

DISSERTATION

**Methoden zur Erzeugung und Charakterisierung von  
geformten Femtosekunden-UV-Impulsen und deren  
Anwendung**

Jens Markus Möhring



# **Methoden zur Erzeugung und Charakterisierung von geformten Femtosekunden-UV-Impulsen und deren Anwendung**

**Dissertation**

**zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt von

Jens Markus Möhring

Fachbereich Chemie

Philipps-Universität Marburg

Marburg an der Lahn 2011

Erster Gutachter: Prof. Dr. Marcus Motzkus  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Norbert Hampp

*Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der  
Universität Marburg gefördert*

---

## Zusammenfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung von Methoden für die Formung und Charakterisierung von Femtosekunden-Impulsen in UV-Bereich und deren Anwendung in der zeitaufgelösten Spektroskopie. Durch Aufbau eines Impulsformers zur direkten Kontrolle von Phasen- und Amplitudenfunktion von UV-Femtosekunden-Impulsen konnte eine vielversprechende Quelle für Spektroskopie und kohärente Kontrolle entwickelt werden. Um den Einsatz geformter Impulse im UV zu unterstützen, wurden drei empfindliche Charakterisierungsmethoden für UV-Impulse im nJ-Bereich entwickelt. Dabei wurde insbesondere auch eine Impulsformer-unterstützte Methode zur referenzfreien Messung der spektralen Phase vorgestellt.

Die erfolgreiche Anwendung von Femtosekunden-UV-Impulsen in der zeitaufgelösten Spektroskopie konnte am unsubstituierten Coumarin und dessen Derivat Umbelliferon (7-Hydroxy-Coumarin) demonstriert werden. Basierend auf diesen Daten wurden unter Verwendung globaler Analyseansätze Modellvorstellungen der Relaxationsdynamik in diesen Systemen entwickelt. Eine Zusammenführung von Konzepten der Femtosekunden-Impulsformung und zeitaufgelöster Spektroskopie erfolgte schließlich durch Messungen am doppelten intramolekularen Proton-Transfer von (2,2'-Bipyridyl)-3,3'-Diol oder BP(OH)<sub>2</sub>. Basierend auf diesen Daten konnten Argumente für einen rein sequentiellen Mechanismus dieser Reaktion entwickelt werden.

## Abstract

The central aspect of this PhD-thesis is the development of methods for shaping and characterization of femtosecond UV-pulses and their application to time resolved spectroscopy. The construction of a pulse shaper, capable of direct modulation of femtosecond UV-pulses, is an ideal source for spectroscopy and coherent control. In order to support the application of shaped UV-pulses, three sensitive UV characterization techniques in the nJ regime were developed. Especially the development of a reference free shaper assisted characterization method for full phase retrieval of nJ pulses should be mentioned here.

A successful application of femtosecond UV-pulses in time resolved spectroscopy was demonstrated in Coumarin and its derivative Umbelliferone (7-Hydroxy-Coumarin). Based on global analysis concepts a first model of the relaxation dynamics of these systems could be developed. The concepts of pulse shaping and time resolved spectroscopy are brought together in measurements on the double excited state intramolecular proton transfer system (2,2'-bipyridyl)-3,3'-diol or BP(OH)<sub>2</sub>. Based on these results arguments in favor of a pure sequential mechanism of this reaction could be developed.

---

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

### Artikel

- „Generation of phase-controlled ultraviolet pulses and characterization by a simple autocorrelator setup“, J. Möhring, T. Buckup, C.S. Lehmann, M. Motzkus; J. Opt. Soc. Am. B, 26 (2009), 1538-1544
- „Multidimensional spectroscopy of  $\beta$ -carotene: Vibrational cooling in the excited state“ T. Buckup, J. Hauer, J. Möhring, M. Motzkus; Archives of biochemistry and biophysics, 483 (2009) 219-223
- „Shaper-assisted ultraviolet cross correlator“, J. Möhring, T. Buckup, M. Motzkus, Optics Letters; 35 (2010), 1816-1818
- „Shaper-assisted full-phase characterization of UV pulses without a spectrometer“, J. Möhring, T. Buckup, M. Motzkus, Optics Letters; 35 (2010), 3916-3918
- „A Quantum Control Spectroscopy Approach by Direct UV Femtosecond Pulse Shaping“, J. Möhring, T. Buckup, M. Motzkus, IEEE J. Sel. Top. Quant. Elec., in press

### Tagungsbände

- „Coherently Controlled Release of Drugs in Ophthalmology“, T. Buckup, J. Möhring, Settels V., J. Träger, H.C. Kim, N. Hampp, M. Motzkus; Ultrafast Phenomena XVI, 574-576 (2009)
- „Early Time Vibrationally Hot Ground-State Dynamics in  $\beta$ -Carotene Investigated with Pump-Degenerate Four-Wave Mixing (Pump-DFWM)“, T. Buckup, J. Hauer, J. Möhring, M. Motzkus; Ultrafast Phenomena XVI, 442-444 (2009)
- „Quantum control spectroscopy (QCS) with a micro-electro-mechanical-system (MEMS)“, T. Buckup, J. Möhring, M. Motzkus; Proc. SPIE 7209, 720908 (2009)
- „Generation and Characterization of Phase and Amplitude Modulated Femtosecond UV Pulses“ J. Möhring, T. Buckup, M. Motzkus; Ultrafast Phenomena XVII, 802-804 (2010)

### Vorträge

- „Generation, Phase modulation and Characterization of femtosecond UV pulses“ J. Möhring, T. Buckup, M. Motzkus; DPG-Frühjahrstagung, Hamburg, 03.02.2009
- „Ultrafast time resolved spectroscopy of coumarin derivatives“ J. Möhring, T. Buckup, M. Motzkus; DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 14.03.2011
- „Shaping and characterization of ultrashort UV pulses - A tool set for coherent control“ J. Möhring; Heidelberg Center for Quantum Dynamics, 07.07.2010

---

## Posterpräsentationen

- „Generation of arbitrarily phase modulated ultrashort UV pulses and their characterization“ J. Möhring, T. Backup, S. Lehmann, M. Motzkus; International Workshop on Ultrafast Chemical Physics, Glasgow, 2008
- „Generation of shaped UV pulses for quantum control spectroscopy“ J. Möhring, T. Backup, M. Motzkus; DPG-Frühjahrstagung, Hannover, 2010
- „Tailored Ultrashort Laser Pulses“, J. Möhring, T. Backup, M. Motzkus, Heidelberg Center for Quantum Dynamics, 2010
- „Generation and characterization of shaped UV pulses for quantum control spectroscopy“ J. Möhring, T. Backup, M. Motzkus; 6th International Workshop on Optimal Control of Quantum Dynamics, Ringberg/Tegernsee, 2010
- „UV Quantum control spectroscopy approach on  $\text{BP}(\text{OH})_2$ “ J. Möhring, T. Backup, M. Motzkus; DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 2011



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2. Erzeugung von geformten UV-Impulsen</b>	<b>7</b>
2.1. UV-Impulserzeugung . . . . .	7
2.2. Theoretische Grundlagen ultrakurzer Lichtimpulse und deren Formung . .	11
2.3. Modulatoren zur Formung von UV-Femtosekunden-Impulsen . . . . .	16
2.3.1. Flüssigkristall-Masken . . . . .	16
2.3.2. Akustooptische 4f-Modulatoren . . . . .	18
2.3.3. Akustooptische dispersive Filter . . . . .	19
2.3.4. Micro-elektro-mechanischer (MEMS) Impulsformer . . . . .	20
2.4. Aufbau des UV-Impulsformers in dieser Arbeit . . . . .	23
2.4.1. Beugungsbasierte Impulsformung . . . . .	26
2.4.2. Optimierung des Einschalt-Tastverhältnisses beim MEMS-Modulator	30
2.4.3. Praktische Formung von UV-Impulsen mit dem MEMS-Modulator	31
<b>3. Impulsformer-unterstützte UV-Charakterisierungsmethoden</b>	<b>35</b>
3.1. UV-Autokorrelationen . . . . .	37
3.1.1. Nichtlineare Wechselwirkung eines UV-Autokorrelators . . . . .	37
3.1.2. Realisierung und Test des UV-Autokorrelators . . . . .	39
3.1.3. Einfluss von Raum-Zeit-Kopplung auf räumlich-strahlteilende Au- tokorrelatoren . . . . .	44
3.1.4. UV-Autokorrelator - Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	45
3.2. Impulsformer-unterstützte Kreuzkorrelationen . . . . .	46
3.3. Impulsformer-unterstützte Sonogramm-Aufnahme . . . . .	53
3.3.1. Eigenschaften von Sonogrammen und Phasenrekonstruktion . . .	55
3.3.2. Möglichkeiten und Grenzen der Sonogramm-Methode - Anwen- dung auf simulierte Datensätze . . . . .	57
3.3.3. Experimentelle Phasenmessung von UV-Impulsen durch Sono- gramme . . . . .	65
3.3.4. Zusammenfassung und Ausblick der Charakterisierungsmethoden	67
<b>4. Zeitaufgelöste Spektroskopie an Cumarin und Umbelliferon</b>	<b>69</b>
4.1. Photophysikalische Eigenschaften von Cumarin - Status Quo . . . . .	70
4.2. Zeitaufgelöste Messungen an Cumarin und Umbelliferon . . . . .	77
4.2.1. Transiente Absorption des Umbelliferons . . . . .	77
4.2.2. Transiente Absorption des Cumarins . . . . .	81

