

Femtosekundenlaser in der Spektroskopie

Stefan Bueble

Spätestens seit dem Nobelpreis für Chemie 1999 an Achmed Zewail ist klar, dass ein Hauptanwendungsfeld für Femtosekundenlaser in der Spektroskopie verschiedenster Systeme liegt. Horiba Jobin Yvon ist in Zusammenarbeit mit Clark-MXR seit einigen Jahren in diesem Gebiet aktiv.

Femtosekundenlaser gibt es seit Anfang der 80er-Jahre als Laborsysteme. Mit der Einführung des Modenkoppels in Ti:Saphir anfang der 90er-Jahre und den daraus resultierenden kommerziellen Systemen stehen verlässliche Laserquellen zur Verfügung, die man in einem weiten Bereich der Grundlagenforschung einsetzen kann. Diese Ti:Sa-Oszillatoren liefern Pulse mit Energien im nJ-Bereich bei Pulslängen bis hinunter zu 10 fs bei Repetitionsraten von ca. 100 MHz. Richtig interessant für die Spektroskopie wird es allerdings, wenn man diese Pulse als Seed-Pulse benutzt und sie im sog. CPA-Verfahren („chirped pulse amplification“) hoch verstärkt. Vereinfacht gesagt wird dabei der Puls über dispersive Medien wie Gitter zeitlich auf mehrere 100 ps gestreckt, dann in einem weiteren Ti:Sa-Kristall verstärkt, um im letzten Schritt wieder auf die ursprüngliche Pulslänge komprimiert zu werden. Bei ungefähr gleichbleibender mittlerer Leistung im Bereich einiger Watt bringt die Verstärkung die Pulsenergie in den mJ-Bereich. Die Pulslängen liegen in kommerziellen Systemen bei ca. 100 fs. Diese Systeme sind relativ komplex und bestehen aus vier Laser-Quellen, die über eine entsprechende Elektronik synchronisiert werden.

Clark-MXR hat sich seit der Gründung vor 15 Jahren von Beginn an auf diese Art von Systemen konzentriert. Ein typischer Vertreter dieser Systeme ist der in Abbildung 1 gezeigte CPA-2110 von Clark-MXR. Seine Ausgangsdaten sind: Pulslänge 150 fs, Pulsenergie bis zu 2 mJ, mittlere Leistung bis zu 2,5 W, Repetitionsrate bis zu 6 kHz, Wellenlänge 775 nm. Als weitere Entwicklung gegenüber den oben beschriebenen Systemen setzt man zur einfacheren Bedienung in den

Systemen der CPA-2000 Serie als Seedlaser keine Ti:Saphir-Laser mehr ein, sondern Faser-Laser. Der Einsatz der Faser-Laser ist ein großer Schritt nach vorne, wenn man Kompaktheit, niedrige Folgekosten, Zuverlässigkeit und Stabilität der Systeme im Auge hat. Auch die Integration der oben beschriebenen Komponenten in einem extra dafür entwickelten, temperatur stabilisierten Gehäuse erhöht die Zuverlässigkeit und Einsatzbereitschaft der Systeme.

Die verfügbaren Pulsenergien im mJ-Bereich sind so für die meisten Anwendungen in der Spektroskopie allerdings viel zu hoch. Andererseits ermöglichen sie damit den Einsatz von sog. OPA-Systemen (Optical Parametric Amplifier). In diesen Systemen wird die Pulsenergie über nichtlineare Effekte aus den CPA-Systemen heraus auf einen weiten Wellenlängenbereich verteilt. Dies geschieht in mehreren Schritten: Im ersten Schritt wird in der Regel ein Weißlichtkontinuum erzeugt, das eine spektrale Breite von mehreren hundert nm aufweist. Die Farbe, die für ein entsprechendes Experiment gebraucht wird, lässt sich dann in einem oder mehreren Schritten verstärken. Am Ende dieser Kette hat der Benutzer eine Quelle, die über einen großen Wellenlängenbereich durchgestimmt werden kann. Heute stehen kommerzielle Systeme für Wellenlängen zwischen 200 nm und 20 μm zur Verfügung. Als typische Vertreter sind hier z. B. die Systeme der Opus- und IR-OPA Serie von Clark-MXR zu nennen. Die Pulsenergien, die nun bei bestimmten Wellenlängen zur Verfügung stehen, liegen zwar im μJ - oder nJ-Bereich. Dies ist aber immer noch vollkommen ausreichend für die Erfordernisse der Spektroskopie.

