

Kapitel 3

Aufbau des Femtosekunden-IR-Spektrometers

Die fundamentalen Eingangspulse für das Anregungs-Abtast-Spektrometer sind 170 fs lange Titan-Saphir-Laserpulse bei 775 nm mit 0,6 mJ Energie. In zwei getrennten optischen Aufbauten werden aus diesen Pulsen sowohl der Anregungs- als auch der Abtastpuls generiert (Abbildung 3.1). In den Aufbauten werden die beschriebene Weißlichterzeugung

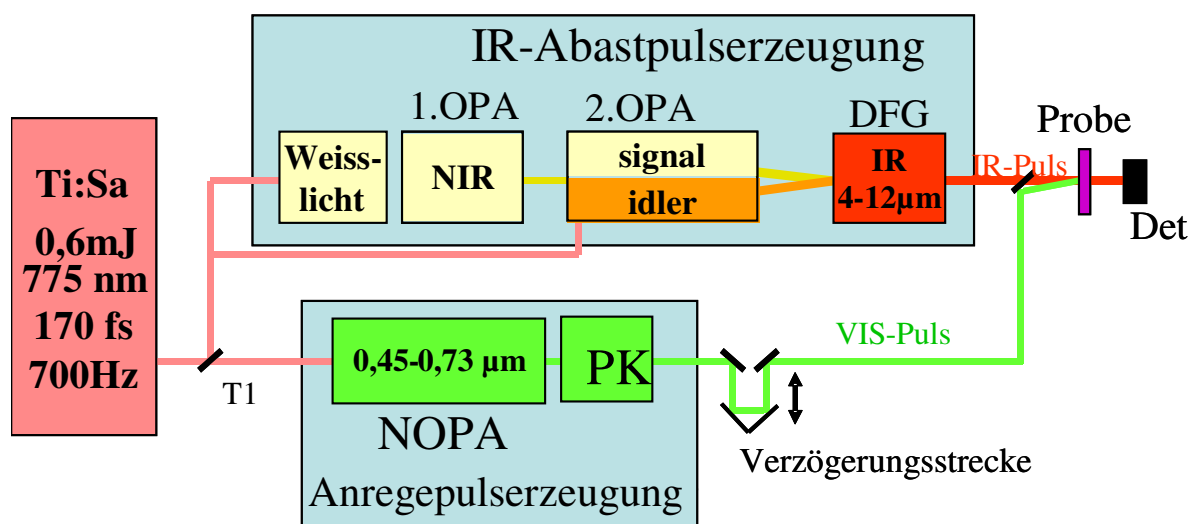


Abbildung 3.1: Schema des Spektrometersaufbaus (Ti:Sa: Titan-Saphir, DFG: Difference Frequency Generation, PK: Prismenkompressor, (N)OPA: (nichtkollinear) optischer parametrischer Verstärker, VIS: sichtbares Licht, Det: Detektion). Das Anregungs-Abtast-Spektrometer besteht aus der IR-Erzeugung für den Abtastpuls und einem NOPA mit Prismenkompression für die Anregungspulserzeugung. Der Anregungspuls wird gegenüber dem Abtastpuls verzögert. Mit der Vielkanaldetektion werden bei 20 Wellenzahlen simultan anregungspulsinduzierte Absorptionen aufgenommen.

und der optisch parametrische Prozess genutzt, um breitbandige durchstimmbare Lichtpulse zu erhalten. Die räumlich und zeitlich kohärenten Pulse werden in Mischkristallen so überlagert, dass die Phasenanpassungsbedingungen für Verstärkung oder Frequenzmischung erfüllt werden. Der Anregungspuls liegt bei 570 nm, der Abtastpuls im mittleren infraroten Spektralbereich (MIR). Die spektrale Breite der Abtastpulse ist mit 100 cm^{-1} breit genug, um für die Datenaufnahme die Vielkanaldetektion einzusetzen. Mit ihr ist es möglich, die Absorption bei mehreren Wellenzahlen simultan aufzunehmen, wodurch eine große Messzeiterparnis gegenüber der Einkanaldetektion erreicht wird.

3.1 Erzeugung des IR-Abtastpulses

In Abbildung 3.2 sind der Strahlengang und die optischen Komponenten für die IR-Erzeugung skizziert. Die IR-Erzeugung besteht aus zwei optischen parametrischen Verstärkungsstufen. Durch sie werden im nahinfraroten Spektralbereich intensive Lichtpulse erzeugt, die durch Differenzfrequenzmischung (DFG) IR-Pulse im mittleren infraroten Spektralbereich (MIR) generieren [Sei1994; Ham1997c; Ham2001].

Durch den Strahlteiler T1 (Abbildung 3.1) wird von den 0,6 mJ der Fundamentalen 775 nm-Pulse (FUN) 0,3 mJ für die IR-Erzeugung zur Verfügung gestellt. Am Strahlteiler T2 wird

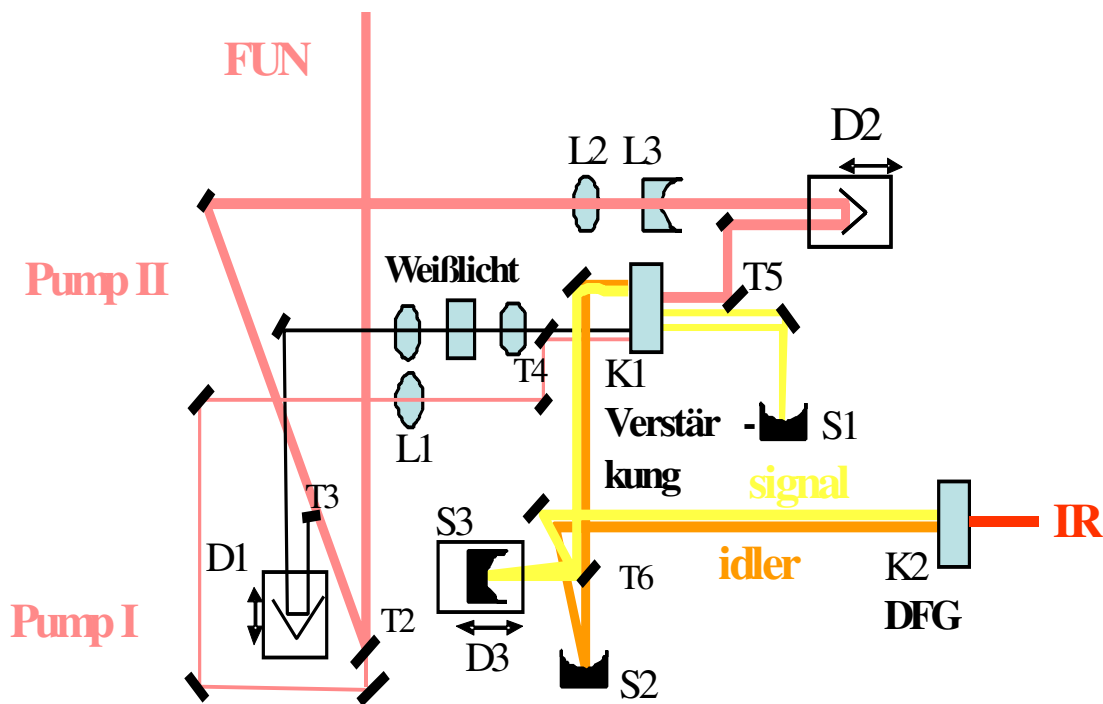
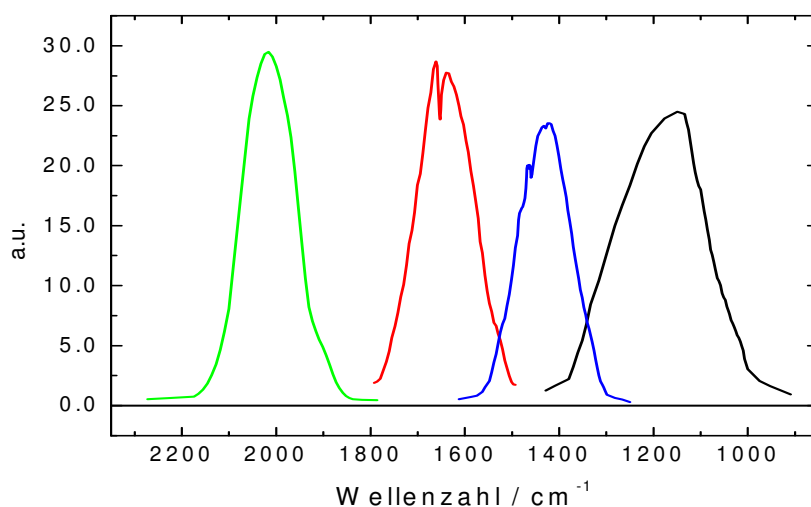


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau der IR-Erzeugung (FUN: fundamentaler Puls, T: Strahlteiler, S: Konkavspiegel, L: Linse, D: Verzögerungsstrecke um die Laufwege zwischen *seed*- und Pumpstrahl auszugleichen, K1: BBO-Kristall zur Verstärkung (wird zweimal durchlaufen), K2: AgGaS₂-Kristall zur IR-Erzeugung).

