

*Schriften des Deutschen Vereins zur Förderung
des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts e.V.*

Heft 49

PHYSIK

Vorträge und Informationen III

1991

Moderne Optik und Spektroskopie

Vorträge der
DPG-Physikschule für Lehrer

1. Juli bis 5. Juli 1991
Physikzentrum Bad Honnef

Programmgestaltung und Leitung
Karl Luchner und Peter Wessels

Heftgestaltung
Klaus-Jochem Mank

ISSN 0179-7670

- Als Manuskript gedruckt -

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

<u>W. Demtröder, Kaiserslautern</u>	7
Moderne Methoden der Spektroskopie	
<u>K. Niemax, Dortmund</u>	35
Optische Spektralanalyse mit Lasern	
<u>H. Walther, München</u>	49
Lasereperimente mit einzelnen Atomen und Ionen - Was lernen wir daraus für die Grundlagen der Quantenoptik ?	
<u>D. Meschede, Hannover</u>	65
Spontane Emission in Hohlräumen	
<u>T.W. Hänsch et al, München</u>	75
Hochauflösende Spektroskopie am Wasserstoff-Atom	
<u>W. Zinth, München</u>	83
Ultrakurzzeitspektroskopie - Ein Zugang zu den schnellsten molekularen Vorgängen	
<u>J. Wolfrum, Heidelberg</u>	101
Umweltschutz mit Laserlicht	

<u>R. Rodloff, Braunschweig</u>	113
Der Sagnac-Effekt	
<u>U. Wild, A. Renn, Zürich</u>	129
Dye doped polymer films: From supramolekular photochemistry to the molecular computer	
<u>H. Dittmann, W. Schneider, Nürnberg</u>	137
Computererzeugte Interferenzmuster als Zugang zur Holographie	
<u>W. Jung, Frankfurt/M</u>	147
Schülervorstellungen in Optik	

ULTRAKURZZEITSPÉKTROSKOPIE**- EIN ZUGANG ZU DEN SCHNELLSTEN MOLEKULAREN VORGÄNGEN -**

Wolfgang Zinth
 Physik Department
 Technische Universität München

Kurzfassung:

Moderne optische Methoden erlauben es, ultrakurze Lichtimpulse mit einer Dauer von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) herzustellen. Mit diesen Lichtimpulsen, die nur aus wenigen Schwingungsperioden des elektromagnetischen Feldes bestehen, können schnellste Vorgänge in Physik, Chemie und Biologie direkt zeit-aufgelöst beobachtet werden. In diesem Artikel werden die Grundlagen der Ultrakurzzeit-spektroskopie erarbeitet und als Beispiel ihrer Anwendung Ergebnisse über die Primärreaktion der Photosynthese von Bakteriorhodopsin vorgestellt.

1. Einleitung

Die wesentlichen Vorgänge in der uns umgebenden Natur werden durch die elektronischen Eigenschaften der Atome und Moleküle bestimmt. Maßgeblich sind dabei die äußersten Elektronen, die die Wechselwirkung zwischen den Atomen verursachen und so den Aufbau von Molekülen und Festkörpern steuern. Moleküle und Festkörper sind jedoch keine statische, starre Objekte: Es finden permanent Bewegungen und Reaktionen statt, die auf dem Niveau der Atome mit typischen Zeiten von Femtosekunden (10^{-15} s) und Pikosekunden (10^{-12} s) ablaufen. Als technisch wichtiges Beispiel, bei dem schnellste Prozesse offensichtlich beteiligt sind, soll der Schaltvorgang in einem modernen Computer erwähnt werden: Hier gibt es seit Jahren einen Trend hin zu immer höherer Integrationsdichte und immer kürzeren Rechenzeiten. So werden heute Computer mit Zykluszeiten unter einer Nanosekunde ($= 10^{-9}$ s) realisiert. In dieser kurzen Zeit müssen Ströme ein- und ausgeschaltet werden. Dabei beschleunigen Steuerspan-

nungen die Ladungsträger (Elektronen) in den Halbleiterbauelementen zu extrem hohen Geschwindigkeiten. Diese "heißen" Elektronen erleiden Stöße und geben ihre Energie an den Halbleiterkristall ab. Für die Optimierung der schnellsten elektronischen Schalter ist es unumgänglich die zugrundeliegenden Beschleunigungs-, Abbrems- und Abkühlprozesse der Ladungsträger, die auf der Zeitskala von 10^{-14} - 10^{-11} s ablaufen, verstehen zu lernen. Bei der Behandlung elektronischer Prozesse im Rahmen der Schulatomphysik und in den einführenden Vorlesungen der Universitäten beschränkt man sich jedoch im allgemeinen auf die statischen Eigenschaften, d.h. auf die Berechnung der Energien stationärer Zustände /1/. Dynamische Vorgänge in atomaren oder molekularen Systemen, z.B. Übergänge von einem Zustand in einen anderen, werden im Rahmen der Heisenberg'schen Unschärferelation diskutiert: Aus einer spektralen Messung wird die Energieunschärfe ΔE eines Zustandes bestimmt. Die Lebensdauer τ dieses Zustandes läßt sich dann aus der Unschärferelation zu $\tau \approx h/\Delta E$ abschätzen. Dieses Verfahren versagt aber vollständig bei Molekülen in kondensierter Materie. Hier werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen so bedeutend, daß eine spektrale Messung keine Einzellinien, sondern breite strukturarme Banden liefert. Informationen über die Dynamik dieser Systeme kann man nur durch direkte zeitaufgelöste Beobachtungen erhalten.

2. Zeitskalen

Der Mensch ist in der Lage schnell ablaufende Vorgänge mit Zeiten länger als einer Sekunde direkt beobachtend verfolgen zu können. Für schnellere Prozesse sind wir auf technische Hilfsmittel angewiesen. In den letzten Jahrzehnten ist es den Naturwissenschaftlern gelungen, auf immer kürzeren Zeitskalen Beobachtungen auszuführen. Es war Mitte des letzten Jahrhunderts noch der Bereich von Milli- und Mikrosekunden, der mit Hilfe von mechanischen Anordnungen (z.B. mit rotierenden Spiegeln) zugänglich wurde. Heute ermöglicht die Elektronik mit Oszilloskop und schnellsten Halbleiterschaltern den Zugang zu Prozessen mit charakteristischen Zeiten von größer als einige zehn Pikosekunden. Für noch schnellere Prozesse auf der Zeitskala von Femtosekunden (10^{-15} s) bis Pikosekunden (10^{-12} s) können direkte Beobachtungen nur mit Hilfe von optischen Meßverfahren ausgeführt werden.