4.2.3. Tripletbeiträge zu den transienten Spektren . . . . .	91
4.3. Target-Analyse von Cumarin und Umbelliferon . . . . .	92
4.4. Quantenchemische Rechnungen zu den angeregten Zuständen von Cumarin und Umbelliferon . . . . .	103
4.5. Interpretation und Zusammenfassung der zeitaufgelösten Messungen an Cumarin und Umbelliferon . . . . .	106
4.5.1. Umbelliferon . . . . .	106
4.5.2. Cumarin . . . . .	109
<b>5. Kohärente Kontrolle mit geformten UV-Femtosekunden-Impulsen</b>	<b>115</b>
5.1. Quantenkontrollspektroskopie an intramolekularen Proton-Transfer-Systemen . . . . .	119
5.1.1. Zeitaufgelöste Spektroskopie von BP(OH) <sub>2</sub> . . . . .	120
5.1.2. Quantenkontrollspektroskopie an BP(OH) <sub>2</sub> . . . . .	125
5.1.3. Interpretation der Kontroll-Resultate . . . . .	129
5.1.4. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	131
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>A. Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen</b>	<b>137</b>
A.1. Generalisierter Projektions-Algorithmus (GPA) . . . . .	137
A.2. Principal Components Generalized Projection . . . . .	140
<b>B. Methoden</b>	<b>147</b>
B.1. Experimentelle Methoden der zeitaufgelösten Messung . . . . .	147
B.2. Experimentelle Methoden der kohärenten Kontrolle . . . . .	149
B.3. Entwicklung eines Diodenarraydetektors zur spektral aufgelösten transienten Absorptionsmessung . . . . .	150
B.4. Kurze Abfrageimpulse aus einer Weißlichtquelle . . . . .	151
B.4.1. Impulscharakterisierung von breitbandigem Weißlicht mittels Kreuzphasenmodulation . . . . .	151
B.4.2. Kompression des Weißlichts . . . . .	153
<b>C. Cumarin und Umbelliferon - weitere Daten und Methoden</b>	<b>157</b>
C.1. Algorithmen zur globalen Analyse zeitaufgelöster Daten . . . . .	157
C.2. Intensitätsabhängigkeit der TA-Transienten . . . . .	160
C.3. Diskussion des Polarisationsinflusses auf die ps-Dynamiken . . . . .	162
C.4. Diskussion einer längeren S <sub>1</sub> -Lebensdauer in Cumarin . . . . .	164
C.4.1. Vergleich der ESA-Regionen . . . . .	164
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
<b>Danksagung</b>	<b>189</b>

---

# Abkürzungsverzeichnis

AC	Autocorrelation
ADC	Algebraic Diagrammatic Construction
AOM	Acousto Optical Modulator
AOPDF	Acousto Optical Programmable Dispersive Filter
BBO	$\beta$ -Barium-Borat
CCD	Charge Coupled Device
CI	Conical Intersection
CPA	Chirped Pulse Amplifier
DAS	Decay Associated Spectrum
ESA	Excited State Absorption
ESIPT	Excited State Intramolecular Proton Transfer
FFT	Fast Fourier Transform
FROG	Frequency Resolved Optical Gating
GSB	Ground State Bleach
ISC	Inter System Crossing
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
LCD	Liquid Crystal Display
LCOS	Liquid Crystal on Silicon
LM	Lösungsmittel
LTI	Linear Time Invariant
MEMS	Micro Electro Mechanical System
MOS	Metal Oxid Semiconductor
nc-OPA	non collinear Optical Parametric Amplifier
NIR	Near Infrared
OEM	Original Equipment Manufacturer
PC	Principal Component
PCF	Photonic Crystal Fiber
PCGPA	Principal Component Generalized Projection Algorithm
PG	Polarization Gating
PLL	Phase Locked Loop
QCS	Quantum Control Spectroscopy
SAS	Species Associated Spectrum
SD	Self Diffraction
SE	Stimulated Emission
SFM	Sum Frequency Mixing
SHG	Second Harmonic Generation
SLM	Spatial Light Modulator

SPIDER .....	Spectral Phase Interferometry for Direct Electric Field Reconstruction
SVD .....	Singular Value Decomposition
TA .....	Transient Absorption
TG .....	Transient Grating
TL .....	Transform Limit
TPA .....	Two Photon Absorption
TTL .....	Transistor Transistor Logic
UV .....	Ultraviolett
VIS .....	Visible
VPA .....	Variable Projection Algorithm
WL .....	White Light
XAC .....	Cross Correlation
XPM .....	Cross Phase Modulation

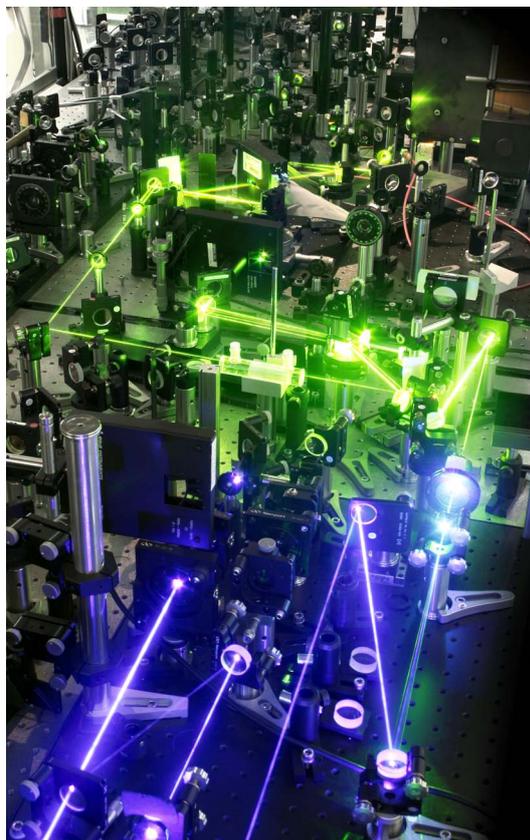
---

# 1. Einführung

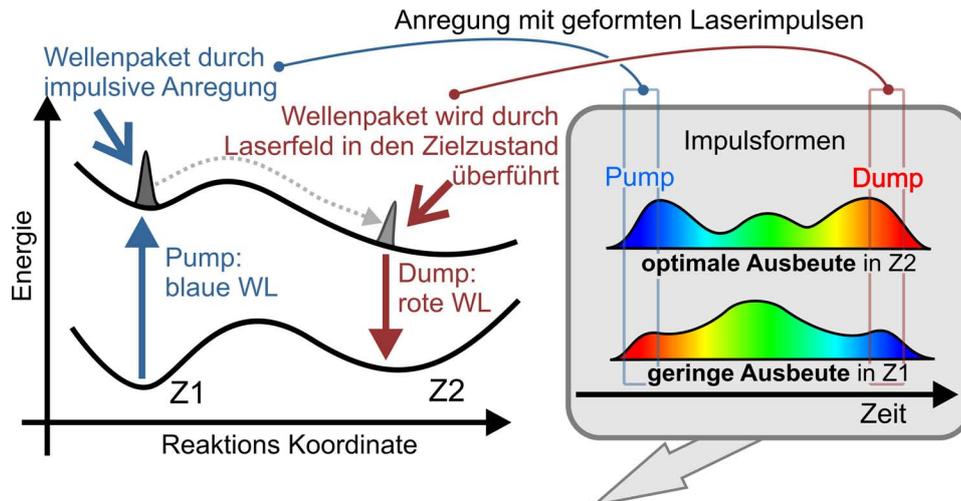
Durch die Erzeugung von Femtosekunden-Impulsen können mit zeitaufgelöster optischer Spektroskopie schnellste chemische Prozesse verfolgt werden (Abb. 1.1 zeigt einen Aufbau zur Erzeugung von sichtbaren Femtosekunden-Impulsen).<sup>[1,2]</sup> Dabei bietet insbesondere die Spektroskopie in Flüssigkeiten einen vielversprechenden Zugang zum Ablauf von ultraschnellen Prozessen in Biologie und Chemie, da diese typischerweise in flüssigem Medium stattfinden.

Durch die hohe Teilchendichte in kondensierter Phase stellen sich dort jedoch zwei Herausforderungen: Zum einen existieren ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen System und Lösungsumgebung. Das ohnehin komplexe System eines organischen Chromophors wird so um eine zunächst unbestimmte Anzahl weiterer Freiheitsgrade bereichert. Dem entgegen steht der zweite Aspekt: Durch die hohe Teilchendichte in kondensierter Materie und die daraus resultierenden Stoßprozesse kann mit elektronischer Spektroskopie im UV/VIS-Bereich nur ein begrenzter Umfang an spektroskopischer Information gewonnen werden. Das Arbeitspferd der zeitaufgelösten Spektroskopie, die sogenannte transiente Absorption, unterliegt zunächst genau dieser Einschränkung. Welche Strategien lassen sich nutzen, um zu einem weitergehenden Verständnis von dynamischen Prozessen in flüssiger Phase zu gelangen?

Ein Weg liegt darin, zeitaufgelöste Methoden zu verwenden, die mehr spektroskopische Information bereitstellen. So erlauben ultrakurze Impulse über die zeitliche Verfolgung von Vibrations-Wellenpaketen die indirekte Aufnahme von Ramanspektren in der Zeit.<sup>[3,4]</sup> Durch optische Mehrstrahlexperimente mit Femtosekundenlasern können Informationen auch selektiv auf angeregten elektronischen Zuständen gewonnen werden.<sup>[5,6]</sup> Auch lassen sich in diesen Experimenten durch Nutzung von Phasenanpassung in Form der räumlichen



**Abbildung 1.1.:** Durch nichtlineare Frequenzumwandlung in einem parametrischen Verstärker werden aus einem blauen Strahl mit 400 nm grüne Femtosekunden-Impulse (ca. 530 nm) und ein nicht sichtbarer Impuls im NIR-Bereich erzeugt.



### QCS: Analyse der Kontrollwirkung und der Impulsform liefert Informationen über Dynamik und Hyperfläche

**Abbildung 1.2.:** Idee der Quantenkontrollspektroskopie im Tannor-Rice-Schema.<sup>[14]</sup> Wird ein System durch eine komplexe Impulsform angeregt, so kann die Ausbeute im Zielzustand Z2 durch die Impulsform beeinflusst werden. Aus der Analyse des Impulsverlaufs im Kontext der jeweils in Z2 erzielten Ausbeute kann auf den Verlauf der Dynamik geschlossen werden.