**Abbildung 3.3**

Im Wellenzahlbereich zwischen 1000 und 2000 cm^{-1} sind exemplarisch die Spektren vom IR-Pulsen dargestellt mit einer Pulsbreite von $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM).

die Pumpenergie für die erste (20 %) und die zweite (80 %) Verstärkungsstufe aufgeteilt. Im Strahlengang ausgehend von T2 bis K1 über L1 und T4 haben die Pulse gerade so viel Energie, dass durch den im Kristall K1 liegenden Fokus kein Weißlicht erzeugt wird. Der Pumpstrahl I wird mit einer plankonvexen Linse (L1; $f = 500 \text{ mm}$) gebündelt. Mit einem variablen Neutraldichtefilter werden am K1 3 bis 6 μJ eingestellt. Im Strahlengang für die Anregungspulse der zweiten Verstärkungsstufe (Pump II) teilt der 4 %-Strahlteiler T3 die Energie für die Weißlichterzeugung ab. Mit einer Irisblende und einem Neutraldichtefilter wird die Energie, die in einer 3 mm dicken Saphirscheibe fokussiert wird, so geregelt, dass ein homogener intensitätsstabiler Weißlichtspot entsteht. Eine plankonvexe Linse ($f = 100 \text{ mm}$) bündelt das Weißlicht zu einem Fokus im Kristall K1.

Im Kristall K1 werden die Pumppulse mit den Weißlichtpulsen zeitlich und räumlich überlagert. Die im Weißlicht enthaltenen Wellenlängen zwischen 1200 und 1500 nm dienen als *seed* für den parametrischen Verstärkungsprozess im 5 mm langen Typ II BBO-Kristall¹. Unter dem Phasenanpassungswinkel $\Theta = 37^\circ$ des Kristalls wird eine *signal*-Welle (1200 bis 1500 nm) und eine *idler*-Welle (1700 bis 1900 nm) erzeugt. Das Weißlicht hat die Funktion, dem Prozess die Startbedingungen zu geben, so dass die Erzeugung von *signal*- und *idler*-Pulsen effizient abläuft. Es wäre auch möglich den parametrischen Prozess mit geringerer Effizienz aus dem Rauschen, also ohne Weißlicht, starten zu lassen.

Die divergente *signal*-Welle wird auf den konkaven Spiegel S1 ($f = 500 \text{ mm}$) zur Kollimierung gelenkt und auf dem gleichen Weg zum Kristall K1 zurückgebracht². Dort

¹ Vorteile von BBO-Kristallen sind ihre spektrale breitbandige Verwendungsmöglichkeit und ihre hohe Zerstörschwelle von $> 50 \text{ GW/cm}^2$.

² Der *idler* wird durch den dichroitischen Spiegel zwischen K1 und S1 ausgekoppelt. Nur der *signal* dient als *seed* für die zweite Verstärkungsstufe.

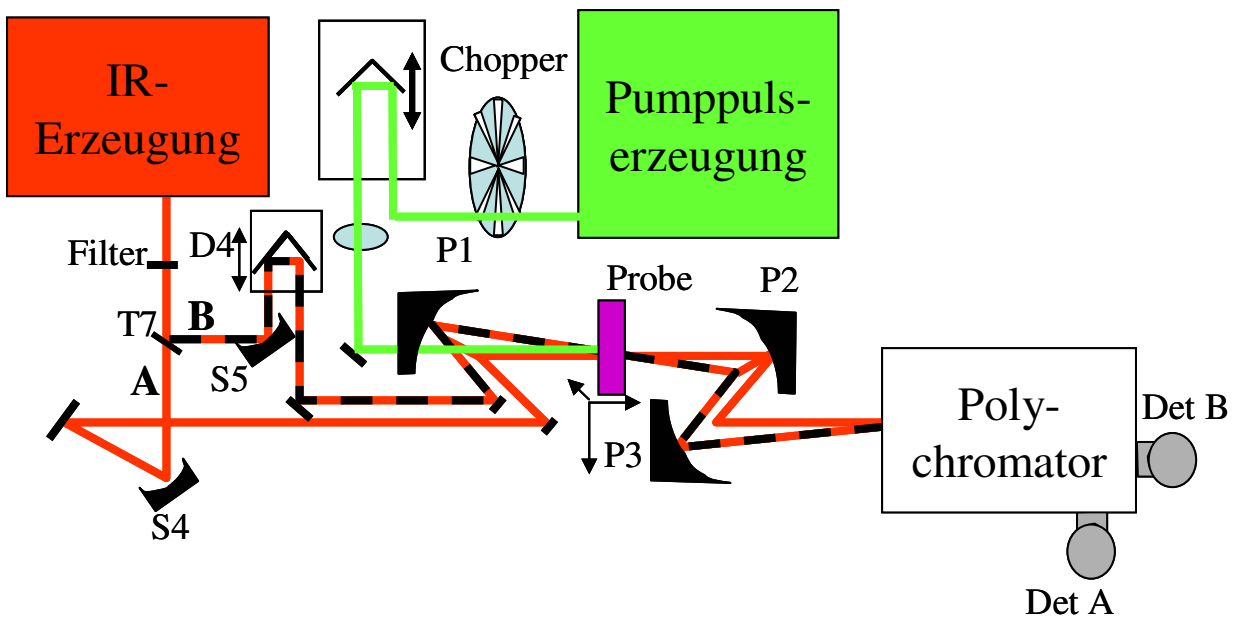


Abbildung 3.4:

Strahlengang der IR-Abtastpulse im Probenbereich: Durch Strahlteilung gibt es zwei IR-Strahlengänge, die mit dem Pumpstrahl in der Probe überlagert werden; so können zwei unterschiedliche Spektralbereiche mit den Detektorzeilen simultan ausgemessen werden. Die Darstellung der Strahlen von P1 bis P3 ist in Seitenansicht gegeben, da A und B vertikal übereinander liegen.

trifft sie mit dem Pumpstrahl II zusammen. Dessen Strahldurchmesser wird auf dem Weg von T2 zu K1 durch ein Teleskop von 8 auf 2 mm reduziert. Durch einen Neutraldichtefilter wird eine Energie von ca. 150 μJ eingestellt. Für den parametrischen Prozess der zweiten Verstärkungsstufe dient die *signal*-Welle aus dem ersten Prozess als *seed*-Welle. Die *seed*- und die Pumpwelle liegen kollinear und kollimiert übereinander. Das Resultat ist eine verstärkte *signal*- und *idler*-Welle mit jeweils maximal 15 μJ . *Signal*- und *idler*-Welle verlaufen unterhalb und entgegengesetzt zum Weißlichtstrahl, aber in der gleichen vertikalen Ebene. Durch den Strahlteiler T4 wird die restliche Pumpstrahlenergie von den beiden Wellen abgetrennt. Nach der Transmission von T4 treffen sie unterhalb des Weißlichtstrahls auf einen Spiegel, der sie zum Strahlteiler T6 lenkt. Die Beschichtung von T6 ist so gewählt, dass er die *idler*-Welle durchlässt und die *signal*-Welle reflektiert (dichroitischer Spiegel: HR: 1200 bis 1500 nm; HT: 1600 bis 2000 nm). Beide Wellen sollen in dem AgGaS_2 -Kristall K2 (2 mm dick) räumlich und zeitlich überlagert werden. Damit die unterschiedliche Laufzeit der Wellen ausgeglichen werden kann, ist der Spiegel S3 auf eine Verzögerungsstrecke (D3) mit Mikrometerschraube gesetzt. S2 und S3 sind Konkavspiegel mit einer Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$. Die beiden fokussierten Wellen treffen koaxial verlaufend auf den Kristall K2. K2 ist in einem Winkel von $\Theta = 52^\circ$ geschnitten, so dass eine optimale Phasen Anpassung für die Differenzfrequenzerzeugung (Typ I) erreicht wird. Es können Pulse zwischen 800 und 2500 cm^{-1} mit einer Breite von ca. 100 cm^{-1} (Abbildung 3.3) erzeugt werden.