Darüber hinaus gibt es zudem OPA-Systeme, mit denen nicht nur die Wellenlänge durchgestimmt, sondern auch die Pulslänge verändert werden kann. Diese sog. NOPA-Systeme (Non-colinear OPA, Abb. 2) haben die Eigenschaft, die Pulslängen des Pump-lasers um bis zu einer Größenordnung zu verkürzen. Ein solches System ist durchstimm-

bar im Bereich von 250–1600 nm. Die Ausgangspulslänge aus dem NOPA heraus kann unter 10 fs betragen, auch wenn das System mit Pulslängen von über 100 fs gepumpt wird. Die für diese OPA-Systeme eingesetzten Pumpulsenergien sind so gewählt, dass je nach Anwendung auch mehrere OPAs parallel gepumpt werden können. Mit dem NOPA stehen damit ultrakurze, durchstimmbare Pulse zuverlässig zur Verfügung. Abgerundet wird das Lieferprogramm von Clark-MXR noch durch Frequenzvervielfachungsmodulen und Analysesysteme, die für diese relativ komplexen Strahlquellen wichtig sind.

Damit stehen auf der Quellenseite nun eine ganze Reihe von Systemen zur Verfügung, die sich in der Spektroskopie, genauer: der zeitaufgelösten Spektroskopie einsetzen lassen. Der verwendete experimentelle Aufbau wird dabei i. A. als Zwei-Strahl oder Pump-/Probe-Strahl-Experiment bezeichnet. Hierbei wird die Wellenlänge des eingesetzten OPA-Systems auf charakteristische Resonanzen eines zu untersuchenden Systems abgestimmt. Dieser Puls dient als Anregungspuls für die zu untersuchende Probe und verändert in einer charakteristischen Weise die optischen Eigenschaften dieser Probe, z. B. bleicht er die Absorption einer Halbleiterresonanz aus. Der zweite Strahl, der sogenannte Probe-strahl, wird z. B. in einem zweiten OPA oder über ein zusätzliches Weißlichtkontinuum erzeugt. Er wird zeitlich variabel verzögert auf die Probe geschickt und dann detektiert. Durch die Detektion dieses Probestrahls misst man somit die zeitliche Entwicklung einer optischen Eigenschaft eines Materials (z. B. Absorption, Reflektion, Transmission), womit Kenntnisse über die entsprechenden Vorgänge in diesem Material gezogen werden können. Einen solchen Gesamtaufbau kann man als schnellste Kamera der Welt bezeichnen. Die zeitliche Auflösung, mit der man damit Vorgänge untersuchen kann, ist gegeben durch die Pulslänge der eingesetzten Lasersysteme, also z. B. im vorliegenden Fall ca. 100 fs.

Dr. Stefan Bueble,
HORIBA Jobin Yvon
GmbH, Clark-MXR
Europe, Neuhofstr.
9, 64625 Bensheim

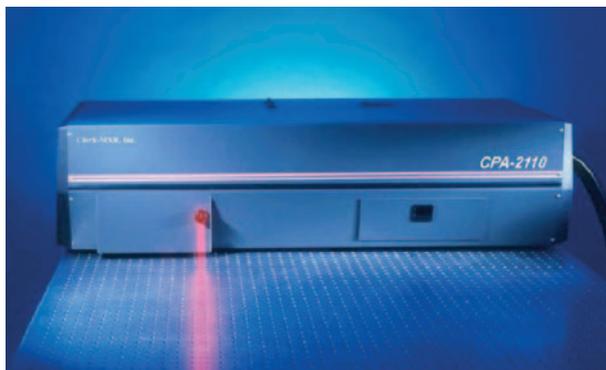


Abb. 1:
Vollständig integriertes, mit einem Faser-Oszillator ausgestattetes CPA-System CPA-2110.



Abb. 2:
Nichtkollinearer optischer parametrischer Verstärker NOPA zur Erzeugung durchstimmbarer bis zu 10 fs kurzer Pulse aus längeren Pump-Pulsen (z.B. 150 fs aus den Verstärkersystemen der CPA-2000-Serie von Clark-MXR).