Detektionsrichtung gezielt verschiedene molekulare Informationen abfragen. Obwohl sehr erfolgreich, besitzen diese Experimente einen Nachteil in Form komplexer Aufbauten, die für unterschiedliche Fragestellungen individuell erstellt werden müssen.

Eine aktuelle Entwicklung im Bereich zeitaufgelöster Spektroskopie folgt methodisch den Prinzipien der NMR-Spektroskopie, um experimentelle Methoden zu vereinfachen und flexibler zu gestalten. Die Inspiration zu diesen Methoden stammt aus der grundlegenden Analogie des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems der NMR zu einem elektronischen Zweiniveausystem bei optischen Übergängen.<sup>[7,8]</sup> Der Schlüssel zum gewaltigen Erfolg der NMR-Spektroskopie ist die Anwendung komplexer Impulsformen als spektroskopische Werkzeuge. Die darauf basierende Vermessung von Korrelationen zwischen benachbarten Atomen entlang von Bindungen oder über den Raum mit multidimensionalen NMR-Methoden hat die organische Strukturaufklärung revolutioniert.<sup>[9,10]</sup> Eine sehr erfolgreiche Umsetzung dieses Konzepts in der optischen Spektroskopie findet sich in der 2D-IR-Spektroskopie wieder, die Korrelationen zwischen verschiedenen Schwingungsmoden eines Systems auflöst.<sup>[11]</sup> Mittlerweile existieren auch Verfahren zur Vermessung elektronischer Wechselwirkungen auf vergleichbare Weise.<sup>[12,13]</sup> Diese Experimente basieren auf der Verwendung von komplexen optischen Impulssequenzen zur Anregung des Systems. Ein wichtiger Schritt zur Implementierung derartiger experimenteller Konzepte liegt daher in der flexiblen Erzeugung optischer Impulsformen.

Ein vielversprechender Aspekt der Anregung molekularer Systeme mit Femtosekunden-Impulsen, der über Analogien mit der NMR-Spektroskopie hinaus geht, ist die Steuerung dynamischer Abläufe. Dieses als kohärente Kontrolle bekannt gewordene Feld verfolgt das Ziel, durch Ausnutzung der Kohärenz sowohl des Anregungslasers als auch der molekula-

ren Dynamik bestimmte Zielzustände selektiv zu adressieren.<sup>[15]</sup> Dabei kann entweder die Optimierung einer Reaktion in einen Kanal oder auch der Gewinn an spektroskopischer Information im Vordergrund stehen. Letzteres kann auch mit dem Begriff Quanten-Kontroll-Spektroskopie (QCS) bezeichnet werden,<sup>[16-18]</sup> da hier, vermittelt durch Methoden der kohärenten Kontrolle, zusätzliche spektroskopische Information gewonnen wird (vgl. Schema in Abbildung 1.2).

Eine andere Herangehensweise an ein besseres Verständnis dynamischer Abläufe in flüssiger Phase adressiert die Komplexität des beobachteten Systems. Gerade in der Spektroskopie kleiner organischer Chromophore als Modellsysteme für fundamentale Prozesse wie z. B. eine Isomerisierungsreaktion<sup>[19,20]</sup> oder einen Protonentransfer<sup>[21]</sup> liegt hierbei ein großes Potential. Durch solche Systeme mit einem kompakten  $\pi$ -Elektronensystem und einzelnen funktionellen Gruppen bietet sich die Möglichkeit, ein repräsentatives Modellverhalten für bestimmte Reaktionsklassen in der organischen Photochemie und -physik detailliert zu beobachten. Für diese kleinen Moleküle lassen sich quantenchemische Methoden hoher Genauigkeit einsetzen, die eine ausgezeichnete Modellierung des beobachteten Ablaufs ermöglichen. Gleichzeitig existiert in diesen Systemen bereits eine signifikante Anzahl intramolekularer Freiheitsgrade, welche die Umverteilung von Vibrationsenergie ermöglichen. Damit sind so in kleinen organischen Chromophoren alle Elemente einer Dynamik angelegt, die sich auch in weitaus komplexeren Systemen wie Biomolekülen wiederfinden lassen.

Diese Molekülklassen stellen den Bereich der optischen Spektroskopie jedoch vor eine Herausforderung, da sie meist nur mit Licht im UV-Bereich wechselwirken. Die Weiterentwicklung von Methoden zur zeitaufgelösten Spektroskopie im UV-Bereich ist damit ein entscheidender Schritt zu einem besseren fundamentalen Verständnis von dynamischen Prozessen der Photochemie und -physik. Auch vom chemischen Gesichtspunkt her ist die Verwendung dieser Systeme vorteilhaft, da für vergleichende Studien häufig auf käufliche Stammverbindungen zurückgegriffen werden kann. Muss ein System erst entsprechend derivatisiert werden, um seine Absorption durch auxochrome Substituenten ins Sichtbare zu verschieben, sind für größer angelegte Vergleiche oft umfangreiche synthetische Vorarbeiten notwendig.

Die hier vorgestellte Arbeit führt die beiden gerade skizzierten Konzepte (geformte Impulse als Quelle von spektroskopischer Information aus kleinen molekularen Modellsystemen) durch Entwicklungen im Bereich der Femtosekunden-Impulsformung im UV zusammen. Ein hierfür zentraler Aspekt ist die Konstruktion eines Impulsformers für den UV-Spektralbereich. Bei der Formung von UV-Impulsen stellt sich insbesondere die Herausforderung, eine geeignete Modulator-technologie zu implementieren, welche die Formung breitbandiger UV-Impulse zulässt. Mit einem mikro-elektro-mechanischen (MEMS) Modulatoransatz wird hier eine Technologie gewählt, die neben der flexiblen Impulsformung auch einen Einfluss auf die räumliche Ausbreitung der geformten Strahlen erlaubt. Gerade dieser Aspekt ermöglicht es, optische Aufbauten signifikant zu vereinfachen. Anwendung findet dies hier in der Entwicklung von UV-Charakterisierungsmethoden, einem weiteren Kernbereich dieser Arbeit.

Die Entwicklung von Charakterisierungsmethoden für Femtosekunden-Impulse im UV ist Grundlage für die Anwendung von Femtosekunden-Impulsen. Gerade im UV-Bereich

existieren wenige Methoden zur Charakterisierung von Impulsen, die ohne die Verwendung von Hilfsimpulsen auskommen. Die Entwicklung von einfachen UV-Impulscharakterisierungen, die ohne eine solche Referenz auskommen, vereinfacht die Anwendung von UV-Impulsen in der Spektroskopie und ist daher auch ein weiterer zentraler Aspekt der vorliegenden Arbeit. Durch die Entwicklung einer Quelle für geformte Femtosekunden-Impulse, entsprechender Charakterisierungsmethoden und die Implementierung eines Aufbaus zur breitbandigen Abfrage von transienten Absorptionsspektren wurde damit im Rahmen der Arbeit ein vollständiger Aufbau zur Spektroskopie mit geformten UV-Impulsen vorgestellt.

Zur Demonstration der Anwendung von ungeformten und geformten Femtosekunden-UV-Impulsen in zeitaufgelösten Messungen wurden hier zwei Beispiele untersucht. Eines der untersuchten Systeme ist Cumarin. Von diesem Molekül, das eine Stammverbindung für eine umfangreiche photochemisch und -physikalisch relevante Molekülklasse bildet, existierten bisher keine Daten mit ultraschneller Zeitauflösung. Eine vergleichende Untersuchung von Cumarin mit einem seiner Derivate gibt erste Hinweise darauf, worauf die deutlichen Unterschiede in der Photophysik beruhen, die zwischen Cumarin und den meisten seiner Derivate zu beobachten sind. Die Anwendung von geformten Impulsen in der Spektroskopie wird schließlich im letzten Abschnitt der Arbeit beleuchtet. Hier werden Ergebnisse der Spektroskopie mit geformten Impulsen genutzt, um zwischen verschiedenen Modellvorstellungen für eine intramolekulare Reaktion zu unterscheiden. Dies ist ein Beispiel für ein Experiment zur Quanten-Kontroll-Spektroskopie, da hier zusätzliche spektroskopische Information aus der Verwendung geformter Impulse gezogen wird.

## Strukturierung der Arbeit

Die Übertragung der im Sichtbaren (VIS) und Nahinfraroten (NIR) etablierten Technologie zur Formung von Femtosekunden-Impulsen in den UV-Bereich ist herausfordernd, da hier spezielle Modulatorkonzepte benötigt werden. Die Realisierung eines entsprechenden UV-Impulsformer-Aufbaus zur Erzeugung geformter Femtosekunden-UV-Impulse ist daher ein zentraler Teil der vorliegenden Arbeit. Zusammen mit einer kurzen Diskussion der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten UV-Laserquelle gibt **Kapitel 2** einen Überblick über die „*Erzeugung von geformten UV-Impulsen*“.

Um definiert geformte Femtosekunden-Impulse in zeitaufgelösten Experimenten einzusetzen, ist deren exakte Vermessung unerlässlich. Auch hier finden sich, im Gegensatz zu Experimenten im NIR- oder VIS-Bereich, deutlich weniger etablierte Charakterisierungsmethoden. Dies gilt insbesondere für sogenannte referenzfreie Methoden, d. h. Messverfahren, die ohne Hilfslaser-Impuls auskommen. Gerade diese Methoden sind allerdings besonders nützlich, da sie eine einfache Handhabung im täglichen Einsatz ermöglichen. **Kapitel 3** behandelt daher „*Impulsformer-unterstützte UV-Impulscharakterisierungsmethoden*“, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Hierbei wird auch erstmals eine Methode zur vollständigen selbstreferenzierenden Phasenrekonstruktion von nJ-UV-Impulsen vorgestellt. Die Algorithmen, die zur Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen implementiert wurden, werden in Anhang A erläutert, um die Lesbarkeit zu erhöhen.