Wir wollen nun versuchen, ein Gefühl für die Zeitskala von Femto- und Piko-

sekunden zu vermitteln. Da für diese kurzen Zeitspannen eine direkte menschliche Sensorik fehlt, soll der Weg, den Licht in dieser Zeit zurücklegt, dazu verwendet werden. In einer Sekunde legt Licht einen Weg von ca. 300 000 km zurück. Dies entspricht praktisch dem Abstand von der Erde zum Mond (385 000 km). In einer Pikosekunde, d.h. in einer billionstel Sekunde kommt Licht jedoch nur noch 0,3 mm weit. Dies entspricht der Dicke eines Fingernagels oder der einer dünnen Bleistiftmine. In einer Femtosekunde legt das Licht nur noch 0,3 μm , d.h. 1/2 Wellenlänge roten Lichtes zurück. Somit liegen bei einigen Femtosekunden die Grenzen zeitaufgelöster optischer Methoden mit sichtbarem Licht.

3. Das Meßprinzip der Ultrakurzzeitspektroskopie

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, können mit elektronischen Meßverfahren Vorgänge auf der Femto- und Pikosekunden-Zeitskala nicht direkt verfolgt werden. Man verwendet deshalb für Messungen mit höchster Zeitauflösung optische Methoden, bei denen eine Zeitmessung durch eine Längenmessung ersetzt wird [2]. Das Prinzip dieser Vorgehensweise ist in Abbildung 1 skizziert: In einer speziellen Lichtquelle (Näheres in Kap. 4 + 5) wird ein sehr kurzer Lichtimpuls erzeugt. Dieser Lichtimpuls wird an einem teildurchlässigen Spiegel reflektiert und fällt auf die Probe. Die Probe absorbiert das anregende Licht, wird dadurch in einen neuen Zustand übergeführt und kann anschließend weitere Reaktionen durchlaufen. Diese verschiedenen Schritte sind im allgemeinen von Änderungen der Probentransmission begleitet. In Abbildung 2 ist dieser Vorgang schematisch als Funktion der Zeit widergegeben: Der Anregungsimpuls trifft zum Zeitnullpunkt auf die Probe und führt zur Änderung der Probentransmission (durchgezogene Kurve). Die Eigenschaften der Probe (z.B. deren Transmission) kann man zu einem späteren Zeitpunkt, d.h. nach einer Verzögerungszeit t_D mit einem zweiten abtastenden Lichtimpuls untersuchen. Damit eine exakte zeitliche Beziehung zwischen Anregungs- und Abtastimpuls besteht, werden beide Lichtimpulse aus einem Mutter-Lichtimpuls erzeugt. Dies kann gerade durch den teildurchlässigen Spiegel erreicht werden (siehe Abbildung 1): Während der größte Teil der Energie des einfallenden Lichtpulses am Spiegel reflektiert wurde und danach der Probenanregung diente, wird ein kleiner Anteil durch den Spiegel transmittiert. Dieser schwache Abtastimpuls wird anschließend über die Umwegleitung geführt und durchquert das angeregte Volumen der Probe. Mit Hilfe eines Photodetektors wird die transmittierte Energie des Abtastimpulses gemes-

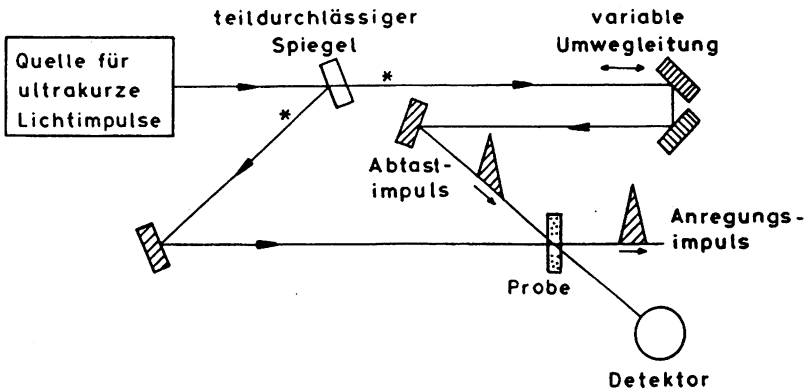


Abb. 1 Schematische Darstellung des in der Ultrakurzzeit-spektroskopie verwendeten Meßprinzips

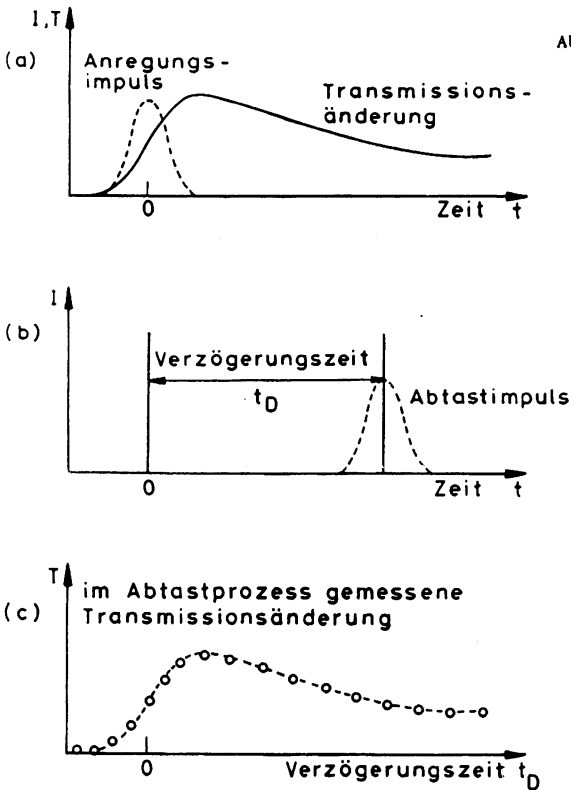


Abb. 2 Meßvorgang in der Ultrakurzzeit-spektroskopie:
 (a) Ein Anregungsimpuls (gestrichelt) induziert in der Probe eine Transmissionsänderung.
 (b) Mit einem um die Verzögerungszeit t_D später eintreffendem Abtastimpuls wird die geänderte Transmission der Probe bestimmt (c).

sen. Diese Messung liefert dann die Transmission der Probe zum Zeitpunkt t_p nach der Anregung. Mit Hilfe der Umwegleitung kann nun die Verzögerungszeit t_d , d. h. der Zeitabstand zwischen dem Eintreffen des Anregungsimpulses und dem des Abtastimpulses variiert werden. Eine Veränderung des Umweges um einen Millimeter bewirkt eine Änderung der Verzögerungszeit um $3.33 \cdot 10^{-12}$ s, d. h. um 3.33 ps. Da man diese Wegänderungen mit Genauigkeiten von unter 0,1 μ m exakt einstellen kann, existiert eine hoch präzise Zeitskala mit einer Genauigkeit von besser als 0.33 fs. Mißt man nun in einer Serie von Einzelmessungen die Proben-Transmission für verschiedene Verzögerungszeiten t_d (Siehe Abbildung 2c), so kann man das dynamische Verhalten der Proben bestimmen.