Um diese Breite zu erreichen, ist es entscheidend, dass genügend kurze *signal*- und *idler*-Pulse vorliegen, die eine gute kollineare Justierung aufweisen. Eine gute Justierung ist in diesem Fall nicht trivial, weil das nahinfrarote Licht außerhalb der Wahrnehmung des Auges liegt.

Der Einsatz von IR-Sensorkarten ist bedingt möglich, da ihre Sensitivität oberhalb von 1500 nm stark nachlässt. Umso schwieriger wird die Justierung des mittleren infraroten Strahlengangs und der räumlichen Überlagerung mit dem Pumpstrahl in der Probe, da gegenwärtig keine einfache Technik den IR-Strahl sichtbar machen kann. Das wichtigste Hilfsmittel hierfür sind die *Zweiten Harmonischen* von *signal*- und *idler*-Welle, die zusätzlich zu der DFG mit geringer Intensität in K2 entstehen. Da *signal*- und *idler* vor K2 koaxial zueinander sind, verlaufen die erzeugte IR-Strahlung sowie die *Zweiten Harmonischen* hinter K2 ebenfalls koaxial, so dass sie als Führungsstrahl genutzt werden können. Die erzeugte IR-Energie beträgt maximal 1 μJ .

Der Strahlengang der IR-Pulse ist in Abbildung 3.4 skizziert. Hinter der DFG blockt ein Langpassfilter (cut on: 2,4 μm) *signal* und *idler*. Der Strahlengang wird durch den Stahlteiler T7 intensitätsmäßig zu je 50 % in Strahlengang A und B aufgeteilt. Beide Strahlen werden durch Konkavspiegel (S4 und S5: $f = 300 \text{ mm}$) kollimiert, so dass sie einen Durchmesser von 7 mm haben. Der große Durchmesser D_{probe} wird wichtig für die räumliche Überlagerung in der Probe. Es muss garantiert sein, dass der Pumpstrahlfokus größer als der Probestrahlfokus ist, damit nicht ungepumptes Probenvolumen abgetastet wird. Da der Durchmesser der Strahlentaille im Fokus proportional mit λ/D_{probe} wächst, kann die gegenüber der Anregungswellenlänge zehnfach längere Abtastwellenlänge nur durch die Aufweitung des Strahldurchmessers ausgeglichen werden. Die Detektorzeilen A und B, die entsprechend zu den Strahlengängen A und B gehören, besitzen hinter dem Polychromator jeweils ein Detektor-Array aus zehn MCT-Photowiderständen (Mercury-Cadmium-Tellurid). Der Laufzeitunterschied vom Probestrahl A gegenüber B wird durch die Verzögerungsstrecke D4 ausgeglichen. Beide Strahlen verlaufen parallel in einer vertikalen Ebene mit einem Abstand von 18 mm übereinander, bevor sie auf den Parabolspiegel P1 treffen. P1 (P1, P2 und P3: $f = 120 \text{ mm}$, Off-Axis-Typ, $\varnothing = 3,8 \text{ cm}$) fokussiert die Strahlen in einem Brennpunkt in der Probe. Anschließend werden die Strahlen durch P2 wieder kollimiert und kollinear ausgerichtet. Die Brennebene von Parabolspiegel P3 liegt in der Eintrittspaltebene des Polychromators. Diese Fokussierung sorgt für eine gute Ausleuchtung des Gitters und für eine fokussierte Abbildung in der Austrittsebene, in der die Detektorzeilen stehen. In dem Polychromator befinden sich drei Gitter mit unterschiedlicher Strichdichte und wellenlängenabhängigen Reflexionsgrad. Für das MIR wird ein Gitter mit 150 Strichen/mm verwendet, das den maximalen Reflexionsgrad bei einer Wellenlänge von 6 μm hat. Die Dispersion wurde mit 19,5 nm/mm bestimmt und ist über den ganzen Spektralbereich konstant. Diese Angabe ist wichtig für die Wellenlängeneichung der Detektorelemente, die

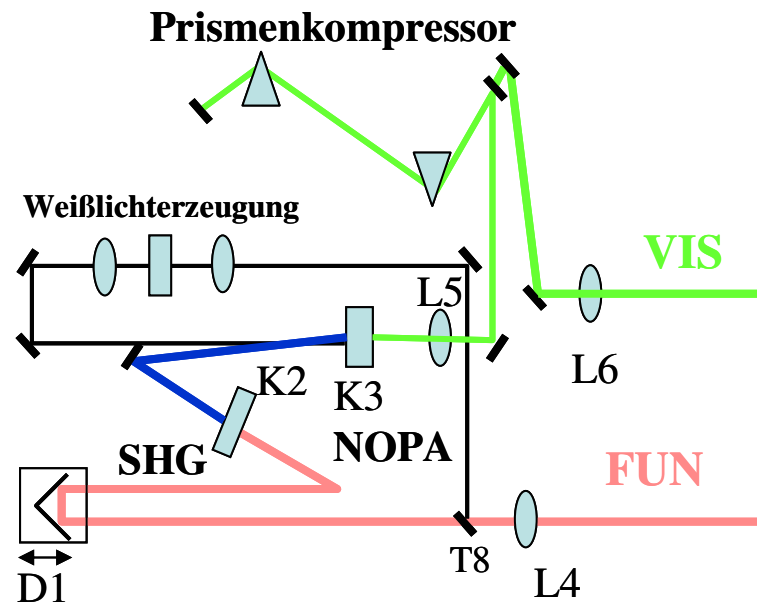
einen Abstand von 1 mm haben. Bringt man das Gitter in die Stellung "0-nm", so dass die 0-te Ordnung der Beugung reflektiert wird, fällt der spektral unaufgelöste Strahl komplett auf ein einzelnes Detektorelement einer Zeile, dem sogenannten Zentralelement. Stellt man nun am Polychromator die gewünschte Wellenlänge ein, ist diese jetzt durch die Eichung mit dem Zentralelement verbunden. Über die Dispersion von 19,5 nm/mm wird den weiteren Elementen die entsprechende Wellenlänge (bzw. Wellenzahl) zugeordnet.

Im IR-Spektrum des Wassermoleküls zwischen 800 und 4000 cm^{-1} liegen die Banden für die antisymmetrische und die symmetrische Streckschwingung und für die Biegeschwingung (Abbildung 2.3) ebenso wie für eine Vielzahl von Rotationsbanden. Die Absorption dieser Banden von gasförmigem Wasser in der Luft überlagert sich mit den charakteristischen Absorptionsbanden der Proteine. Um die starken Intensitätsverluste im Probepuls zu verhindern, wird in dem Bereich des MIR-Strahlengangs das Gehäuse mit Trockenluft gespült. Ein Adsorptionstrockner (KMA25 von Zander) filtert die Luftfeuchtigkeit aus der Hausdruckluft und versorgt das Gehäuse kontinuierlich mit Trockenluft. Das gasförmige Wasser hat zudem Einfluss auf die IR-Pulslänge (Abbildung 3.10). Durch die Dispersion im Wasserdampf wird die Pulsdauer gestreckt und verschlechtert somit die Zeitauflösung.