Die Anwendung der vorgestellten Methoden in zeitaufgelösten Experimenten bildet ein drittes wichtiges Themenfeld der vorliegenden Arbeit. Zunächst erfolgt die Anwendung ungeformter Femtosekunden-UV-Impulse in der zeitaufgelösten Spektroskopie an einem kleinen organischen System. **Kapitel 4** beschäftigt sich unter dem Titel „*Zeitaufgelöste Spektroskopie mittels UV-Anregung und Abfrage im Sichtbaren*“ mit der Relaxationsdynamik der Cumarine. Hierbei sollen durch vergleichende Messungen der Stammverbindung Cumarin und eines einfachen substituierten Derivats die deutlichen Unterschiede im photophysikalischen Verhalten herausgearbeitet werden, um eine Grundlage für eine weiterreichende Diskussion dieser wichtigen Molekülklasse zu legen.

Die Anwendung von geformten Femtosekunden-Impulsen in der Spektroskopie wird in **Kapitel 5** („*Kohärente Kontrolle mit geformten UV-Femtosekunden-Impulsen*“) näher betrachtet. Das hier betrachtete System ist ein Bipyridin-Derivat, das einen doppelten intramolekularen Proton-Transfer (ESIPT) nach optischer Anregung zeigt. Das ESIPT-System wird mittels geformter UV-Impulse angeregt, mit dem Ziel, zusätzliche spektroskopische Informationen zu gewinnen. Die so gewonnenen Daten werden im Kontext von zwei verschiedenen mechanistischen Interpretationen des ESIPT-Prozesses diskutiert. Dabei konnte ein deutliches Argument für einen rein sequentiellen Mechanismus entwickelt werden.



---

## 2. Erzeugung von geformten UV-Impulsen

Dieses Kapitel stellt die verwendete Methode zur Erzeugung von geformten Femtosekunden-UV-Impulsen vor. Als Grundlage wird dazu zunächst die im Rahmen der Arbeit implementierte Quelle für ungeformte UV-Impulse kurz diskutiert. Die anschließende Impulsformung erfolgt direkt im UV und wird nicht über einen nichtlinearen Prozess indirekt erzeugt. Da mittlerweile verschiedene Ansätze zur direkten UV-Impulsformung in der Literatur vorgestellt wurden, werden diese im Hinblick auf Möglichkeiten und Einschränkungen in der Anwendung diskutiert. Der Hauptteil des Kapitels betrachtet Methodik und Ergebnisse zur hier realisierten direkten Impulsformung im UV.

### 2.1. UV-Impulserzeugung

Grundlage aller vorgestellten Experimente und Methoden ist die Erzeugung geeigneter, möglichst transformlimitierter Femtosekunden-UV-Impulse. Die Parameter der notwendigen Laserquelle ergeben sich hier durch die Anforderungen von molekülspektroskopischen, zeitaufgelösten Experimenten in der flüssigen Phase. Die Impulserzeugung muss dabei vor allem drei Ansprüchen genügen: Zunächst muss eine ausreichende spektrale Durchstimbarkeit vorhanden sein, um die Anregung auf Resonanzen der betreffenden Systeme abzustimmen. Weiter werden kurze Impulsdauern benötigt, um zumindest niederfrequente Moden in der Zeitdomäne abfragen zu können. Anders formuliert geht damit einher, dass die Quelle ausreichende Laserbandbreite für Experimente zur kohärenten Kontrolle bereit stellen muss (vgl. einleitende Diskussion in Abschnitt 5). Zuletzt muss genug Impulsenergie zur Verfügung gestellt werden, um trotz unvermeidbarer Verluste, die z. B. durch den Impulsformer-Aufbau entstehen, ausreichend Energie am Experiment zur Verfügung zu haben. Als zusätzliches Kriterium kann noch eine möglichst geringe Fluktuation der Ausgangsenergie genannt werden.

Ausgerichtet an der zeitaufgelösten Spektroskopie der in den Abschnitten 4 und 5 vorgestellten Systeme ergeben sich die folgenden Anforderungen an die UV-Impulsquelle: Für die vorgestellten Experimente sollten durchstimmbare Impulse im Bereich von 330 nm zur Verfügung stehen. Als Richtwert für die Impulsdauer kann hier z. B. eine Impulsdauer von 30 fs gelten. Dies erlaubt die zeitliche Abtastung niederfrequenter Molekülschwingungen (vgl. Abschn. 5.1). Da das System für UV-Anrege-VIS-Abfrage Experimente verwendet wird, wären deutlich kürzere Impulse aufgrund der Gruppengeschwindigkeits-Fehlanpassung in der Probe zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls nur schwer einsetzbar. Zur Erzeugung ausreichender Signalamplituden, unter Vermeidung von Multiphotonen-

prozessen, in den betrachteten Molekülklassen werden bis zu 60 nJ im Anregungsimpuls benötigt. Legt man eine realistische Transporteffizienz von der Erzeugung zum Experiment von 10% zugrunde (inklusive Impulsformer-Aufbau) so sollte die UV-Impulserzeugung mehr als 0,6  $\mu\text{J}$  am Ausgang zur Verfügung stellen.

Als Quellen für Femtosekunden-Impulse im UV-Bereich können verschiedene prinzipielle Methoden gewählt werden. Der direkteste Weg zu ultrakurzen UV-Impulsen ist die Erzeugung von Harmonischen der Laserfundamentalen durch Phasenanpassung in nicht-zentrosymmetrischen Kristallen wie  $\beta$ -Barium-Borat (BBO) oder Kaliumdihydrogenphosphat (KDP).<sup>[22,23]</sup> Mit dem für diese Arbeit verwendeten Ti:Saphir-Verstärkersystem,<sup>1</sup> ist die direkte Verwendung von Harmonischen der Laserfundamentalen jedoch keine Option, da weder Durchstimmbarkeit noch Impulsdauer in den geforderten Bereichen liegen.

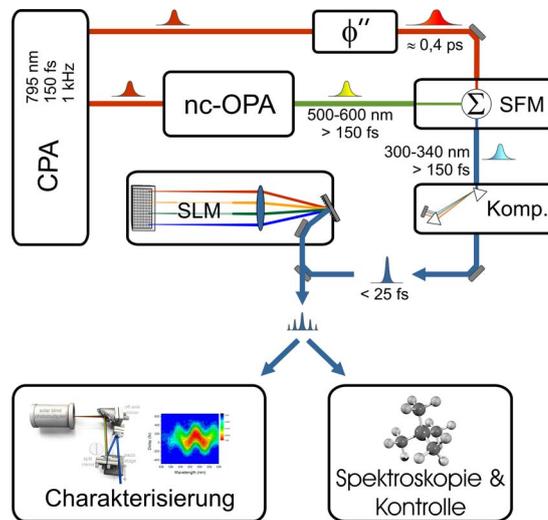
Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von UV-Impulsen bietet sich durch Filamentierung oder Superkontinuums-Erzeugung (d. h. nichtlineare Prozesse in der Gasphase).<sup>[24,25]</sup> Hiermit können weit durchstimmbare sub-20-fs oder sogar sub-10-fs-Impulse erzeugt werden. Um diese Konzepte umzusetzen muss allerdings ein Kurzpuls-Verstärkersystem mit hoher Ausgangsenergie zur Verfügung stehen (z. B. 35 fs, 800  $\mu\text{J}$ <sup>[24]</sup>). Wenn ein derartiger Laserverstärker vorhanden ist, stellen diese Methoden eine vielversprechende Variante dar, da hier kurze UV-Impulse mit hoher Ausgangsleistung erzeugt werden können (8 fs, >1  $\mu\text{J}$ <sup>[24]</sup>).

Weder durch die Erzeugung von Harmonischen, noch über nichtlineare Gasphasenprozesse können die vom Experiment geforderten Parameter mit dem vorhandenen Femtosekunden-Verstärkersystem erreicht werden. Um die eingangs genannten Parameter zu realisieren, wird hier daher auf eine mehrstufige Frequenzkonversion durch parametrische Prozesse zurückgegriffen. Basis dieses Ansatzes bildet ein nichtkollinear optisch parametrischer Verstärker (nc-OPA).<sup>[26–29]</sup> Dabei wird eine schwache, kohärente Weißlicht-Quelle (Saphir-Superkontinuum) in einem mit der zweiten Harmonischen des Lasersystems (400 nm) gepumpten BBO-Kristall parametrisch verstärkt. Mit nc-OPAs können Femtosekunden-Impulse mit einer Durchstimmbarkeit über den gesamten sichtbaren Bereich erzeugt werden.<sup>[30]</sup> Die nichtkollineare Geometrie ermöglicht durch breitbandige Gruppengeschwindigkeitsanpassung hierbei komprimierbare Bandbreiten bis hin zu Pulslängen unter 5 fs.<sup>[31]</sup> Der für diese Arbeit aufgebaute nc-OPA ist zweistufig, um ausreichend Energie (<14  $\mu\text{J}$ ) für die UV-Erzeugung zur Verfügung zu stellen. Bei 560 nm Zentralfrequenz werden im aktuellen Aufbau Bandbreiten von  $\Delta\nu_{FWHM} = 50$  THz erreicht. Für die angepeilte UV-Impulsdauer ist diese Bandbreite bei Weitem ausreichend. So ermöglicht dies, z. B. zur Optimierung der UV-Impulsenergie, die Verwendung von Absorptionsfiltern im Weißlicht-Strahlengang des Verstärkers. Da es sich bei nc-OPAs mittlerweile um eine gängige Methode zur Erzeugung von Femtosekunden-Impulsen handelt, wird diese Quelle hier nicht mehr weitergehend diskutiert. Für detaillierte Informationen zu nc-OPAs sei vor allem auf die Veröffentlichungen der Arbeitsgruppen von Cerullo, Riedle und Kobayashi verwiesen.<sup>[28,30–32]</sup> Zusammenfassend stellt der hier aufgebaute

---

<sup>1</sup> Daten des Lasersystems: Clark-MXR CPA-1000 / 795 nm / 1 kHz Repetitionsrate / ca. 150 fs Impulsdauer / ca. 0,7 mJ.

zweistufige nc-OPA breitbandige und durchstimmbare Femtosekunden-Impulse zur Verfügung. Die erzeugten Impulse liegen allerdings im sichtbaren Spektralbereich, was einen nachgeschalteten Frequenzkonversionsschritt ins UV notwendig macht.