In optischen Experimenten ist die Zeitauflösung, d.h. die Präzision bei der Bestimmung der Dynamik der Probe im allgemeinen durch die Dauer der verwendeten Lichtimpulse bestimmt. Dies kann man einsehen, wenn man eine Probe betrachtet, die sehr schnell nach dem Anregungsvorgang wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt. In diesem Fall folgt die Änderung der Proben-Transmission direkt dem Verlauf des Anregungsimpulses. Da das Abtastexperiment bei der Messung der Proben-Transmission über die Dauer des Abtastimpulses mittelt, wird der so gemessene Zeitverlauf etwas verbreitert. Er entspricht dann der Kreuzkorrelationsfunktion der verwendeten Lichtimpulse /2/. (Mathematisch ist die Kreuzkorrelationsfunktion die Faltung zwischen den Zeitverläufen von Anregungsintensität und Abtastintensität.) In der Praxis lassen sich dynamische Prozesse dann noch messen, wenn deren Zeitkonstanten etwas kürzer sind als die verwendeten Impulsdauern.

Die Existenz von sehr schnellen Vorgängen bietet ihrerseits die Möglichkeit, die Dauer ultrakurzer Lichtimpulse aus der Kreuzkorrelationsfunktion zu bestimmen. Besitzen Anregungs- und Abtastimpulse gleiche Dauer, so ist die Kreuzkorrelationsfunktion etwa um den Faktor $\gamma = 1,5$ breiter als die Lichtimpulsdauer. Der exakte Wert von γ hängt dabei von dem speziellen Intensitätsverlauf der Lichtimpulse ab. Als schnellen molekularen Vorgang für die Messung der Kreuzkorrelationsfunktion kürzester Lichtimpulse kann man optische Nichtlinearitäten in piezoelektrischen Kristallen verwenden, die zur Erzeugung von optischen Oberwellen führen /2,3/. Als Beispiel ist in Abbildung 3a die so bestimmte Korrelationsfunktion für Lichtimpulse aus einem speziellen Femtosekundenlaser wiedergegeben. Man bestimmt hier die Halbwertsbreite der Kurve zu 50 fs und errechnet daraus eine Lichtimpulsdauer von etwa 33 fs.

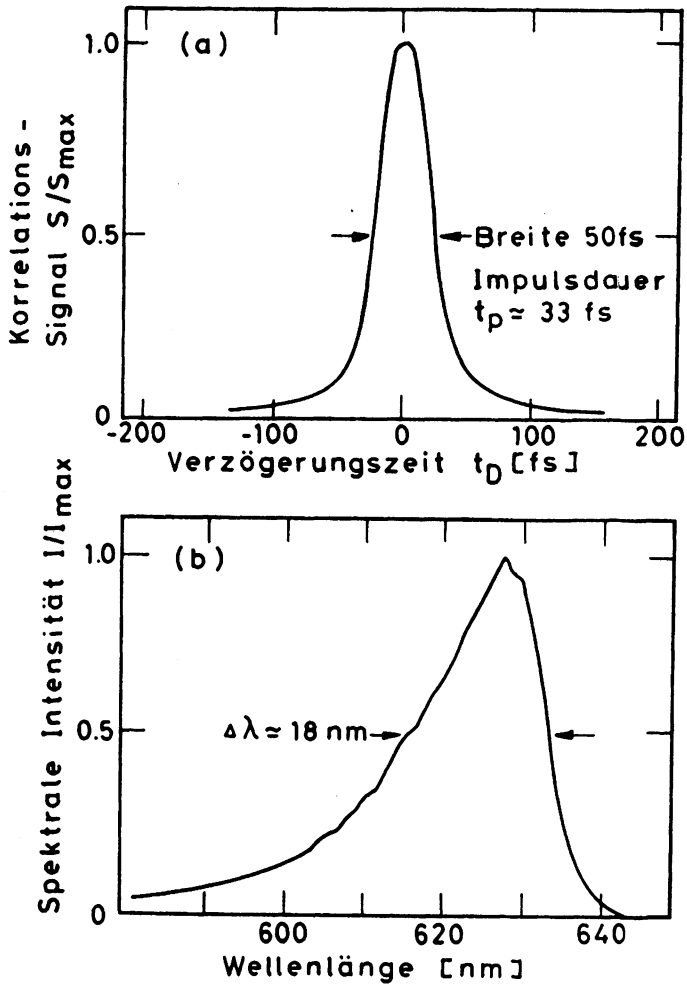


Abb. 3 (a) Korrelationssignal für ultrakurze Lichtimpulse. Aus der Halbwertsbreite des Korrelationssignals von 50 fs läßt sich die Dauer der Lichtimpulse zu ca. 33 fs bestimmen. (b) Spektrum für ultrakurze, rote Lichtimpulse mit einer Dauer von ca. 35 fs.

4. Die Erzeugung von Femtosekunden-Lichtimpulsen in einem Laser

Das wichtigste Element eines jeden Lasers ist das lichtverstärkende Lasermedium, das in Kombination mit dem optischen Resonator erst die Laseremission ermöglicht. Will man gezielt kurze Lichtimpulse in einem Laser erzeugen, so muß man zusätzlich zum verstärkenden Medium noch einen Absorber einbringen. Für ein ausreichendes Verständnis der Grenzen der Impulsverkürzung muß außerdem die Dispersion der Laserkomponenten berücksichtigt werden. Es ist sinnvoll die Diskussion auf drei idealisierte Elemente im Laser zu beschränken. Dabei betrachten wir den Verstärker, den Absorber und fassen die Frequenzabhängigkeiten von Absorber, Verstärker, Abstimmelementen und Resonator in einem dispersiven Element zusammen.