3.2 Erzeugung des sichtbaren Anregungspulses

In Abbildung 3.5 ist die Anregungspulserzeugung skizziert. Der Anregungspuls dient dem Auslösen der Photoreaktion. Dafür wird ein Puls im sichtbaren Spektralbereich, mit geringer Pulsbreite (< 150 fs) und ausreichend Energie (max. 0,6 μJ) je nach Fokussierung in der Probe gebraucht. Der Anregungspuls wird durch einen nichtkollinearen parametrischen Verstärker (NOPA) erzeugt [Wil1997; Cer1997]. Am Strahlteiler T1 werden 300 μJ durch eine Plankonvexlinse L4 ($f = 1000$ mm) in den NOPA gelenkt. Ein geringer Teil wird für eine Weißlichterzeugung genutzt, der andere Teil (200 μJ) wird durch den BBO-Kristall K2 (Typ I, $\Theta = 30^\circ$; 500 μm) frequenzverdoppelt. Das blaue Laserlicht (387 nm) mit ca. 40 μJ wird unter dem Nichtkollinearitätswinkel Ψ im BBO-Verstärkerkristall K3 (Typ I, $\Theta = 26^\circ$; 2 mm) mit dem Weißlichtstrahl überlagert. Die Linse L4 wird so im Strahlengang der fundamentalen Welle positioniert, dass der Fokus 8 cm hinter dem Kristall K3 liegt. Die Bündelung der Fundamentalen reicht aus, um mit genügender Effizienz in K2 die *Zweite Harmonische* zu erzeugen. Wie bei dem OPA-Prozess in der IR-Erzeugung dient das Weißlicht als *seed* für die Verstärkung, die blaue (387 nm) Strahlung liefert die Pumpenergie für den Verstärkungsprozess.

Der NOPA-Aufbau wird in diesem Spektrometer gegenüber einem kollinearen Aufbau bevorzugt, nicht wegen der Möglichkeit kürzere Puls als 40 fs-Pulse zu erzeugen, sondern wegen dem kompakten Aufbau, der guten Intensitätsstabilität, der spektral breiten


Abbildung 3.5:

Anregungspulserzeugung (SHG: Second Harmonic Generation, NOPA: noncollinear optical parametric amplifier, FUN: fundamentale 775 nm-Pulse, K2: BBO-Kristall (500 μm), K3: BBO-Kristall (2 mm), T: Strahlteiler, L: Linse, D1: Verzögerungsstrecke).

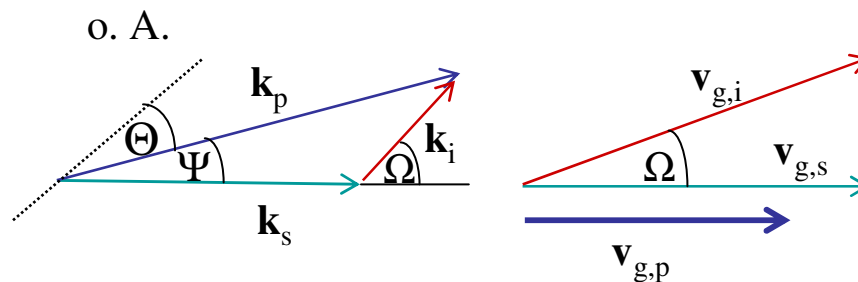
Durchstimmbarkeit und der variablen Pulskompression.

Der nichtkollineare Aufbau ermöglicht es, Pulse mit einer sehr großen spektralen Breite zu erzeugen. Die Pulsdauer ist über das Zeit-Bandbreiten-Produkt mit der spektralen Breite verknüpft. Für Gauß-förmige Pulse gilt das Zeit-Bandbreiten-Produkt:

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq 0,44 \quad (3.1)$$

Möchte man bei einer Wellenlänge von 500 nm Pulslängen von unter 30 fs erreichen, folgt daraus die Voraussetzung, dass der sichtbare Puls nach Gleichung (3.1) mindestens 22 nm Breite haben muss. Eine so breitbandige Phasenanpassung wird mit einem kollinearen OPA-Aufbau, wie bei der IR-Erzeugung beschrieben, nicht erreicht.

Für eine breite Phasenanpassung muss die Bedingung erfüllt sein, dass in dem


Abbildung 3.6:

Wellenvektoren \mathbf{k}_i und Gruppengeschwindigkeiten $\mathbf{v}_{g,i}$ im Fall der nicht kollinearen Phasenanpassung [Wil1997]. (o.A.: optische Achse, Θ -Phasenanpassungswinkel, Ω -Winkel zwischen *signal*-Puls \mathbf{k}_s und *idler*-Puls \mathbf{k}_i , Ψ : Nichtkollinearitätswinkel zwischen Pumpuls und *signal*-Puls).

Verstärkerkristall in Pumpstrahlrichtung die Komponenten der Gruppengeschwindigkeiten von *signal*- und *idler*-Welle vom Betrag her gleich sind. Dies wird in der Abbildung 3.6 verdeutlicht. Wenn *signal*- und *idler*-Welle sich unter dem Winkel Ω ausbreiten, gilt:

$$v_{g,s} = v_{g,i} \cos(\Omega(\lambda_s)) \quad (3.2)$$

Unter dem Winkel Ω wird die Projektion der Gruppengeschwindigkeit des *idlers* $v_{g,i}$ auf den Wellenvektor des *signals* gleich der Gruppengeschwindigkeit des *signals* $v_{g,s}$. Bei einer breitbandigen Phasenanpassung soll die Phasenfehlanspassung Δk idealerweise null sein³ und wird nach $\Delta\lambda_s$ entwickelt. Es ergibt sich aus der Phasenfehlanspassungsbedingung und Gleichung (3.2) die Näherung für den Nichtkollinearitätswinkel Ψ :

$$\Psi(\lambda_s) = \frac{\Omega(\lambda_s) \cdot k_i}{k_i + k_s} \quad (3.3)$$

In der Abbildung 3.6 ist der Winkel Ψ zwischen den Wellenvektor des *signals* (*seed*) \mathbf{k}_s und dem Pumpwellenvektor \mathbf{k}_p eingezeichnet. Der Winkel Ψ variiert zwischen 2 und 4 ° je nach Phasenanpassung für die zu erzeugende Wellenlänge λ_s . Die *idler*-Welle ist wegen ihres schlechten Strahlprofils und ihrer starken Divergenz nur bedingt nutzbar. Neben dem Vorteil der großen Bandbreite des *signals* besitzt der nichtkollineare Verstärkungsprozess eine hohe Effizienz. Denn für den sichtbaren Wellenlängenbereich liegt der Poyntingvektor im BBO-Kristall auch unter einem ähnlichen Winkel Ψ , so dass eine effektive Verstärkung über mehrere Millimeter im Kristall möglich ist. Bei der Kristalllänge von 2 mm kann man bei einer Pumpenergie von ca. 40 μJ und mit einer Phasenanpassung für 570 nm-Pulse eine Pulsenergie von $\sim 6 \mu\text{J}$ erreichen. Das entspricht einer Effizienz von 15 %. Mit dem Weißlichtkontinuum (*seed*) werden die Startbedingungen für den Prozess gegeben. Durch die Weißlichterzeugung bekommen die *seed*-Pulse einen *chirp*⁴. Innerhalb der spektral breiten und gechirpten *seed*-Pulse eilen die roten Anteile des Weißlichtkontinuums den blauen Anteilen voraus. Für die Wellenlängen, die durch die Phasenanpassung ausgewählt und verstärkt werden sollen, wird der zeitliche Überlapp durch die Verzögerungsstrecke D1 eingestellt. Auch im Kristall laufen die erzeugten roten *idler*-Photonen den blauen des Pumpimpulses voraus. Dieser *chirp* wird auf die *signal*-Welle übertragen und führt zu einer Pulsdauer von ca. 250 fs. Mit einer Prismenanordnung wie sie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, wird der *chirp* kompensiert. Der Strahl durchläuft das erste Prisma, wird gebrochen und spektral aufgefächert. Im Prismenmaterial ist der Laufweg der blauen Anteile länger als der Weg der roten Anteile. Durch einen Verschiebetisch unter einem der Prismen kann der Laufweg der blauen Anteile gegenüber dem der roten Anteile variiert werden. Nach dem zweimaligen Passieren der beiden Prismen verlassen die Wellenlängenanteile innerhalb

³ $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_p - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = 0$

⁴ Frequenzmodulation in der Zeitdomäne

eines Pulses den Kompressor idealerweise zeitgleich. So entsteht ein weitgehend ungechirpter und dementsprechend kurzer Puls, der im Idealfall bandbreitenbegrenzt ist. Im Prismenkompressor werden SF10-Prismen verwendet, die mit einem Prismenabstand von 15 cm stehen. Für die Experimente wird mit einer Anregungspulslänge von ca. 100 fs gearbeitet. Die Pulslänge wird mit einem Autokorrelator (Pulse Check von APE) überprüft. Der divergente Strahl wird durch eine Linse L6 auf einen Durchmesser von 2 mm kollimiert.