**Abbildung 2.1.:** Prinzip der Erzeugung geformter Femtosekunden-Impulse durch gechirpte Summenfrequenzmischung (SFM). Die SFM des unkomprimierten nc-OPA-Ausgangs mit dem gechirpten NIR-Impuls des CPA-Systems ermöglicht eine effiziente, einfach zu handhabende Erzeugung von UV-Impulsen. Eine Kompression der Impulse erfolgt nur im UV. Die ultrakurzen UV-Impulse werden durch einen UV-Impulsmodulator direkt geformt und anschließend zum Experiment oder zum Charakterisierungsaufbau geleitet.

Um den UV-Spektralbereich in der Region um 330 nm zu erreichen, bietet sich die Summenfrequenzmischung des nc-OPA-Ausgangs mit der NIR-Fundamentalen (795 nm) an. Hierfür muss der nc-OPA eine Wellenlänge von ca. 560 nm erzeugen, einer Region, in der sowohl hohe Bandbreiten als auch optimale Ausgangsenergien vom nc-OPA erzielt werden.<sup>2</sup> Ein Konzept zur Erzeugung von durchstimmbaren UV-Impulsen auf Basis von Summenfrequenzmischung, worauf die Impulserzeugung in der vorliegenden Arbeit aufbaut, wurde von Kozma et al. vorgestellt.<sup>[33]</sup>

Die untere Grenze des Rauschens der nc-OPA-Ausgangsleistung wird durch die Energiefluktuation des CPA-Systems bestimmt. Dies gilt allerdings nur, wenn der parametrische Verstärkungsprozess im nc-OPA entsprechend gesättigt ist. Beim täglichen Betrieb ist daher zu erwarten, dass der nc-OPA-Ausgang ein größeres Rauschen zeigt als das Lasersystem selbst. Im Hinblick auf die Energiestabilität der UV-Erzeugung ist daher die hier verwendete Summenfrequenzmischung mit der Laserfundamentalen einer alternativ möglichen direkten Verdopplung des nc-OPA-Ausgangs zumindest teilweise überlegen, da die nc-OPA-Ausgangsleistung nur linear in das SFM-Signal eingeht. Das Prinzip der hier implementierten UV-Erzeugung ist in Abb. 2.1 dargestellt. Da nc-OPAs am Ausgang

<sup>2</sup> Die blaue Grenze des nc-OPA-Spektrums liegt bei einem mit 400-nm-Licht gepumpten nc-OPA mit Saphir-Superkontinuum bei ca. 470 nm.<sup>[28]</sup> Dies begrenzt die minimale mit der Methode erreichbare UV-Wellenlänge auf ca. 300 nm.

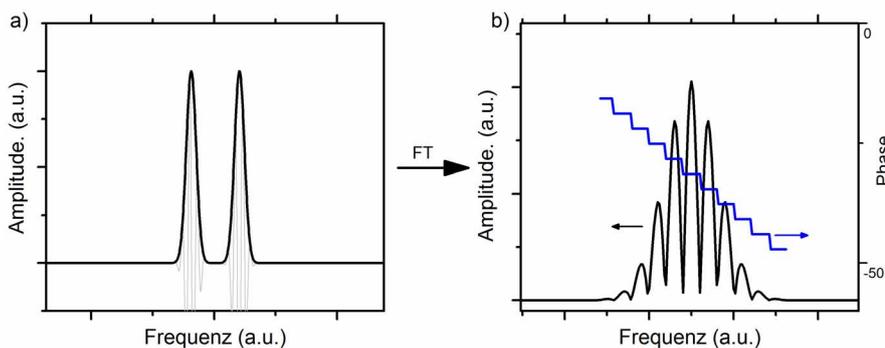
deutlich gechirpte Impulse zur Verfügung stellen, werden sie im Betrieb für sichtbare Impulse nahezu immer direkt mit einem Prismenkompressor kombiniert. Hier erfolgt stattdessen zunächst die Summenfrequenzmischung zwischen dem nicht komprimierten nc-OPA-Ausgang und einer zeitlich gestreckten Fundamentalen. Das zeitliche Strecken geschieht, um zu verhindern, dass es zu Bandbreitenverlusten kommt, da der nc-OPA Impuls etwas länger ist als der NIR-Impuls des Lasers.<sup>[33]</sup> Aufgrund der geringen Bandbreite des NIR-Impulses muss dieser durch 16 cm hochbrechendes SF-11 Glas zeitlich gestreckt werden. Beim aktuellen Strahldurchmesser des CPA-Systems ( $d \approx 4$  mm) treten innerhalb der notwendigen Energien von bis zu 80  $\mu$ J in diesem Glastype deutliche nichtlineare Effekte wie Selbstfokussierung auf. Daher muss der Strahl vor dem Durchlaufen der Glasstrecke durch ein linsenbasiertes Teleskop um ca. einen Faktor 3 aufgeweitet werden. Nach dieser Maßnahme lassen sich (für den verwendeten Energiebereich) keine intensitätsabhängigen Effekte auf das Strahlprofil mehr nachweisen. Zur Summenfrequenzmischung wird ein  $\theta = 37^\circ$  BBO-Kristall ( $d = 100$   $\mu$ m) verwendet. Dieser nichtlineare Kristall begrenzt die Bandbreite der erzeugbaren Impulse auf ein Minimum von etwa 23 fs. Die Verwendung eines dünneren Kristalls sollte zwar kürzere Impulse erlauben, wäre jedoch mit einem für das Experiment nicht tolerierbaren Energieverlust verbunden. Zur Fokussierung von NIR- und VIS-Strahl in den Kristall und zur Kollimierung des jeweils erzeugten UV-Impulses werden sphärische Spiegel verwendet. Um keine negativen Einflüsse auf die Summenfrequenzmischung durch die Wechselwirkungsgeometrie zu erzeugen, wird der Winkel zwischen VIS- und NIR-Strahl kleiner als  $2,5^\circ$  gehalten. Im Anschluss an die Erzeugung wird der UV-Impuls über einen auf synthetischen Quarzprismen basierenden Kompressor zeitlich komprimiert.

Für das Design des Kompressors ist es wichtig zu berücksichtigen, dass aufgrund der Typ I Phasen Anpassung des SFM-Kristalls die Polarisation des UV-Lichtes senkrecht zur nc-OPA-Polarisation verläuft. Da hier aufgrund der geringen insgesamt verfügbaren UV-Impulsenergie die Transmissionseffizienz des Kompressors kritisch ist, müssen Verluste minimiert werden. Im Allgemeinen werden Kompressor-Prismen daher im Brewsterwinkel betrieben, um Reflexionsverluste zu minimieren. Würde ein derartiger Kompressor mit zur Ablenkungsebene der Prismen orthogonaler Polarisation betrieben, ergäben sich allein an den acht Prismenoberflächen des Kompressors bis zu 70% Verluste. Um diesem Problem bei der UV-Kompression zu begegnen, wurde von Kozma et al. ein Kompressor mit speziellen antireflexbeschichteten Prismen verwendet.<sup>[33]</sup> Die hierfür notwendigen Prismen sind jedoch nur als Sonderanfertigungen erhältlich. Naheliegende Methoden zur einfachen Rotation der UV-Polarisation mittels Wellenplatten oder Periskopen sind wegen der erzeugten Dispersion bzw. den zusätzlichen Verlusten im UV weniger empfehlenswert. Hier wurde diese Herausforderung daher auf einem anderen Weg gelöst: Um einen konventionellen Kompressor mit Brewsterwinkel-Prismen verwenden zu können, wird die Polarisation beider Eingangsstrahlen mittels  $\lambda/2$ -Platten um  $90^\circ$  gedreht. Dies führt dazu, dass die im SFM-Prozess erzeugte Polarisation wieder horizontal zur Tischebene verläuft.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte UV-Impulsquelle erzeugt die Eingangsimpulse für die nachgeschaltete, direkte UV-Impulsformung. Der folgende Abschnitt diskutiert die Grundlagen direkter Impulsformungsmethoden, insbesondere im Hinblick auf Herausforderungen, die der UV-Spektralbereich mit sich bringt.

## 2.2. Theoretische Grundlagen ultrakurzer Lichtimpulse und deren Formung

Ein vorrangiges Ziel dieser Arbeit ist die Umsetzung eines Konzepts zur direkten Femtosekunden-Impulsformung im UV. Um diese Fragestellung einzuordnen, soll an dieser Stelle kurz auf grundsätzliche Konzepte und Methoden der Femtosekunden-Impulsformung eingegangen werden.<sup>3</sup> Impulsformung meint in diesem Zusammenhang die vollständige Kontrolle über den skalaren Charakter des elektrischen Feldes eines Laserimpulses.<sup>4</sup> Abbildung 2.2(a) zeigt einen Doppelimpuls, dessen Erzeugung aus einem transformlimitierten Impuls als ein Beispiel für das Ziel einer Impulsformung gelten kann. Eine Formung dieser Impulsstruktur im Femtosekundenbereich direkt in der Zeitdomäne würde Intensitätsmodulatoren mit Bandbreiten von einigen tausend GHz erfordern. Kommerzielle elektrooptische Intensitätsmodulatoren, wie sie z. B. in der faseroptischen Telekommunikation verwendet werden, erreichen lediglich Bandbreiten von 35 GHz. Die direkte Modulation von Impulsen ist demnach um ungefähr zwei Größenordnungen zu langsam, um bei Femtosekunden-Impulsen direkt anwendbar zu sein.<sup>5</sup>



**Abbildung 2.2.:** *Fourier-Transformation eines Doppelimpulses. Formung der spektralen Phase und Amplitude sind notwendig, um einen Doppelimpuls in der Zeit zu erzeugen. Typisch für einen Doppelimpuls sind die Interferenzstreifen im Spektrum.*

Durch Fourier-Transformation kann die Zeitdomänenendarstellung des Impulses in ein äquivalentes Frequenzdomänenbild überführt werden (vgl. Abb. 2.2(b)). In der Frequenz-

<sup>3</sup> Für die grundlegende Beschreibung der elektrischen Felder von Laserimpulsen<sup>[34–36]</sup> und eine weitergehende Diskussion von Impulsformungsmethoden im Allgemeinen<sup>[37,38]</sup> sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.