Für die qualitative Beschreibung der Lichtverstärkung durch induzierte Emission betrachtet man nach Einstein drei verschiedene Elementarprozesse der Wechselwirkung von Photonen der Energie $h\nu$ mit einem atomaren oder molekularen Zweiniveausystem $|1,2\rangle$ (Siehe Abbildung 4): 1.) Dies ist zunächst die Absorption (Abbildung 4a), durch die Photonen aus dem Lichtfeld entfernt und Moleküle vom Grundzustand $|g\rangle$ in den angeregten Zustand $|a\rangle$ angehoben werden. 2.) War das Molekül vor Beleuchtung mit Licht im angeregten Zustand $|a\rangle$ so kann ein Übergang in den Grundzustand $|g\rangle$ induziert werden. Dabei wird ein zweites Photon so emittiert, daß das einfallende Licht verstärkt wird (induzierte Emission, Abbildung 4b). 3.) Ohne einfallendes Licht kann das Molekül aus dem angeregten Zustand durch spontane Lichtemission oder durch strahlungslose Prozesse mit der Zeitkonstanten τ in den Grundzustand übergehen (Siehe Abbildung 4c). Betrachtet man ein System mit einer Moleküldichte N , von denen N_a Moleküle pro Volumeneinheit im angeregten Zustand und $N_g = N - N_a$ Moleküle im Grundzustand sind, so ist die Transmission T einer Probe der Dicke l , deren Moleküle den Absorptionsquerschnitt σ besitzen durch Gleichung (1) gegeben:

$$(1) \quad T = \exp(-N_g \sigma l) \cdot \exp(+N_a \sigma l)$$

Es soll nun diskutiert werden, wie sich die Transmission des Mediums bei Beleuchtung mit einem kurzen aber intensiven Lichtimpuls verhält. Die Dauer dieses Impulses t_p sei so kurz ($t_p \ll \tau$), daß man während der Einstrahlung eine

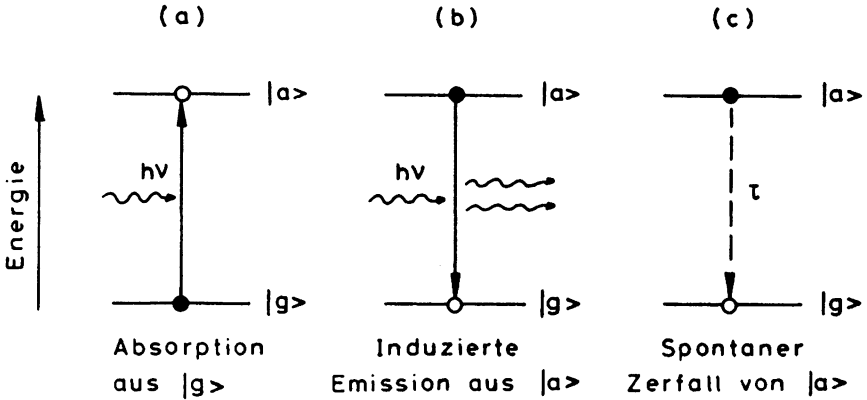


Abb. 4 Die drei Elementarprozesse bei der Wechselwirkung von Strahlung und atomaren (molekularen) Systemen.

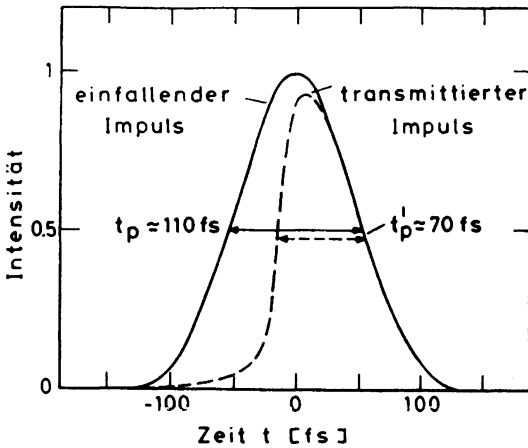


Abb. 5 Schematische Darstellung der Transmission eines kurzen intensiven Lichtimpulses durch einen Farbstoff mit langer spontaner Lebensdauer τ . Durchgezogene Kurve: einfallender Lichtimpuls; gestrichelt: transmittierter Lichtimpuls. Aufgrund der hohen Lichtintensität ist die ansteigende Flanke des Lichtimpulses in der Lage den Farbstoff auszubleichen. Daraus ergibt sich eine Verkürzung des Lichtimpulses.

Änderung der Besetzungsdichten durch spontane Zerfall von $|a\rangle$ vernachlässigen kann. In diesem Fall ändern sich N_a und N_g nur durch die Verstärkung bzw. Absorption der Lichtimpulse. Anfänglich seien alle Moleküle im Grundzustand $N_g=N$, $N_a=0$. und die Transmission ist gemäß Gl (1) klein. Da die absorbierten Photonen jedoch N_g erniedrigen und N_a erhöhen, nimmt die Transmission T der Probe zu. Ist die Energiedichte W des Lichtimpulses groß genug, $W \gg W_s = h\nu/2\sigma$, so wird die Probe vollständig ausgebleicht, d.h. $T = 1$. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt: Die durchgezogene Kurve gebe den zeitlich Intensitätsverlauf des einfallenden Impulses, die gestrichelte, den des transmittierten Impulses wider. Zu frühen Zeiten ist die Transmission gering. Erst wenn Licht mit der Sättigungsenergiedichte W_s auf die Probe eingefallen ist, nimmt die Transmission stark zu und der Rest des Lichtimpulses durchquert den Absorber praktisch ungeschwächt. Betrachtet man die Halbwertsbreiten des einfallenden und transmittierten Lichtimpulses, so sieht man, daß durch den ausbleichenden Absorber die Dauer des Lichtimpulses reduziert wurde. Die Verkürzung erfolgt im Absorber durch Abbau der ansteigenden Impulsflanke.

Eine ähnliche Betrachtungsweise läßt sich auch für die Verstärkung in einem Lasermedium durchführen. Ist die Verstärkung zu Beginn eines intensiven Lichtimpulses hoch, so nimmt sie während des Verlaufs des Impulses durch Abbau von N_a ab. Netto kann man dadurch wiederum eine Verkürzung der Impulsdauer, diesmal durch Unterdrückung des Impulsschwanzes bekommen. In einem Laser, der ein verstärkendes Lasermedium und einen sättigbaren Absorber enthält, kann ein Lichtpuls bei jedem Umlauf im Resonator verkürzt werden.