3.2.1 Überlagerung von Anregungs- und Abtastpuls

Der Strahlweg des Anregungspulses wird über eine Verzögerungsstrecke geführt, womit durch die Strahlwegdifferenz Δx die Verzögerungszeitpunkte⁵ eingestellt werden. Die Verzögerungsstrecke hat eine hohe Genauigkeit; jede Position kann mit einem Fehler von umgerechnet < 5 fs wieder eingenommen werden. Dies ist entscheidend für die Reproduzierbarkeit der gemessenen Transienten. Der Anregungsstrahl wird mit einer Plankonvexlinse ($f = 200$ mm) in die Probe fokussiert. Damit wird der Anregungsstrahlfokus größer als der Abtaststrahlfokus. Um den Anregungsstrahl zentral und symmetrisch zu den beiden Abtaststrahlen auf die Probe zu bringen, wurde für den Anregungsstrahl in den Parabolspiegel P1 ein 3 mm großes Loch gebohrt. Der goldbeschichtete Parabolspiegel besitzt als Substrat Aluminium, dessen parabolische Fläche mit einer Genauigkeit von " 1λ " (632 nm) bearbeitet wurde. Im sichtbaren Spektralbereich entspricht dies nicht der Laserqualität von " $< \lambda/10$ ". Da der Spiegel im IR aber zehnfach längere Wellenlängen reflektiert, bleibt die Wellenfront der IR-Strahlung erhalten. Somit fallen am Ort der Probe die beiden Strahlen, unter einem kleinen eingeschlossenen Winkel auf der Fokusfläche des

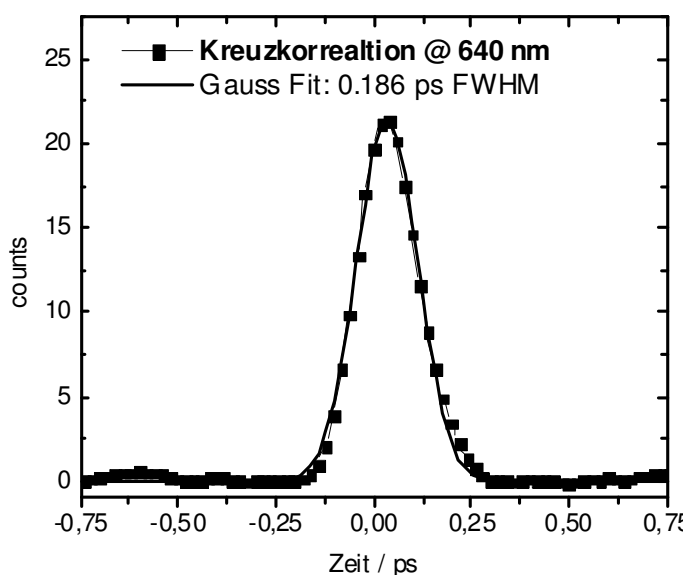


Abbildung 3.7:

Kreuzkorrelation (Summenfrequenz) von Anregungspuls und Abtastpuls in AgGaS_2 -Kristall am Ort der Probe. Die Pulsbreite des Anregungspulses ist mit 100 fs mit Hilfe einer Autokorrelation gemessen worden. Aus der gemessenen Kreuzkorrelationsbreite ergibt sich die IR-Pulsbreite von 160 fs.

⁵ 1 mm entspricht 3,33 ps

Anregungsstrahls zusammen. Über einen Neutraldichtefilter wird die Anregungsenergie eingestellt. Bei einem bR-Experiment wird die Probe mit 0,3 bis 0,6 μJ angeregt⁶.

Für die Messung der Systemantwort wird am Ort der Probe (Überlagerung der Pulse) ein AgGaS₂-Kristall aufgestellt, um durch eine Summenfrequenzerzeugung die Kreuzkorrelationsbreite zu bestimmen (Abbildung 3.7). Als alternative Methode zur Charakterisierung der Systemantwort wird in Kapitel 3.3.2 das "Siliziumsignal" vorgestellt. Das Kreuzkorrelationssignal für Gauß-förmige Pulse erhält man aus der Faltung von Anregungs- und Abtastpuls. Die Pulse haben die Intensitäten $I(t) = I_0 \exp(-t^2/2\sigma_g^2)$. Für die Breite des Kreuzkorrelationssignals⁷ $\sigma_{g,K}$ ergibt sich:

$$\sigma_{g,K} = \sqrt{\sigma_{g,\text{Anrege}}^2 + \sigma_{g,\text{Abtast}}^2} \quad (3.4)$$

Wenn aus der Autokorrelationsmessung des Anregungspulses die Pulsdauer bekannt ist, kann mit der Formel (3.4) die Pulsdauer des Probepulses bestimmt werden. Man erhält eine IR-Pulsbreite von ~ 160 fs (FWHM) bei einer Anregungspulsbreite von ~ 100 fs (FWHM).

3.3 Detektion

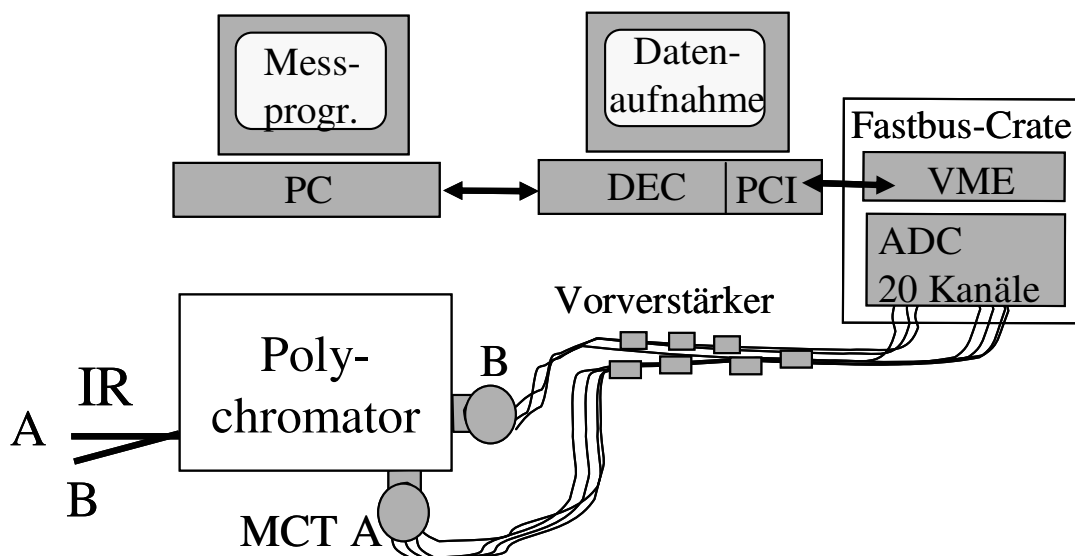
Für die Aufnahme der Abtaststrahlintensitäten wurde eine Vielkanaldetektion aufgebaut, mit der gegenüber einer Datenaufnahme mit einem einzelnen Detektor viel Messzeit gespart werden kann. Der spektral breitbandige Puls wird spektral aufgeweitet und auf zwei Detektorzeilen abgebildet. Zwei MCT(Mercury-Cadmium-Tellurid)-Detektoren mit jeweils zehn Elementen nehmen simultan Signale auf und werden innerhalb der Wiederholperiode der Pulse ausgelesen. Die Signale werden elektronisch weiterverarbeitet, so dass am Messrechner online die Transienten aus den Absorptionsdifferenzen verfolgt werden können. Als Testsignal für das Spektrometer wird die Absorptionsveränderung von Silizium nach der Anregung im sichtbaren Spektralbereich gemessen. Aus dem Zeitverhalten dieses "Siliziumsignals" kann die Systemantwort abgeleitet werden.