<sup>4</sup> Zur vollständigen Kontrolle des vektoriellen Charakters des elektrischen Feldes wäre zusätzlich die Einstellung der Polarisation für einzelne Komponenten notwendig.

<sup>5</sup> Bemerkenswert ist, dass eines der ersten Beispiele zur elektronisch steuerbaren Formung ultrakurzer Impulse im ps-Bereich in der Zeitdomäne durch einen elektrooptischen Amplitudenmodulator realisiert wurde.<sup>[39]</sup> Hierbei wurde die durch den Modulator erzeugte Wellenform einer anschließenden Faser/Gitter Kompression unterzogen, um Impulse im einstelligen ps-Bereich zu erzielen. Ähnliche Strategien zur Formung und anschließenden zeitlichen Kompression könnten auch für komplexere Impulsformen in der ultrakurzen Zeitskala interessant sein.<sup>[40]</sup>

domäne zeigt sich direkt, welche Informationen auf die spektrale Phase und Amplitude eines transformlimitierten Impulses (gaussförmige Amplitude und flache spektrale Phase) aufgeprägt werden müssen, um daraus einen Doppelimpuls zu erzeugen. Dieses Aufprägen einer Phasen- und Amplitudenfunktion entspricht in der Signaltheorie der Anwendung eines komplexen Filters. Im Gegensatz zur direkten Modulation in der Zeitdomäne kann die Frequenzantwort  $H(\omega)$  des Filters auf der Zeitskala der Impulsdauer statisch verbleiben. Es werden hier daher keine schnellen Modulatoren (im Sinne der Impulsdauer) benötigt. Der Impulsformer kann damit als sogenanntes „lineares zeitinvariantes“ (LTI, Linear Time Invariant) System beschrieben werden.<sup>[37]</sup> LTI Systeme sind in der Zeitdomäne vollständig durch ihre Impulsantwort  $h(t)$  und in der spektralen Domäne durch die Frequenzantwort  $H(\omega)$  charakterisiert. Beide Darstellungen lassen sich durch Fourier-Transformation ineinander überführen. Für die Wirkung des Impulsformers mit der komplexen Filterfunktion  $H(\omega)$  gilt:<sup>[37]</sup>

$$E_{Ausg.}(\omega) = E_{Eing.}(\omega) \times H(\omega). \quad (2.1)$$

Dem Faltungstheorem folgend, entspricht dies in der Zeitdomäne einer Faltung der Impulsantwort  $h(t)$  (Fourier-Transformierte der Frequenzantwort) mit dem Eingangs-E-Feld:

$$E_{Ausg.}(t) = \int dt' E_{Eing.}(t') \times h(t - t'). \quad (2.2)$$

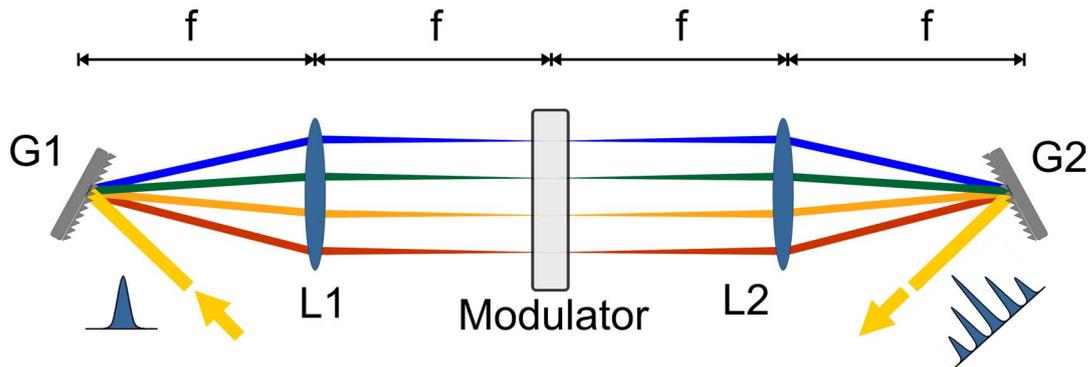
Die allgemeine Antwortfunktion eines Impulsformers lässt sich wie bei jedem LTI-System durch einen Delta-Impuls abtasten, da dessen Spektrum konstant eins ist und damit  $E_{Ausg.}(\omega) = H(\omega)$  gilt.<sup>[37]</sup> Dies legt einen Vergleich zur Analyse des Zeitverhaltens von Molekülen nahe. Ein häufiges Ziel von zeitaufgelösten Messungen ist, ein möglichst vollständiges Bild der molekularen Antwortfunktion durch die Verwendung möglichst kurzer Impulse zu gewinnen. Ein Molekül ist jedoch ein Beispiel für ein „nicht LTI-System“, da hier die Präparation des Systems durch einen Impuls die nachfolgende Wechselwirkung beeinflusst.

Die technische Realisierung eines Impulsformers über einen zeitinvarianten Filter in der Frequenzdomäne erfordert die räumliche Aufteilung der spektralen Komponenten eines Impulses.<sup>6</sup> Der heute am häufigsten verwendete Aufbau hierfür geht auf die Arbeit von Froehly et al.<sup>[41]</sup> und Weiner et al. zurück.<sup>[42]</sup> Die hier vorgestellte Diskussion dieses Aufbaus folgt den Darstellungen in entsprechenden Übersichtsartikeln.<sup>[37,38]</sup> Das in Abbildung 2.3 skizzierte Prinzip basiert auf einem dispersiven Element (Gitter) und einem abbildenden Element (Linse / konkaver Spiegel (Brennweite  $f$ )), welches die spektralen Komponenten auf die sogenannte Fourier-Ebene abbildet. Anschließend wird durch einen symmetrischen Aufbau in einer optischen Fourier-Synthese der Impuls wieder hergestellt. Ohne Modulator in der Fourier-Ebene durchläuft der Impuls diesen sogenannten „4f-Aufbau“ unbeeinflusst.

Da  $H(\omega)$  im Fall von Phasen- und Amplitudenformung eine komplexe Funktion ist, muss der Modulator für jede Fourier-Komponente zwei Freiheitsgrade zur Verfügung stellen. Die technische Realisierung der entsprechenden aktiven Impulsformer wird im Anschluss (Abschnitt 2.3) vor allem im Hinblick auf Anwendungen im UV diskutiert. Insbesondere

---

<sup>6</sup> Für eine alternative Realisierung vgl. AOPDF-Filter in Abschn. 2.3.3.



**Abbildung 2.3.:** Prinzipieller Aufbau eines 4f-Impulsformers. Alle spektralen Fourierkomponenten des Impulses werden in der sogenannten Fourier-Ebene abgebildet, wo ein Modulator die jeweiligen Komponenten kontrollieren kann. Der Aufbau wird als 4f-Aufbau bezeichnet, da alle Bauelemente im Abstand einer Brennweite der abbildenden Optik angeordnet sind.

bei der Planung von Impulsformer-Aufbauten, aber auch bei deren Anwendung, ist die Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens dieser Systeme wichtig. Hier sollen nur kurz einige wichtige Beiträge zu Aberrationen von Impulsformern aufgelistet werden. Diese Punkte sind bei der Wahl eines Modulationsaufbaus und bei der Betrachtung dessen Grenzen zu berücksichtigen. Zunächst existieren Beiträge, die sich durch den technischen Aufbau der Modulatoren ergeben:

1. Die diskrete Abtastung der Filterfunktion  $H(\omega)$  durch die Pixel eines Modulators. Diese Abtastung führt zu Replika-Impulsen in der Zeit in Abhängigkeit der vorgegebenen Phasenfunktion.<sup>[43,44]</sup> Da der Phasenhub pro Pixel meist auf  $2\pi$  beschränkt ist, ergibt die Anzahl verfügbarer Pixel weiterhin ein einschränkendes Kriterium für die erreichbare Steigung der Phasenfunktion (was z. B. die maximal erreichbare lineare Phase und damit die Verzögerung eines Impulses bestimmt).

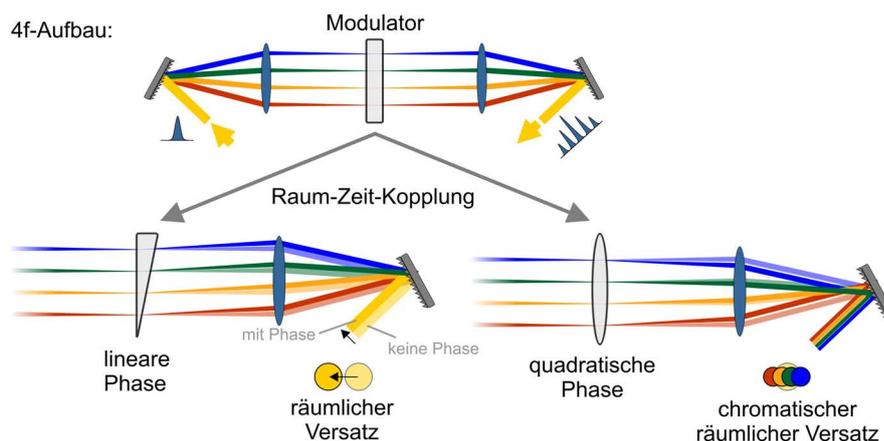
2. Als Nebeneffekt der Pixellierung ergeben sich je nach Modulatortechnologie Lücken zwischen den Pixeln, die z. B. zu weiteren Replika-Impulsen<sup>[43,44]</sup> oder Beugungseffekten führen können.

3. Da Amplituden und Phasenfunktion jedes Pixels durch Digital-Analog-Wandler angelegt werden, sind diese quantisiert. Dies führt ebenfalls zu einer nicht vollständig idealen Repräsentation der Filterfunktion  $H(\omega)$  durch den Modulator.