Die Grenze der Impulsverkürzung tritt dann auf, wenn das Spektrum des Lichtimpulses (das nach der Unschärferelation bei dem Verkürzungsprozess verbreitert werden muß) so breit geworden ist, daß die spektrale Bandbreite von Absorber und/oder Verstärker überschritten werden, oder wenn die gesamte Dispersion (Wellenlängenabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit) im Resonator die Verkürzung der Lichtimpulse gerade kompensiert. Die kürzesten Lichtimpulse kann man deshalb in Lasersystemen erhalten, bei denen Verstärker und Absorbermedien mit großer spektraler Breite verwendet werden und bei denen die Dispersion im Resonator gezielt optimiert werden kann.

Als überaus erfolgreich für die Herstellung von Femtosekunden-Lichtimpulsen hat sich in den letzten Jahren das Konzept eines "Colliding pulse modelocked"

(CPM) Lasers erwiesen /3/, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 6 gezeigt ist. Es ist dies ein Ringlaser, bei dem für den Betrieb im roten Spektralbereich als Lasermedium der Farbstoff Rhodamin 6G gelöst in Äthylenglykol verwendet wird. Diese Farbstofflösung wird durch einen Dauerstrich-Argonlaser ($P > 3$ Watt) angeregt. Als Absorber dient der Farbstoff DODCI. Verstärker und Absorber befinden sich im Fokalebereich der gekrümmten Spiegel M_1 , M_2 , bzw. M_3 , M_4 . Dadurch werden dort die Intensitäten der umlaufenden Lichtimpulse so stark erhöht, daß die für die Impulsverkürzung nötigen Sättigungsenergiedichten erreicht werden. Zur Einstellung der Dispersion im Resonator dienen die vier Quarzprismen. Sie sind so angeordnet, daß man durch Verschieben eines Prismas die Dispersion der Gruppengeschwindigkeit des Resonators verändern und damit die Impulsdauer der CPM-Lichtimpulse einstellen kann. Im CPM-Laser läuft immer je ein Lichtimpuls im Uhrzeiger- und im Gegenuhrzeigersinn um, die sich im Absorber treffen (daher der Name Colliding pulse modelocking). Dadurch erhöht sich die effektive Energiedichte im Absorber und die Qualität der Pulserzeugung verbessert sich. Mit Hilfe von CPM-Lasern lassen sich Impulsdauern von etwa 30 fs erreichen. Stabile Femtosekunden-Laser gibt es heute im Roten bei 620 nm und im nahen Infraroten bei 800 und 860 nm. Sie erzeugen die Lichtimpulse mit etwa 100 MHz Wiederholrate und einer mittleren Leistung von ca. 30 mW. Aufgrund ihrer kurzen Dauer besitzen diese Lichtimpulse bereits eine relative große spektrale Breite: Abbildung 3b zeigt ein typisches Spektrum eines CPM-Laserimpulses bei der Impulsdauer von ca. 35 fs. Es besitzt eine spektrale Breite von etwa 18 nm.

Da die Intensitäten der im CPM-Laser erzeugten Lichtimpulse für viele Anwendungen zu schwach sind, wird häufig dem Laser ein Verstärkersystem nachgeschaltet. In diesen Verstärkern werden die aktiven Medien von gepulsten Hochleistungslasern z.B. von Nd-YAG oder Excimer Lasern gepumpt. Es können so einzelne Femtosekundenlichtimpulse auf Energien von mehr als 1 mJ verstärkt werden /3/.

5. Nichtlineare Methoden der Wellenlängenwandlung und Impulskompression

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, wie man Femtosekunden-Lichtimpulse bei einzelnen Wellenlängen herstellen kann. Benötigt man jedoch für eine spezielle spektroskopische Untersuchung Femtosekunden-Lichtimpulse bei anderen Wellen-

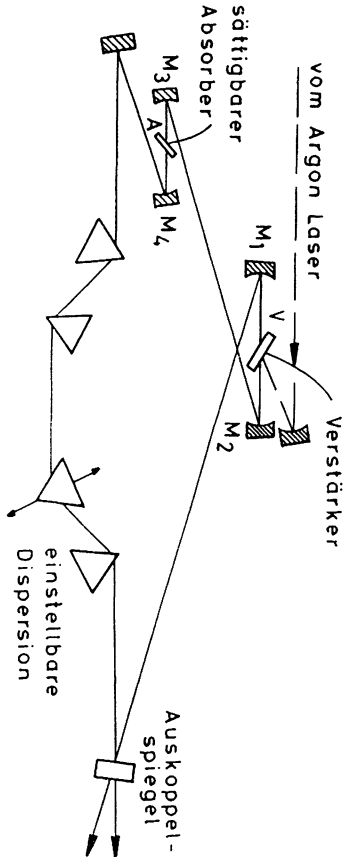


Abb. 6 Schematischer Aufbau eines Colliding-Pulse-Modelocked (CPM) Lasers der Lichtimpulse mit einer Dauer von ca. 30 fs herstellen kann.

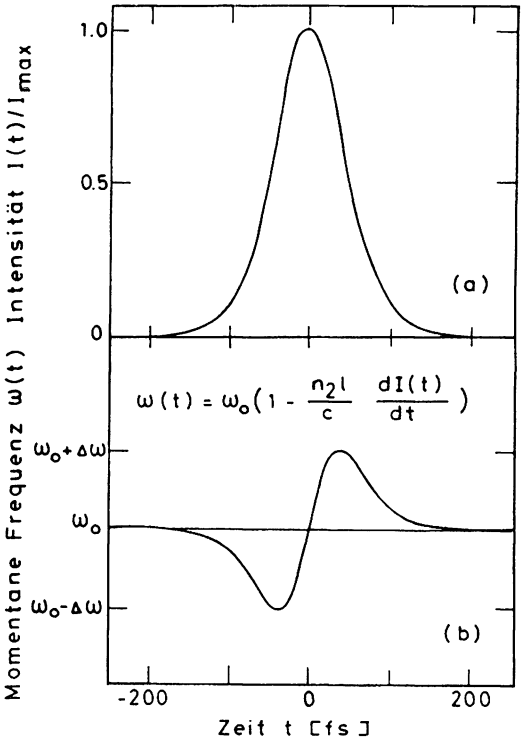


Abb. 7 Frequenzverschiebung durch Selbstphasenmodulation
 (a) Zeitverlauf der Intensität
 (b) Zeitverlauf der momentanen Frequenz, der durch den nichtlinearen Brechungsindex n_2 verursacht wurde.