3.3.1 Datenaufnahme und Verarbeitung

Um synchronisiert eine angeregte und eine nichtangeregte Probe zu erhalten, rotiert ein Lichtzerhacker (Chopper) mit der halben Wiederholfrequenz des Lasersystems im Strahlengang des Anregungspulses. Für die Bildung des Absorptionsdifferenzsignals wird am gleichen Abtastzeitpunkt bei fester Verzögerungszeit t_D die Transmission der

⁶ Höhere Energien führen zur Zerstörung der Probe. Es muss gewährleistet sein, dass die Probe sich während des Experiments nicht verändert.

⁷ Halbwertsbreite (FWHM): $\sigma = \sigma_g \cdot (2\ln 2)^{1/2}$


Abbildung 3.8:

Vielkanaldetektion: Im Polychromator stehen drei Gitter zur spektralen Aufweitung zur Verfügung. Zwei Zeilen aus jeweils 10-MCT(Mercury-Cadmium-Tellurid)-Photowiderständen detektierten die IR-Intensität. Die Signale werden 100-fach vorverstärkt. Die Signalumwandlung geschieht mit einem Vielkanal-12-bit ADC, das Auslesen über eine VME-PCI-Einheit und die Datenverarbeitung auf einem PC [Hey2000].

nichtangeregten Probe gemessen, indem der Anregungsstrahl geblockt wird. Beim nächsten Puls öffnet der Chopper den Pumpstrahlengang und es wird die Transmission der angeregten Probe aufgenommen.

$$\Delta A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D) = -\log \frac{I_A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D)}{I_U(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D)} \quad (3.5)$$

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

$I_A(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D)$: Transmittierte Intensität des Abtastpulses nach Anregung der Probe (Chopper offen).

$I_U(\tilde{\nu}_{\text{probe}}, t_D)$: Transmittierte Intensität des Abtastpulses ohne Anregung der Probe (Chopper geschlossen).

In der Dissertation von K. Heyne [Hey2000] werden die Technik, die Datenverarbeitung und die Software zur Vielkanaldetektion ausführlich beschrieben. Die Vielkanaldetektion liest die 20 Detektorelemente aus und verstärkt und digitalisiert das Signal. Die MCT-Elemente sind Photowiderstände, deren Widerstand sinkt, wenn sie von Photonen getroffen werden. Wegen ihrer Breitbandigkeit, Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Rauscharmut werden sie in der transienten IR-Spektroskopie als Detektoren verwendet. Da das Rauschen dieser Halbleiter bei Raumtemperatur groß ist, werden die Detektoren mit flüssigem Stickstoff gekühlt (77 K). Dadurch wird die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband für die Elektronen thermisch unüberbrückbar.

Die Detektorelemente werden an eine 5 V Gleichspannung gelegt. Fallen Photonen auf die Photowiderstände, entsteht ein Detektorstrom, der sich proportional zur eingestrahnten Intensität verhält. Es wird in Reihe zum Detektorwiderstand an einem definierten

Widerstand die Spannung durch die Widerstandsveränderung gemessen. Diese Spannung wird von einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Vorverstärker 100-fach verstärkt, um den dynamischen Bereich des Analog-Digital-Wandlers (ADC) optimal abzudecken. Die Detektorantwort hat eine Bandbreite von 150 MHz. Um das Signal verlustfrei in voller Bandbreite aufzunehmen und das elektronische Rauschen gering zu halten, wurden zwei GHz-Operationsverstärker hintereinander geschaltet. Mit Hilfe einer AC-Kopplung⁸ werden offset-Schwankungen vermieden. Das verstärkte Signal wird von einem Vielkanal-ADC von LeCroy (96 Kanäle, 6×12 bit, Wandelzeit 265 μ s) aufgenommen. Die 20 Signale der 20 Photowiderstände müssen zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen ausgelesen werden, weshalb der Vorgang nach maximal einer Millisekunde abgeschlossen sein muss. Da es möglich sein soll mehr als 20 Kanäle gleichzeitig auszulesen, wird eine Technik aus der Hochenergiephysik genutzt, die eine noch umfangreichere Vielkanaldetektion bewältigen kann. Der 96-Kanal-ADC steckt als Karte in einem Fastbus-Crate und wird über ein Fastbus Interface (STR340 von Struck) angesteuert. Eine VME-PCI-Bus-Brücke bildet die Schnittstelle zum Auslese-Computer (DEC alpha). Der ADC arbeitet mit einem elektronischen Gate-Puls (500 ns), der von einem Pulsgenerator geliefert wird, der wiederum seinen Triggerpuls vom synchronisierten Chopper erhält. In dieser Zeit integrieren die Kanäle das Detektorsignal. Danach werden die Kanäle, während eines zweiten elektronischen Pulses, sequentiell ausgelesen und gewandelt. Die CPU auf der VME-PCI-Brücke speichert die Daten zwischen und gibt sie anschließend als Block weiter an die DEC-alpha. Dort werden die Signale komplett gespeichert. Um Synchronisationsfehler beim Auslesen des ADCs und der Abspeicherung mit 1000 Hz zu verhindern, wurde die Repetitionsrate auf 700 Hz gesenkt.

Für die Weiterverarbeitung und Darstellung wird aus dem "angeregtem" und "nichtangeregtem" Signal die Differenzabsorption nach Formel (3.5) berechnet. Vom Messcomputer aus wird das Experiment gesteuert. Eine speziell hierfür geschriebene komfortable Software auf Windows-Ebene (Harald Knipp) verwaltet die Synchronisation von der Datenaufnahme, der Verzögerungszeit und der visuellen Darstellung der transienten Signale. Der ADC wird nur dann ausgelesen, wenn von der Verzögerungsstrecke eine Bestätigung gekommen ist, dass sie die gewünschte Position erreicht hat. Die Kommunikation zwischen PC und DEC geschieht durch einen String, in dem alle Parameter (Anzahl der Wiederholungen am Verzögerungszeitpunkt t_D , Verzögerungszeit, Verrechnungsmodus) stehen. Die Differenzsignale aus allen Detektorelementen werden auf dem Bildschirm online dargestellt; jedes gemessene Signal wird automatisch in das Fenster für den entsprechenden Wellenzahlkanal eingetragen und der jeweiligen Verzögerungszeit zugeordnet.

⁸ RC-Glied zur Abtrennung eines off-sets.

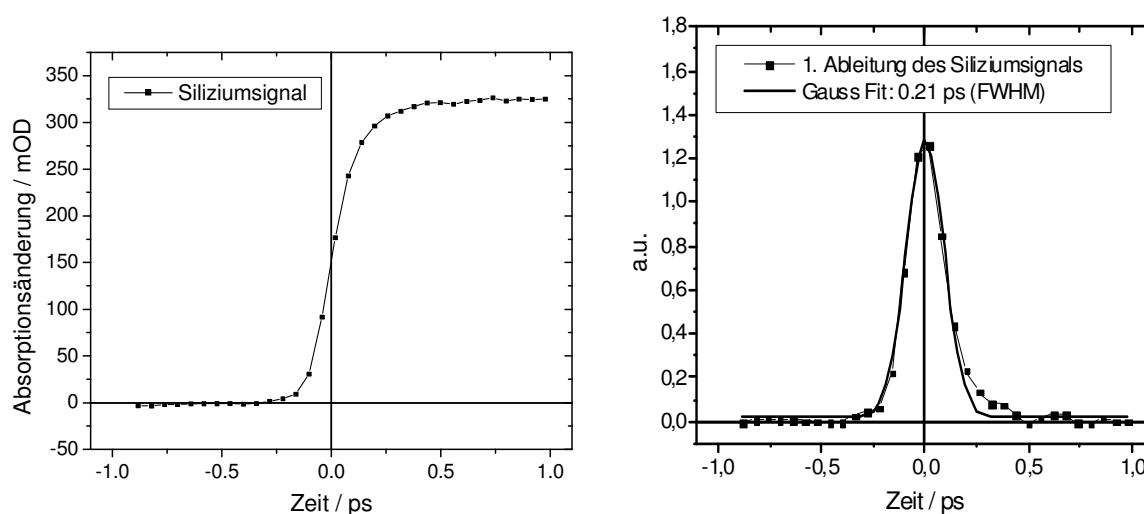


Abbildung 3.9:

Charakterisierung der Systemantwort und Festlegung des experimentellen Zeitnullpunktes. Links: transiente IR-Absorption eines Si-Plättchens nach Anregung bei 570 nm. Rechts: Ableitung des transienten Absorptionssignals ergibt eine Glockenkurve. Ihre Breite ist ein Maß für die Systemantwort. Der Gauss-Fit hat eine Breite von 210 fs.