Abgesehen von Einflüssen der Modulatortechnologie, existieren Effekte, die mit dem 4f-Aufbau selbst verknüpft sind:

1. Aufgrund des Ausbreitungsverhaltens von gaußschen Strahlen ist die erzielbare Auflösung in der Fourier-Ebene eines Impulsformers begrenzt. Neben der absoluten Pixelzahl des Modulators existiert auch eine Grenze für die maximale Pixeldichte bei einem gegebenen Modulator-Aufbau. Aufgrund dieses Auflösungslimits werden kurze Brennweiten und hohe Strahldurchmesser benötigt, um kompakte Modulator-Aufbauten mit hoher Pixeldichte aufzubauen.<sup>7</sup> Dies wird mit z. B. bei aktuellen LCD-Modulatoren zunehmend

<sup>7</sup> Wird eine verglichen zur Strukturgröße des Modulators zu hohe Auflösung eingestellt, können allerdings Lückenreplika des Modulators deutlicher hervortreten.



**Abbildung 2.4.:** Illustration von Raum-Zeit-Kopplung. Werden in einem 4f-Aufbau Phasenfunktionen an die Maske angelegt, entspricht dies einem optischen Element, das in die Fourier-Ebene eingebracht wird. Eine lineare Phase erzeugt demnach einen Keil, der alle Farben um einen bestimmten Winkel ablenkt. Nach Rücktransformation übersetzt sich diese Ablenkung in einen lateralen Versatz des Strahles proportional zur eingestellten Verzögerung. Als weiteres Beispiel wird eine quadratische Phasenfunktion gezeigt, die näherungsweise einer Linse im Strahlengang entspricht. Diese verschiebt den Fokus etwas vor das zweite Gitter, was zu einer chromatischen Abberation des Ausgangsstrahls führt.

relevant, da diese häufig aus kompakten Bauteilen der Unterhaltungselektronik abgeleitet werden (vgl. LCOS-Modulatoren in Abschnitt 2.3.1).

2. Jede Phasenfunktion, die in der Fourier-Ebene eines Impulsformers erzeugt wird, ist äquivalent zum Einbringen eines optischen Elements mit entsprechender optischer Dicke. Dieses Element kontrolliert den räumlichen Verlauf des Ausgangsimpulses. Es tritt daher immer eine Kopplung zwischen zeitlicher Formung und räumlicher Struktur des Ausgangsimpulses auf.<sup>[45]</sup> Diese als Raum-Zeit-Kopplung bezeichnete Aberration führt z. B. im Fall einer linearen Phasenfunktion (Verzögerung eines Impulses) zu einem Keil in der Fourier-Ebene des Impulsformers (vgl. Abb 2.4). Entsprechend der Brechung bei Einfall auf ein Prisma werden alle Spektralkomponenten um einen kleinen, aber messbaren Winkel abgelenkt. Dies ergibt einen transversalen, räumlichen Versatz des gesamten Strahls proportional zur Verzögerung. Allgemein gilt im linearen Fall, dass der räumliche Versatz einer spektralen Komponente proportional zu deren Verzögerung ist.<sup>[46]</sup> Dieser Zusammenhang kann in Form des linearen Raum-Zeit-Kopplungsfaktors zur Abschätzung von entsprechenden Effekten bei komplexeren Impulsformen verwendet werden. Eine weitere Diskussion dieses Effektes im Hinblick auf die Charakterisierung von Multiimpulsen findet sich in Abschnitt 3.1.3. Für eine detaillierte Diskussion von Raum-Zeit-Kopplungs-Effekten vor allem im Hinblick auf die Herausforderungen in Experimenten zur kohärenten Kontrolle sei auf die Arbeiten von Sussman et al.<sup>[47]</sup> und von Frei et al.<sup>[45]</sup> verwiesen.

Beim Einfluss von Raum-Zeit-Kopplung auf Messungen können zwei unterschiedliche Szenarien betrachtet werden: zunächst Effekte im freien Strahl nach einem Impulsformer. Hier ist vor allem die Wechselwirkung mit räumlichen Aperturen relevant, was z. B. zu

parasitären Amplitudenmodulationen führen kann, wenn die Grenzen einer Apertur überschritten werden. Als besonders deutliches Beispiel kann hier die Messung von Autokorrelationen geformter Impulse in Abschnitt 3.1 erwähnt werden. Der geteilte Spiegel dieses Autokorrelators agiert hier entsprechend als Apertur, die mit der Raum-Zeit-Kopplung wechselwirkt. Für die nichtlineare Spektroskopie und kohärente Kontrolle ist jedoch vor allem der Einfluss von Raum-Zeit-Kopplung im Fokusbereich relevant, da diese typischerweise im fokussierten Strahl durchgeführt werden. Die Wirkung der Kopplung im Fokus wird von verschiedenen Autoren diskutiert.<sup>[45,47-49]</sup> Wichtig für die Betrachtung von Raum-Zeit-Kopplung im Fokus ist zwei Fokuspositionen zu unterscheiden: zunächst der geometrische Fokus, hier verschwindet die Raum-Zeit-Kopplung, d. h. alle Verzögerungen werden geometrisch auf den gleichen Ort abgebildet. Da es sich bei einem Laser typischerweise um einen endlich ausgedehnten Gaußstrahl handelt, muss neben der geometrischen Optik auch die gaußsche Strahlpropagation berücksichtigt werden. Hier führt die Propagation entlang einer zusätzlichen Strecke nach dem Impulsformer-Ausgang zur Bildung einer quadratischen Phase über das Strahlprofil. Dies entspricht dem Einfügen einer dünnen Linse und verschiebt den gaußschen Fokus gegenüber dem geometrischen Fokus.<sup>[47,48]</sup> Propagiert der Strahl frei nach dem Impulsformer, fallen, im Allgemeinen, maximale Fokussierung (gaußscher Fokus) und der Überlapp aller zeitlichen Komponenten (geometrischer Fokus) damit nicht mehr zusammen. Ein extremes Beispiel dieses Effektes wird von Krebs et al. im Zusammenhang mit einem AOPDF-Impulsformer<sup>8</sup> diskutiert.<sup>[48]</sup> Hier sind die Impulskopien trotz einer gemäßigten Raum-Zeit-Kopplung des Impulsformers (ca. 0,3 mm/ps) im Gaußfokus vollständig getrennt. Nimmt man McCabe et al. folgend an, dass der Raum-Zeit-Kopplungsmechanismus im AOPDF analog zu dem in 4f-Aufbauten ist,<sup>[50]</sup> so verwundert diese Beobachtung da bei 4f-Aufbauten, teils deutlich größere Raum-Zeit-Kopplungen auftreten (0,6 mm/ps<sup>[45]9</sup>). Im hier verwendeten Impulsformer-Aufbau (vgl. Abschnitt 2.4) wird unter Littrow-Bedingungen ( $\lambda = 330$  nm) ein Raum-Zeit-Kopplungsfaktor von 0,75 mm/ps erreicht. In den Experimenten konnte, auch bei Kontrolle des Fokus mittels Kamera, kein signifikanter Einfluss durch Raum-Zeit-Kopplung ausgemacht werden. Die hier verwendeten Impulsformen sind allerdings aufgrund der betrachteten ultraschnellen Dynamiken meist zeitlich nicht zu weit ausgelenkt und somit weniger empfindlich im Hinblick auf diese Effekte. Besonders prominent wird die Raum-Zeit-Kopplung jedoch im Allgemeinen bei der Erzeugung größerer Verzögerungen im ps-Bereich mit dem Impulsformer.

In der Fourier-Ebene eines 4f-Aufbaus liegen alle spektralen Komponenten eines Impulses räumlich getrennt nebeneinander vor. Soll ein computergesteuerter Modulator in diesem Aufbau zur Phasen- und Amplitudenformung eingesetzt werden, so muss dieser räumlich aufgelöst entsprechende Kontrollparameter zur Verfügung stellen. Die gängige englische Abkürzung „SLM“ (Spatial Light Modulator) für diese Modulatoren drückt genau diese Eigenschaft aus. Mit Ausnahme eines Spezialfalls, der ohne 4f-Aufbau auskommt, werden im nächsten Abschnitt verschiedene SLM-Technologien, die im UV eingesetzt werden

---

<sup>8</sup> AOPDF steht für „Acoustooptic Programmable Dispersive Filter“. Dieser Modulator Typ wird in Abschnitt 2.3.3 vorgestellt.

<sup>9</sup> Frei et al. verwenden eine Abbildungsgeometrie, bei welcher der Ausgang des Impulsformers in der rückseitigen Fokalebene der Fokussierung des transienten Absorptionsexperimentes liegt.

können, verglichen.

## 2.3. Modulatoren zur Formung von UV-Femtosekunden-Impulsen

Die ersten SLMs, die zur Phasenformung in 4f-Aufbauten eingesetzt wurden, waren strukturierte Glassubstrate.<sup>[42]</sup> Hier kann die spektrale Phase einzelner Komponenten einfach durch die lokale Stärke des Substrates kontrolliert werden. Auf Basis dieser statischen Masken wurden bereits früh zweidimensionale Impulsformer zur parallelen Erzeugung verschiedener Impulszüge aus einem Eingangsimpuls realisiert.<sup>[51]</sup> Deutlich flexibler sind jedoch computerkontrollierte Lichtmodulatoren, die in diesem Abschnitt kurz vorgestellt und speziell im Hinblick auf die Formung von Femtosekunden-UV-Impulsen diskutiert werden sollen. Eine allgemeine Übersicht zu verschiedenen Modulator Typen kann auch in der Literatur<sup>[38,52]</sup> gefunden werden. Zur Modulation der Phasenfunktion muss die optische Wegstrecke für einzelne Fourier-Komponenten durch den Modulator verändert werden. Hierbei kommen vor allem drei Klassen von Modulatoren zum Einsatz: 1. Flüssigkristallmasken, deren Phasenformung auf der elektrostatischen Ausrichtung doppelbrechender Flüssigkristalle beruht; 2. akustooptische Modulatoren, die eine Impulsformung durch Dichtemodulation in einem Dielektrikum durch eine akustische Welle erzielen; 3. mikroelektro-mechanische Systeme (MEMS), bei denen Mikroaktoren eine Weglängenänderung durch elektrostatische Ablenkung einer Reflektorfläche erzeugen.