längen, so kann man nichtlineare optische Methoden der Wellenlängenwandlung verwenden. Die Grundlage dieser Verfahren bieten die hohe Lichtintensitäten, die mit verstärkten Femtosekunden-Lichtimpulsen verfügbar sind: Fokussiert man zum Beispiel einen Lichtimpuls bei $\lambda = 620 \text{ nm}$, der die Energie von $100 \mu\text{J}$ und die Dauer von 50 fs besitzt, auf einen Fleck mit $0,01 \text{ mm}^2$ Fläche, so erhält man kurzzeitig eine Intensität des Lichtes von $I = 2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Mit Hilfe der Beziehung $I = \epsilon_0 c |E_0|^2/2$ kann man zeigen, daß hier elektrische Feldstärken E_0 von 10^{10} V/m , d.h. Feldstärken in der Größenordnung der inneratomaren Felder auftreten. Aufgrund dieser hohen Feldstärken wird der Brechungsindex des Mediums intensitätsabhängig. In erster Näherung erhält man:

$$(2) \quad n(I) = n + n_2 I$$

n_2 wird dabei als nichtlinearer Brechungsindex bezeichnet. Für transparente Medien liegt n_2 bei einigen $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Schreibt man die momentane elektrische Feldstärke des Lichtfeldes als ebene Welle (Gl. 3) so sieht man, daß über die Zeitabhängigkeit der Intensität der Lichtimpuls seine eigene Phase verändert. Man spricht dann von dem Prozess der Selbstphasenmodulation.

$$(3) \quad \begin{aligned} E(t,z) &= E_0(t,z) \cos(-\phi(t,z)) \\ &= E_0(t,z) \cos(-\omega_0 t + kz) \\ \text{mit } k &= \omega_0 n/c = \omega_0/c (n + n_2 I(t,z)) \end{aligned}$$

Es sei dabei E_0 die langsam veränderliche Einhüllende des elektrischen Feldes. Setzt man nun in den Ausdruck für die Wellenzahl k den Brechungsindex gemäß Gl (2) ein, so ergibt sich die momentane Frequenz $\omega(t) = -\partial\phi/\partial t$ aus Gl (4):

$$(4) \quad \omega(t) = -\frac{\partial\phi}{\partial t} = \omega_0 - n_2 \omega_0/c \frac{\partial I(t,z)}{\partial t} z$$

D. h. durch die Wirkung des nichtlinearen Brechungsindex n_2 verändert sich die Frequenz des Lichtimpulses. In Abbildung 7 ist dies nochmals verdeutlicht. Abbildung 7a zeigt den Zeitverlauf der Intensität eines Gauß-förmigen Lichtimpulses. Daraus resultiert nach Durchlaufen eines Mediums der Schichtdicke l ein Frequenzverlauf wie er in Abbildung 7b aufgezeigt ist. Zu Beginn des Lichtimpulses tritt eine Abnahme der Frequenz auf, da n_2 in der Regel positiv ist. Danach steigt die Frequenz über den Anfangswert ω_0 an, um abschließend

wieder abzuklingen. Da die maximale Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ proportional zur Impulsintensität und der reziproken Impulsdauer ist, können bei sehr kurzen, intensiven, roten Lichtimpulsen spektrale Verbreiterungen über den gesamten sichtbaren Bereich erzielt werden. In der Praxis läßt sich so ein Femtosekundenkontinuum herstellen, das sich von 300 nm im UV bis ins nahe Infrarote bei 1.5 μm erstreckt. Da durch die Kontinuumserzeugung die Energie des Lichtimpulses auf einen weiten Spektralbereich verteilt wurde, steht dann in einem schmalen Wellenlängenbereich nur relativ wenig Energie zur Verfügung. Bei einem typischen Experiment verwendet man deshalb die Kontinuumserzeugung im Abtastzweig. Benötigt man jedoch eine Abstimmbarkeit von intensiven Anregungslichtimpulsen, so selektiert man aus dem Kontinuum den gewünschten Spektralbereich und erhöht dessen Energie mit Hilfe eines Nachverstärkers. Die Kontinuumserzeugung wird in der Praxis nach der Auftrennung in Anregungs- und Abtastimpulse an den in Abbildung 1 mit * markierten Stellen eingebaut.

Die Verbreiterung des Impulsspektrums durch die Selbstphasenmodulation liefert zusätzlich die Möglichkeit, die Lichtimpulse noch weiter zu verkürzen. Da im Bereich des Impulsmaximums eine eindeutige Beziehung zwischen momentaner Frequenz und Zeit besteht (siehe Abbildung 7b), kann man mit Hilfe eines optischen Systems mit einstellbarer, von der Wellenlänge abhängiger Laufzeit, die unterschiedlichen Frequenzkomponenten zeitlich so gegeneinander verschieben, daß alle gleichzeitig auftreten, daß also ein verkürzter Impuls zustande kommt. Die Impulskompression wird in der Praxis durch den in Abbildung 8 skizzierten Aufbau erreicht [3]. Ein intensiver kurzer Lichtimpuls fällt auf eine kurze Glasfaser. Hier wird durch Selbstphasenmodulation sein Spektrum verbreitert. Durch die in der Faser gleichzeitig wirkende Dispersion, werden die roten Spektralkomponenten im Impuls nach vorne wandern, da sie sich aufgrund der normalen Dispersion der Faser mit einer etwas höheren Geschwindigkeit als die blauen Komponenten ausbreiten. Entsprechend sammeln sich die blauen Anteile am Ende des Lichtimpulses. Es entsteht so ein spektral breiter, relativ langer und zeitlich praktisch rechteckförmiger Impuls. Wichtig ist, daß über die gesamte Dauer des Impulses ein linearer zeitlicher Frequenzverlauf $(\omega(t) - \omega_0) \propto t$ auftritt. Durchläuft dieser Impuls nun die in Abbildung 8 skizzierte Gitteranordnung, in der rotes Licht einen größeren optischen Weg zurücklegen muß als blaues Licht (dieser Wegunterschied kann über den Gitterabstand d eingestellt werden), so kann man den Impuls komprimieren. In praktischen Kompressoren kann man Lichtimpulse bis zu 50-fach verkürzen. Der