3.3.2 Charakterisierung der Systemantwort

Der optische Weg von Anregungs- und Abtaststrahl von dem Strahlteiler T1 bis zur Probe wurde so entworfen, dass sie in etwa gleich lang sind. Der Zeitnullpunkt eines Experiments wird durch die zeitliche Überlagerung, also wenn beide Wege genau gleich lang sind, festgelegt. In dem vorliegenden Anregungs-Abtast-Spektrometer wird der Anregungspulsweg gegenüber dem Abtastpulsweg durch die Verzögerungsstrecke (Abbildung 3.1) variiert. Für negative Verzögerungszeiten ist der Anregungspulsweg länger, für positive Zeiten ist er kürzer. Um den experimentellen Zeitnullpunkt genau zu bestimmen, wird ein Absorptionsexperiment an einem dünnen Siliziumplättchen durchgeführt.

Silizium absorbiert im sichtbaren Spektralbereich sehr breitbandig. An der Oberfläche werden durch die Photonenenergie instantan Elektronen gelöst und ins Leitungsband gehoben. Das Signal (Abbildung 3.9), das mit dem Zeitverhalten der Systemantwort erscheint, bleibt mehrere Nanosekunden erhalten. Die Absorptionsveränderung wird durch den Probepuls abgetastet. Aus der zeitlichen Breite der Ableitung des sigmodalen Signals erhält man die Breite der Systemantwort. Der experimentelle Zeitnullpunkt ist nun durch den Wendepunkt des "Siliziumsignals" festgelegt. Die Systemantwort wird durch Entfaltung berücksichtigt, wenn das Zeitverhalten von Transienten um den Zeitnullpunkt herum analysiert wird.

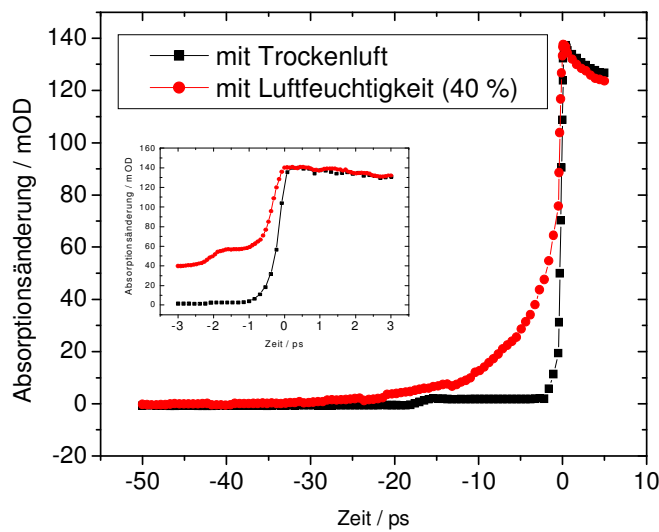


Abbildung 3.10:

Luftfeuchtigkeit wirkt sich auf die Pulslänge aus. Der IR-Puls verliert durch Wassermoleküle in der Luft an Intensität und wird aufgrund der Dispersion länger. Deshalb wird der Raum um den IR-Strahlengang mit Trockenluft gespült.

Das ‘‘Siliziumsignal‘‘ wird spektral breitbandig aufgenommen, so dass die daraus gewonnene Systemantwort für die ganze spektrale Breite des Abtastpulses gilt. Über einen *chirp* des IR-Pulses lässt sich so keine Aussage machen. Dagegen dient die Signalform bei negativen Verzögerungszeiten der Kontrolle des Wasserdampfgehalts im Gehäuse. In der Abbildung 3.10 wird der Unterschied zwischen trockener und feuchter Raumluft bei negativen Verzögerungszeiten deutlich demonstriert. Alternativ kann zur Bestimmung der Systemantwort auch die SFG im AgGaS₂-Kristall gemacht werden (Kapitel 3.2.1).

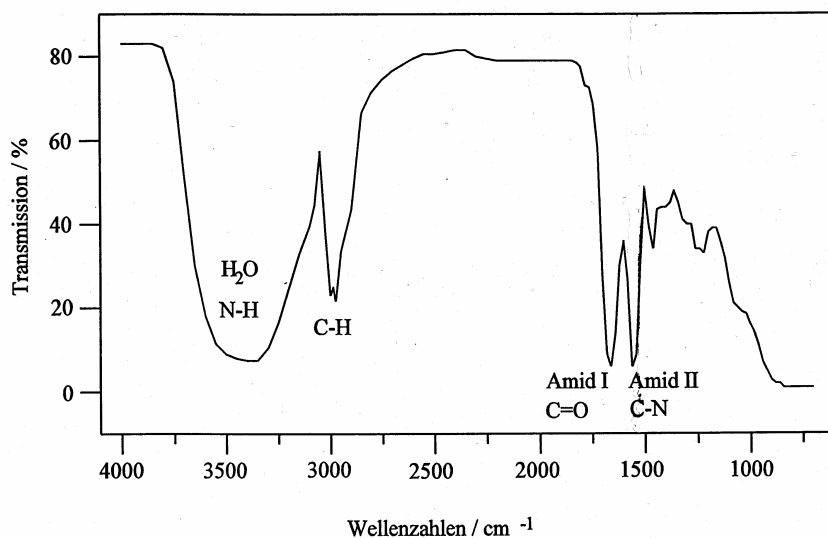
3.4 Die Probenpräparation von Bakteriorhodopsin

3.4.1 Der Bakteriorhodopsin-Film

Für Untersuchungen von Bakteriorhodopsin (*Halobacterium salinarum* von der Arbeitsgruppe Heyn (bR-Stamm: ET1001) und von MIB München (bR-Stamm: S9)) im sichtbaren Spektralbereich werden Bakteriorhodopsinproben in wässriger Suspension präpariert. Damit physiologische Bedingungen für das Protein herrschen, wird der Suspension Salz in Form von KCl zugegeben⁹. Bei neutralem pH-Wert (pH7) wird von dem Protein ein Proton durch die Membran gepumpt. Bei einem pK-Wert < 2,7 wird das Gegenion Asp 85 protoniert¹⁰. Da es dadurch elektrisch neutral wird, verliert die Protonenpumpe an Effizienz. Durch Zugabe von Pufferlösung wird der entsprechende pH-

⁹ Das *Halobacterium salinarum* kommt in Gewässern mit hoher Salzkonzentration vor.

¹⁰ Im sauren Milieu verändern sich die elektronischen Absorptionseigenschaften; die sogenannte ‘‘blaue Form‘‘ hat ihr Absorptionsmaximum bei 606 nm.

**Abbildung 3.11:**

Absolutes IR-Transmissionspektrum eines bR-Probenfilms im MIR. Die starken Wasser- und Amid-Absorptionen dominieren das Spektrum. Die Absorption bei 1660 cm^{-1} setzt sich aus der C=O-Streckschwingung und der Biegeschwingung des restlichen Wassers zusammen. Bei der IR-Probenpräparation wird im Amid I- und Amid II-Bereich eine Transmission von $\sim 10\%$ eingestellt.

Wert eingestellt und konstant gehalten.

