 775 nm und 100 fs FWHM-Breite werden in einen CPA (Chirped-Pulse-Amplifier, Clark MRX-1) eingekoppelt. Dieser liefert für die beschriebenen Experimente Ausgangspulse mit der Energie von 0,6 mJ bei einer Repetitionsrate von 700 Hz. Die Pulslänge wird mit einem Autokorrelator zu 170 fs bestimmt.

2.2.2.1 Der Faseroszillator

Im beschriebenen Aufbau ersetzt der Faseroszillator einen Titan-Saphir-Oszillator (Clark-MRX, NJA-4; 750 bis 870 nm), der durch einen Ar^+ -Laser (Coherent, Innova-310, all line, cw, 8 W) angeregt wurde. Das Oszillatorprinzip des ersetzten Systems basiert auf dem passiven "Kerr Lens Mode Locking". Mit ihm wurden Femtosekundenpulse (100 MHz) mit

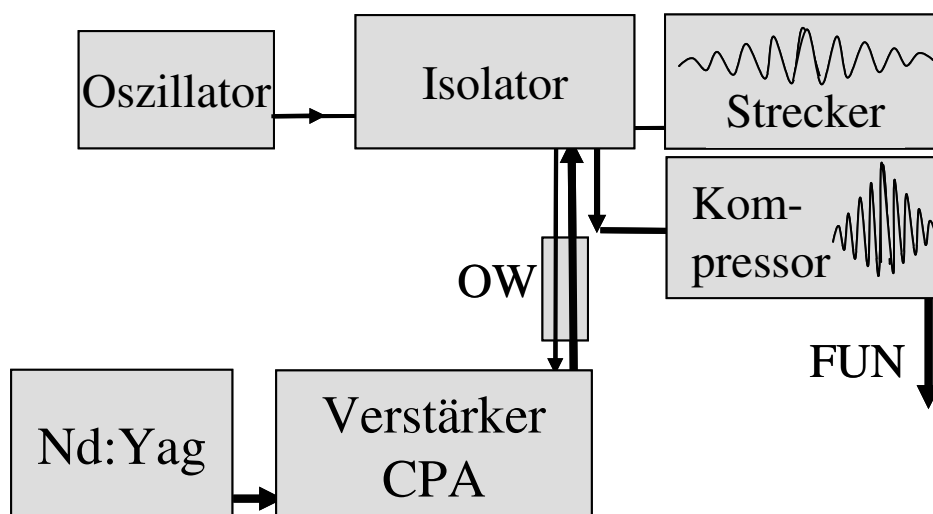


Abbildung 2.5:

Titan-Saphir-Laser CPA 1000 von Clark (FUN: fundamentale Welle: 775 nm; 170 fs). Die Oszillatorpulse sind die *seed*-Pulse für den Verstärkungsprozess. Eine Pockelszelle im Verstärker koppelt die verstärkten 775 nm-Pulse mit 700 Hz aus (OW: optische Weiche; Nd:Yag-Laser).

einer Pulsbreite von ~ 100 fs und 400 mW erzeugt. Dieser Einheit fehlte eine thermische Stabilisierung, was eine Ursache für Pulsschwankungen war und somit den hohen Leistungsanspruch nicht mehr erfüllte. Zudem war der Ar^+ -Laser durch den regelmäßigen Wartungsaufwand nicht mehr rentabel. Der Faseroszillator ist ein kompaktes zuverlässiges Gerät. Die Technologie für die Pulserzeugung stammt aus der Telekommunikationsindustrie und hat sich dort durch zuverlässigen wartungsfreien Dauerbetrieb bewährt. In eine Glasfaser wird mit Hilfe einer Leuchtdiode Licht einer Wellenlänge von 1550 nm eingekoppelt. Durch die Modenkopplung, die aus einer Anordnung von $\lambda/4$ -Platten besteht, entstehen in dem Glasfasermedium solitäre Wellen (Solitonen). Der ausgekoppelte Puls wird vor dem Austritt verdoppelt, so dass man mit 775 nm genau den Arbeitsbereich vom Titan-Saphir-Laser trifft. Der Laserstrahl besitzt ein gut kollimiertes Strahlprofil in Form einer TEM₀₀-Mode und eine Ausgangsleistung von 12 mW. Der Oszillatorpuls dient nicht nur als *seed* für den Titan-Saphir-Verstärker, sondern bildet den Zeitgeber für das System, so dass synchronisiert mit 700 Hz ein verstärkter Puls ausgekoppelt wird.

2.2.2.2 Die Pulsverstärkung (CPA)

Der Strahlweg des Oszillatorstrahls führt in den Isolator (optische Weiche). Die Funktion der Weiche besteht darin, zwei kollinear übereinander liegende Pulszüge aus entgegengesetzten Richtungen zu trennen. Der *seed*-Strahl wird zunächst durch den Strecker geführt. Dort erfährt er an einem Gitter eine große negative Dispersion (chirped pulse). Die Pulslänge liegt im Bereich von 200 ps. Der Puls wird anschließend im regenerativen Titan-Saphir-Verstärker verstärkt. Dieser besteht aus einem Resonator, in dessen Strahlengang eine

Pockelszelle, die über Polarisationsdrehung die Ein- und Auskopplung der Laserstrahlung mit einer Repetitionsrate im kHz-Bereich steuert. Die Pumpenergie für die Verstärkung stammt aus einem multimode Nd:Yag-Laser (8 W @ 1 kHz bei 532 nm; Clark). Vor dem Ein- und Ausgang des Titan-Saphir-Verstärkers musste der Strahlengang modifiziert werden. Eine zusätzliche optische Weiche sorgt für die Unterdrückung von intensiven Rückreflexen in den Oszillator und bewahrt ihn damit vor Beschädigung. Der negative *chirp* der verstärkten Pulse wird im Kompressor aufgehoben, so dass die Ausgangspulse eine Länge von ~ 170 fs haben. Die Ausgangsenergie nach dem Kompressor von 0,6 mJ wird genutzt, um das fs-IR-Spektrometer zu betreiben. Für rauscharme Messergebnisse mit dem Spektrometer, dessen Aufbau im folgenden Kapitel beschrieben wird, ist eine hohe Intensitätsstabilität der fundamentalen Pulse wichtig, da die Pulsintensität in die nichtlinearen Prozesse quadratisch eingeht. Das Lasersystem hat durch die Modifikationen des Oszillators und der Pockelszelle nur noch eine maximale Intensitätsabweichung von 1 %. Dies sind gute Voraussetzungen, um mit den nichtlinearen Prozessen ebenfalls intensitätsstabile Abtast- und Anregungspulse zu erzeugen.