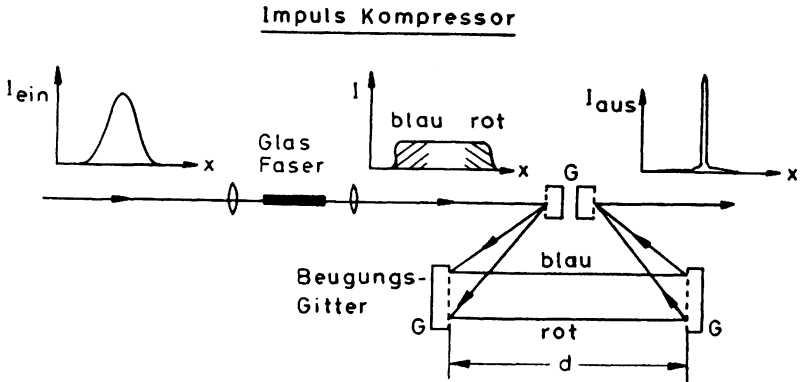


Abb. 8 Schematischer Aufbau eines Impulskompressors:

Durch Selbstphasenmodulation in der Glasfaser wird die spektrale Bandbreite der Lichtimpulse vergrößert. Die unterschiedlichen Laufzeiten für rotes bzw. blaues Licht in der Gitteranordnung erlauben dann die Kompression der Lichtimpulse.

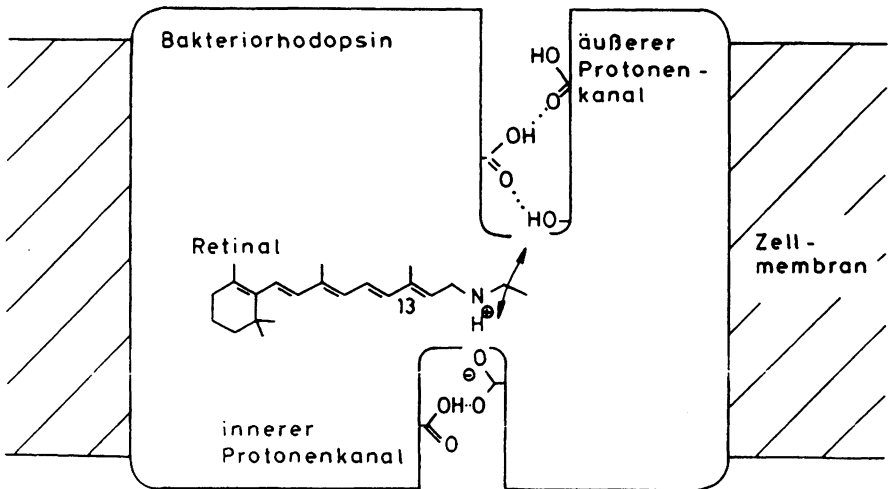


Abb. 9 Schematische Darstellung der lichtgetriebenen Protonenpumpe Bakteriorhodopsin. Durch Licht wird eine Isomerisation des Chromophors Retinal um die 13-Bindung ausgelöst, die zum Transfer eines Protons vom zellinneren zum zelläußeren Protonenkanal führt und so den Protonenpumpvorgang antreibt.

heutige Rekord für kürzeste Lichtimpulse steht bei einer Impulsdauer von etwa 5 fs /3/.

6. Femtosekundenspektroskopie der primären Photosynthese von Bakteriorhodopsin

Als Beispiel für in der Natur ablaufende ultraschnelle Prozesse sollen hier die allerersten Vorgänge bei der Photosynthese von Bakteriorhodopsin vorgestellt werden. Bakteriorhodopsin (BR) ist ein Protein, das in der Zellmembran des Halobakterium halobium, einem Archaeobakterium vorkommt. Bakteriorhodopsin hat dort die Funktion einer lichtgetriebenen Protonenpumpe. Die Lichtabsorption erfolgt dabei durch das Farbstoffmolekül Retinal das wie in Abbildung 9 skizziert, im Protein eingebaut ist. Anschliessend an die Lichtabsorption isomerisiert das Retinalmolekül um die 13-Bindung. Als Folge dieser Bewegung wird ein Proton aus der Nähe des zellinneren Protonenkanals zum zell-äusseren Protonenkanal transferiert. Nach Abgabe dieses Protons erfolgt die Rückisomerisierung. Die Aufnahme eines Protons aus dem Zellinnenraum stellt im Protein den Ausgangszustand wieder her. Durch diesen lichtgetriebenen Protonentransfer wird ein Protonengradient (eine Spannung) über die Zellmembran aufgebaut, der zum Antrieb lebenswichtiger Funktionen des Bakteriums eingesetzt wird.

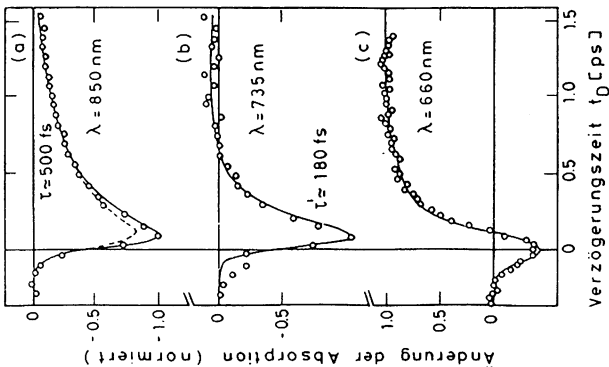


Abb. 10 Absorptionsänderung von Bakteriorhodopsin nach Anregung mit Femtosekundenlichtimpulsen:
 (a) Bei einer Abtastwellenlänge von 850 nm beobachtet man hauptsächlich den Zerfall einer Absorptionsabnahme mit einer Zeitkonstante von 500 fs. Zu kürzeren Wellenlängen hin erhält man eine Beschleunigung der Kinetiken. Bei 735 nm (b) dominiert ein 180 fs-Prozess, während bei 660 nm (c) zusätzlich ein schnellerer (50 fs) Prozess auftritt.