Bei den IR-Untersuchungen ist die starke Wasserabsorption (Kapitel 2.1.2.2) solcher Proben störend, da sie die Absorption der Protein- und Chromophorbanden überdeckt. Deshalb darf eine Bakteriorhodopsinprobe, die für IR-Messungen genutzt werden soll, nicht viel Wasser enthalten. Die Probe muss entsprechend so präpariert werden, dass sie einerseits genug Wasser enthält, damit die Funktion und Stabilität des Proteins gewährleistet bleibt, andererseits muss sie im Spektralbereich der Wasserabsorption eine ausreichende Transmission zeigen. Die entwickelte Präparationsmethode ergibt einen bR-Film mit 98 %-Feuchtigkeit, der möglichst homogen auf ein CaF_2 -Probenfenster aufgebracht wird. Das Fenstermaterial muss für die Anregungs-Abtast-Experimente im VIS und im MIR eine hohe Transmission aufweisen. CaF_2 oder BaF_2 sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften die idealsten Fenstermaterialien¹¹. CaF_2 wird standardmäßig benutzt, BaF_2 wird nur dann eingesetzt, wenn das Absorptionsverhalten im Wellenzahlbereich $< 1000\text{ cm}^{-1}$ untersucht werden soll. Es hat den Nachteil, gegenüber CaF_2 hygroskopischer zu sein, was sich in einer Trübung des Fensters bei längerem Kontakt mit Feuchtigkeit bemerkbar macht.

Der bR-Film entsteht durch das Eintrocknen einer hochkonzentrierten bR-Suspension (15 mM KCl und 1 mM TRIS-Buffer; pH7), so dass auf einer Substrat-Fläche mit einem Durchmesser von 3,8 cm das bR gleichmäßig verteilt wird. Der Film hat eine Schichtdicke von ca. $8\text{ }\mu\text{m}$ und ergibt im sichtbaren Spektralbereich bei 570 nm eine optische Dichte von ~ 1 . Damit die physiologisch wichtige Mindestfeuchtigkeit der Probe reproduzierbar erreicht wird, verdunstet man unter einem seichten Stickstoffstrom den Grossteil des Wassers aus der

¹¹ CaF_2 -Transmission von $\sim 99\%$ zwischen $0,3$ und $10\text{ }\mu\text{m}$; kaum doppelbrechend; Brechungsindex $n \approx 1,47$ und $1,39$; spröde und nicht so hart wie Glas (BK7).

Stammlösung und lässt anschließend den Film unter einer Atmosphäre mit 98 %iger Luftfeuchtigkeit diesen Feuchtigkeitsgehalt annehmen. Das Absorptionsspektrum einer solchen Probe hat in den Bereichen der Wasserbanden eine 10 %ige Transmission (Abbildung 3.11).

Um Gewissheit zu bekommen, dass sowohl der Photozyklus als auch die Primärreaktion des bR-Films im Vergleich zur bR-Suspension gleich ablaufen, wurde dies durch Messungen im sichtbaren Spektralbereich überprüft. Demnach ist innerhalb von maximal 200 ms das Protein wieder in den Grundzustand BR₅₇₀ zurückgekehrt. Der Zerfall des elektronisch angeregten Zustands ist mit den zwei Zeitkonstanten 0,14 und 0,49 ps bestimmt worden (Abbildung 3.12). Beide Ergebnisse stimmen mit den Zeiten überein, die man von bR in Suspension (Abbildung 1.3) kennt. Die Ergebnisse, die im IR mit dem bR-Film gewonnen werden, werden durch die spezielle Probenpräparation nicht beeinflusst.

Die Probenfenster mit 3,8 cm Durchmesser sind in der Form eines Troges angefertigt worden, der im Zentrum ein Plateau besitzt. Auf dem Trogboden befindet sich der bR-Film. Das Deckfenster (2mm dick) liegt so auf den gefetteten Trogrändern, dass es keinen Kontakt zum Film gibt, aber luftdicht abschliesst. Auf dem Plateau werden ein kleines Stück Silizium und ein Pinhole¹² befestigt. Zur Justierung des räumlichen Überlapps am Ort der Probe werden der Anregungs- und der Abtastpuls durch das Pinhole geführt. Dann wird das

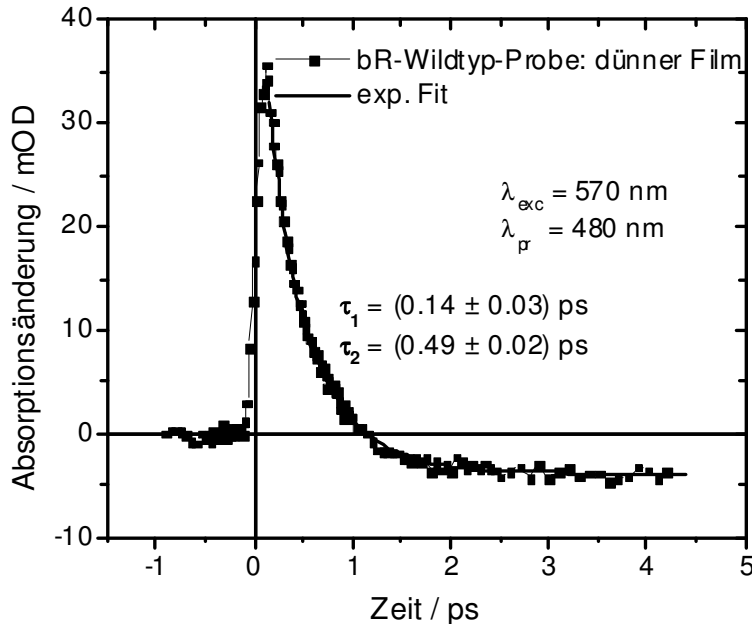


Abbildung 3.12:

Zerfall des angeregten Zustands bei 480 nm, gemessen an einer für die IR-Spektroskopie präparierten Probe. Man misst das gleiche Zeitverhalten wie bei einer bR-Wildtyp-Probe in Suspension, die für Messungen im sichtbaren Spektralbereich genutzt werden.

¹² Irisblende in Form eines Loches mit 200 μm Durchmesser in einer Stahlfolie.

Silizium in den Überlappbereich gebracht und das Testsignal zur Bestimmung der Systemantwort und des Zeitnullpunktes, wie oben beschrieben, aufgenommen.

3.4.2 Die Probe im Spektrometer

Die hohe Repetitionsrate des Lasersystems (700 Hz) und die obere Grenze für die Photozyklusdauer von ~ 200 ms erfordern, dass der Probenfilm senkrecht zu dem fokussierten Laserstrahl bewegt wird, um eine Mehrfachanregung eines spezifischen Probenvolumens zu vermeiden. Bei der Anwendung der Chopper-Methode (Kapitel 3.3.1) wird die Absorptionsdifferenz aus den Absorptionen benachbarter Probenvolumina berechnet. Daraus folgt, dass die Drehung der Probe so schnell sein muss, dass in der Zeit zwischen zwei Pulsen das Probenvolumen bezüglich der Anregungsstrahlfokusfläche ausgetauscht werden muss. Die Parameter¹³ erfordern eine Drehfrequenz von 6 bis 10 Hz und eine zusätzliche Hubbewegung mit ~ 1 Hz.

Für ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis muss die Probe optisch möglichst homogen sein. Die oben beschriebene Präparationsmethode ergibt sehr gute Proben, aber trotzdem bildet ihre Restinhomogenität die größte Rauschquelle des Spektrometers. Ohne Rotation ist nach 14 Sekunden Mittelung eine Rauschamplitude von $\sim 0,1$ mOD möglich; mit Rotation und Hub erhöht sich das Rauschen um das fünf- bis zehnfache.

Da die photoinduzierten Absorptionsdifferenzen klein sind, müssen für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis die Experimente sehr häufig wiederholt werden. Ein Experiment für die Aufnahme von Transienten zwischen -3 und 50 ps besteht aus 157 Zeitpunkten bei maximal 20 Wellenzahlen. Die Probe wird bei so einem Experiment innerhalb von vier Stunden (Laborzeit) 1570000-mal angeregt. Durch diese große Belastung kann unter diesen Umständen eine Probe maximal viermal genutzt werden. Deshalb setzen sich die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse aus Wiederholungen mit unterschiedlichen Proben zusammen. Damit man eine Vergleichsmöglichkeit der Proben untereinander bekommt, wird von jeder Probe eine Testmessung bei 1529 cm^{-1} gemacht.

¹³ Die Parameter sind der Fokusbereich des Anregungsstrahl (maximal $500\text{ }\mu\text{m}$), der kleinste abzutastende Probendurchmesser ($\sim 8\text{ mm}$) und die Zykluszeit (maximal 300 ms).