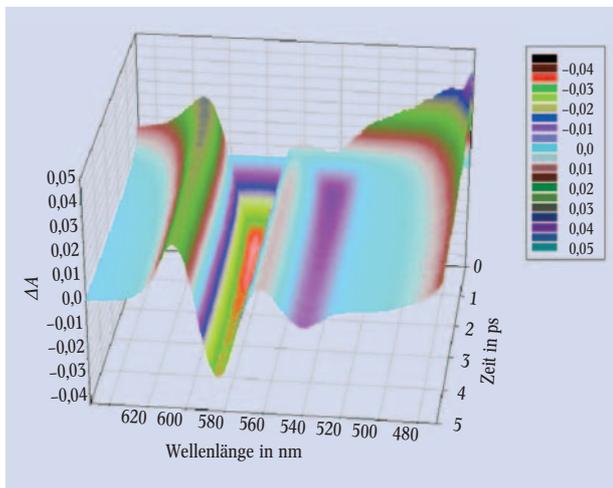


Abb. 3: 3D-Darstellung von 569 zeitaufgelösten Transient-Absorptions-Spektren, aufgenommen mit dem Komplettsystem TAPPS (Transient Absorption Pump/Probe System).

Horiba Jobin Yvon bietet seit neuestem komplette Systeme (Modell TAPPS) dieser Art an. TAPPS steht für Transient Absorption Pump/Probe System. Neben dem CPA-Pump-laser und verschiedenen frequenzkonvertierenden Systemen wie OPAs oder SHG/THG-Stufen, enthält TAPPS den kompletten experimentellen Aufbau zur Durchführung von Pump/Probe-Strahl-Experimenten. Dazu gehören PC-gesteuerte Verzögerungsstrecken, separate Weißlichterzeugung, Probenhalter, Detektionssysteme inkl. Spektrometer, sowie Auswertesoftware. Auf der Detektionsseite kann aus der weiten Palette von Jobin Yvon Spektrometern ausgewählt werden, um z. B. eine optimale spektrale Auflösung zu erzie-

len. Mit TAPPS lässt sich in verschiedenen Versionen der Wellenlängenbereich zwischen 350–1600 nm abdecken. Die Auswahl hängt von dem zu untersuchenden System ab. Die spektrale Auflösung von TAPPS liegt im Bereich von 1 nm. Der Zeitbereich, der abgedeckt werden kann, geht in der Standardvariante bis zu 1,6 ns mit einer zeitlichen Auflösung von 0,7 fs. Darüber hinaus gibt es Varianten mit doppeltem Zeitfenster und entsprechend größerer zeitlicher Auflösung.

Mit TAPPS erhält man 3D-Daten wie sie in Abbildung 3 gezeigt sind. Hier sind 569 Spektren einer Absorptionsänderung dargestellt, aufgenommen als Funktion der Verzögerung zwischen Pump- und Probe-

Strahl. Bei 3 Sekunden pro Spektrum betrug die Gesamtaufnahmezeit dieses Ergebnisses 29 Minuten. Mit TAPPS kann man in der Standardvariante Absorptionsänderungen von 10^{-4} auflösen. Durch längere Aufnahmezeiten lässt sich diese Grenze noch unterschreiten. Die Software erlaubt es z. B. die Dynamik bei bestimmten Wellenlängen darzustellen und auszuwerten. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Entwicklung von TAPPS vor allem die schnelle und flexible Anwendung des Gesamtsystems im Vordergrund stand. Der Kunde soll also in die Lage versetzt werden, innerhalb weniger Tage nach Lieferung des Systems erste Ergebnisse an seinen Proben zu messen. Damit kann er seine Zeit effektiver auf die tatsächlichen Messungen verwenden und vermeidet monatelangen Aufbau und entsprechend lange Testphasen.

Damit schließt sich in gewissem Sinne der Kreis im Bereich der Femtosekunden-spektroskopie. Vor 10 Jahren waren CPA-Systeme allein noch so kompliziert in der Handhabung, dass allein der konstante Betrieb der Systeme eine hohe Anforderung an die Zeit und Ausbildung des Benutzer gestellt hat. In dem Maße, in dem die CPA-Technologie gereift ist, verschob sich der Fokus auf die Entwicklung immer neuer unterschiedlicher OPA-Systeme, die für bestimmte Anwendungen optimiert werden. Mit TAPPS stellt Horiba Jobin Yvon nun als Abschluss dieser Entwicklung komplette experimentelle Aufbauten zur Femtosekunden-spektroskopie zur Verfügung.