Die allerersten Schritte dieser Reaktion lassen sich mit Hilfe der Ultrakurzzeitspektroskopie untersuchen /4/. Als Anregung verwendet man verstärkte Lichtimpulse aus einem CPM-Laser bei einer Wellenlänge von 620 nm. Im Experiment tastet man nun bei verschiedenen Wellenlängen mit Licht aus einem Femtosekundenkontinuum die Absorptionsänderungen ab. In Abbildung 10 sind die so bestimmten Zeitverläufe für drei Wellenlängen im sichtbaren und nahen IR angegeben. Die Punkte zeigen dabei die Meßwerte; als Modellfunktion (durchgezogene Kurven) diente eine Summe von Exponentialfunktionen mit den Zeitkonstanten von 180 fs, 500 fs und 3 ps. Im Bereich der Anregungswellenlänge (Abb. 10c) erhält man auch Hinweise auf einen noch schnelleren Prozess mit einer Zeitkonstante von etwa 50 fs. Aufgrund ihres spektralen Verhaltens lassen sich die mit diesen Zeitkonstanten verknüpften Prozesse durch folgende molekulare Interpretation erklären. Wir verwenden dazu das Potentialflächendiagramm von Abbildung 11. Licht der Energie $h\nu$ regt Bakteriorhodopsin von der Grundzustands-Potentialfläche ohne Änderung der Kernkoordinaten (Franck-Condon-Prinzip) auf die Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands S_1 an (Zustand BRS_1^{**}). Hier erfährt das Molekül zunächst eine erste schnelle Relaxation. Im nachfolgenden Prozess mit der Zeitkonstante von 180 fs bewegt sich nun das Molekül in einer reaktiven Bewegung hin zum Minimum der Potentialfläche des angeregten Zustandes. In dieser Reaktion erfolgt der erste Teil der Isomerisation um die 13-Bindung. Die bei dieser Bewegung freiwerdende kinetische Energie wird in die vielen anderen Freiheitsgrade des Retinalmoleküls dissipiert, so daß eine Rückbewegung längs der Reaktionskoordinate nicht mehr möglich ist. Aus dem so präparierten Zustand erfolgt dann der Übergang auf die Grundzustands-Potentialfläche mit einer Zeitkonstanten von etwa 500 fs. Hierbei läuft der Rest der Isomerisationsbewegung ab, die zum Grundzustandsprodukt J führt. Die anschließende 3-ps-Reaktion bildet das zweite Grundzustandsprodukt K. Da die spektralen Eigenschaften der beiden Zustände J und K sehr ähnlich sind, kann man annehmen, daß während des J+K-Übergangs keine wesentlichen Änderungen des Retinals auftreten. Offensichtlich erfolgen in diesem Schritt Relaxationen, die zur Anpassung der Proteinumgebung an die geänderte Retinalkonfiguration führen. Nach 3 ps sind die primären Reaktionen der 13-Isomerisation abgeschlossen. Erst nach etwa 1,5 μ s, d.h. mit einer um ca. sechs Größenordnungen geringeren Geschwindigkeit, laufen die weiteren Folgeprozesse ab.

Primärreaktion von Bakteriorhodopsin

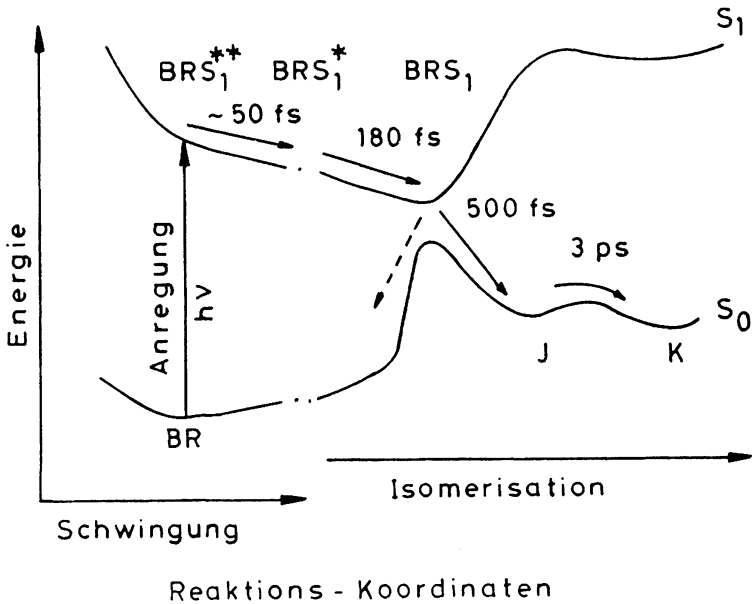


Abb. 11 Die Primärschritte von Bakteriorhodopsin dargestellt in einem Potentialflächendiagramm. Nach optischer Anregung führt eine zweistufige Reaktion zum Minimum der S_1 -Potentialfläche (BRS_1), von wo aus der Übergang auf die Grundzustandsfläche mit 500 fs erfolgt. Nach 3 ps sind mit der Bildung des Grundzustandsprodukts K die Primärreaktionen abgeschlossen.

7. Zusammenfassung

In diesem Artikel wurde ein Einblick in die Ultrakurzzeitspektroskopie gegeben. Es wurde gezeigt, daß man routinemäßig mit Lichtimpulsen von wenigen 10 fs Dauer Experimente durchführen kann und daß es möglich ist, die Dauer dieser Lichtimpulse bis auf einige Femtosekunden zu verkürzen. Wichtige Anwendungsgebiete sind die Festkörperphysik, wo z. B. interessante Erkenntnisse über das dynamische Verhalten von Halbleitern gewonnen wurden, die Molekülphysik und die Biophysik /3,5,6/. Es ist zu erwarten, daß die Ultrakurzzeitspektroskopie, die einen vollkommen neuen Zeitbereich dem Experiment zugänglich gemacht hat, zu einem besseren Verständnis dieser wichtigen Gebiete beitragen wird.

Literatur:

- /1/ H.Haken, H.C.Wolf:
Atom- und Quantenphysik -
Heidelberg: Springer Verlag 1983
- /2/ J. Hermann, B. Wilhelmi:
Laser für ultrakurze Lichtimpulse -
Berlin: Akademie-Verlag 1984
- /3/ W. Kaiser (ed):
Ultrashort Laser Pulses and Applications -
Heidelberg: Springer Verlag 1988
- /4/ W. Zinth:
Die schnellsten molekularen Vorgänge bei der Photosynthese von
Bakteriorhodopsin -
Naturwissenschaften 75 (1988) 173-177
- /5/ W. Kaiser:
Ultrakurze Lichtimpulse -
Die Umschau (1985) Heft 2, 84-88
W. Kaiser:
Erzeugung und Anwendung von Piko- und Femtosekundenlicht-
impulsen-
Physikalische Blätter 39 (1983) 194-198
- /6/ A.H. Zewail:
Der Augenblick der Molekülbildung -
Spektrum der Wissenschaft, (Februar 1991), 100-111