### 2.3.1. Flüssigkristall-Masken

Neben der ersten elektronisch kontrollierten Formung von Femtosekunden-Impulsen<sup>[53]</sup> bildet die Gruppe der Flüssigkristall-(LCD-) Modulatoren auch heute noch die am häufigsten verwendete Modulator-Technologie, zumindest bei sub-50-fs-Impulsen in der VIS/NIR-Region. In LCD-Impulsformern wird die Ausrichtung nematischer Flüssigkristalle, analog zur entsprechenden Displaytechnologie im Computer- / TV-Bereich, durch ein elektrisches Feld gesteuert.<sup>[37,53]</sup> Die anisotropen Flüssigkristalle zeigen Doppelbrechung, deren Stärke mit ihrem Ausrichtungszustand korreliert und damit durch ein elektrisches Feld gesteuert werden kann. Dies erlaubt bei Verwendung einer einzelnen LCD-Maske die Formung eines Freiheitsgrades, wie z. B. von Amplitude oder Phase. Doppelmasken, deren Vorzugsrichtungen jeweils um  $\pm 45^\circ$  gegenüber der E-Feld-Polarisation orientiert sind, ermöglichen die unabhängige Formung von zwei Parametern.<sup>[54]</sup> Die Steuerung des vektoriellen Charakters des elektrischen Feldes durch Kontrolle der Polarisation ist hier ebenfalls möglich,<sup>[55]</sup> soll aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein. Wichtig für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Formungs-Konzepte ist die Entwicklung gleichzeitiger räumlicher und zeitlicher Formung von Impulsen durch zweidimensionale LCD-Modulatoren.<sup>[56,57]</sup> Ein 2D-Modulator ist ein SLM, bei dem senkrecht zur spektralen Aufspaltung mehrere Zeilen zur Verfügung stehen. In der LCD-Technik entspricht dies prinzipiell dem Aufbau eines üblichen Computerdisplays. 2D-Impulsformer können zur computerkontrollierten,

räumlichen Strahlteilung verwendet werden (vgl. Abschn. 3.2) oder z. B. alle Impulse eines Mehrstrahlexperiments kontrollieren.<sup>[58]</sup> Ein neueres Konzept im Bereich von 2D-LCD-Impulsformern ist die Verwendung von sogenannten „Liquid Crystal on Silicon“ (LCOS) Modulatoren, einer reflektiven Displaytechnologie, die vor allem für hochauflösende Video-Beamer entwickelt wurde, zur Femtosekunden-Impulsmodulation.<sup>[59]</sup> Kommerzielle LCOS-Systeme können als 2D-Modulatoren mit 1920x1080 Pixeln<sup>[59]</sup> und als lineare 1D-Systeme mit 12288 aktiven Pixeln über eine aktive Länge von 19,7 mm extrem hohe Auflösungen bei einer großen Anzahl an Freiheitsgraden erzielen.<sup>[60]</sup>

Die Rate, mit der die Maskenfunktionen auf dem Gerät gewechselt werden können, wird durch das Relaxationsverhalten der Flüssigkristalle begrenzt. Zusammen mit Latenzen der Ansteuerelektronik ergeben sich damit typische Ansprechzeiten im Bereich einiger 10 ms. Dies begrenzt einen schnellen Wechsel von Phasenfunktionen auf der Zeitskala typischer Laserrepetitionraten von 1 kHz. Diese Art der Datenerfassung (sogenanntes „Rapid-Scanning“) nutzt aus, dass die Puls-zu-Puls-Fluktuationen eines Lasersystems typischerweise deutlich geringer sind als das entsprechende RMS-Rauschen des Systems.

Da LCD-Impulsformer mit Antireflexbeschichtung im Bereich von 450-1100 nm eine Transmission von 95% erreichen können,<sup>[61]</sup> kann hiermit im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich ein effizienter Impulsformer aufgebaut werden. Die kontinuierlich ansteigende Absorption typischer Flüssigkristalle im Bereich unterhalb von 450 nm verhindert jedoch die Verwendung von Standard-LCD-SLMs im UV-Bereich. Basierend auf Fluor-substituierten nematischen Flüssigkristallen<sup>10</sup> ist es jedoch prinzipiell möglich, LCD-Zellen zu entwickeln, die Transparenz bis in den Bereich von 260 nm zeigen.<sup>[64]</sup> Auf Basis dieser Technologie wurde bereits ein nicht kommerzieller Modulator mit 640 Pixeln gezeigt und angewendet.<sup>[65,66]</sup> Die einfache Anwendung, hohe Effizienz und hohe Pixelzahl von LCD-Modulatoren macht diese Entwicklung, gerade zur Formung von Impulsen im nahen UV-Bereich von 300-400 nm, besonders interessant. Insbesondere bietet sich hiermit die Möglichkeit der Impulsformung von ultrabreitbandigen Weißlichtquellen, wie der in Abschnitt B.3 diskutierten, auf CaF<sub>2</sub> basierten Superkontinuumserzeugung. Für den Grenzbereich zwischen UV und sichtbarem Licht werden bereits erste LCOS-Modulatoren angeboten.<sup>11</sup> Ein Ansatz zur Formung von UV-Impulsen durch konventionelle LCD-Masken ist durch indirektes Shaping möglich.<sup>[67,68]</sup> Da, wie eingangs diskutiert, die UV-Erzeugung meist durch parametrische Prozesse wie Summenfrequenzerzeugung erfolgt und diese phasenerhaltend ablaufen, kann der Ausgangsimpuls dieses Prozesses indirekt über eine Modulation des VIS-Eingangssignals geformt werden. Da jedoch indirekte Impulsformungsmethoden Nachteile wie Kopplung von Phase und Amplitude oder den Verlust von spektraler Auflösung mit sich bringen, sind sie allerdings nur mit Einschränkungen für viele Experimente zu verwenden. Das Hauptaugenmerk des vorliegenden Kapitels gilt daher direkten Modulationsverfahren für UV-Impulse.

---

<sup>10</sup>Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkristalle wurde von den Autoren nicht publiziert. Hazu et al. bezeichnen diese Flüssigkristalle als Fluor-substituierte Cyclohexanderivate.<sup>[62]</sup> Dies lässt möglicherweise auf fluorierte bis-Cyclohexan Systeme schließen, die in der LC-Chemie weitere Anwendung finden.<sup>[63]</sup>

<sup>11</sup>Hamamatsu LCOS X10468-01 oder -05. Die Firma gibt an, OEM-Baugruppen bis zu 355 nm herstellen zu können.

### 2.3.2. Akustooptische 4f-Modulatoren

Hillegas et al. konnten zeigen, dass anstelle von LCD-Masken auch akustooptische Modulatoren als Impulsformer in 4f-Aufbauten eingesetzt werden können.<sup>[69]</sup> Hierbei wird durch einen piezoelektrischen Ultraschallgeber eine akustische Welle in einem Kristall induziert, die einer Dichtemodulation im Material entspricht und damit schlussendlich zur Modulation des Brechungsindex führt. Diese, z. B. durch eine Hochfrequenz-(HF) Sinusschwingung erzeugten Indexvariationen entsprechen einem Transmissionsgitter, welches den einfallenden Strahl beugt. Phasen- und Amplitudenformung der akustischen HF-Welle erlaubt ebensolche Modulationen des Femtosekunden-Impulses. Akustooptische Modulatoren erlauben aufgrund der kurzen Laufzeit der akustischen Welle im Kristall sehr hohe Aktualisierungsraten der Wellenform, was für Konzepte wie „Rapid-Scanning“ äußerst nützlich ist.<sup>[12]</sup> Die Verweildauer einer akustischen Wellenform im Kristall ist jedoch so groß, dass mit AOMs keine kontinuierliche Formung von Oszillatorimpulsen im MHz-Bereich möglich ist. Erwähnenswert ist, dass bisher keine Formungen ultrakurzer sub-20-fs-Impulse durch AOMs gezeigt wurden,<sup>12</sup> sodass hiermit z. B. keine Kontrolle von vibronischen Wellenpaketen höherer Frequenz möglich wäre. Im Vergleich dazu gelang mit LCD-Impulsformern bereits die Formung von sub-5-fs-Impulsen.<sup>[70]</sup> Gerade bei Anwendungen mit großer Bandbreite erzeugen AOMs zusätzliche Herausforderungen im Vergleich zu LCD-Systemen: Zunächst ist bei großen Bandbreiten der Modulatorkristall selbst als eine Quelle zusätzlicher Dispersion zu berücksichtigen. Weiterhin ist bei großen Bandbreiten die Abhängigkeit des Braggwinkels von der Wellenlänge als Quelle für chromatische Aberrationen im Ausgangsstrahl zu berücksichtigen. Im Hinblick auf die hier verwendeten Impulsbandbreiten sollte dieses Problem jedoch beherrschbar sein, da die spektrale Bandbreite der UV-Impulse (ca. 7 nm) im Vergleich zur Trägerwelle (333 nm) nur ca. 2% erreicht. Ein weiteres Kriterium betrifft die Effizienz des Impulsformer-Aufbaus. Im Grenzfall eines Modulators ausreichender optischer Dicke, dem sogenannten Bragg-Regime, können theoretische Beugungseffizienzen bis 90% durch AOMs erreicht werden.<sup>[71]</sup> Reale Modulatoren, basierend auf synthetischen Quarzkristallen, erreichen sogar im UV eine Effizienz von 78%.<sup>[72]</sup> Einschränkend gilt jedoch, dass insbesondere TeO<sub>2</sub>-Impulsformer schon bei Beugungseffizienzen von 10 - 15% akustische Nichtlinearitäten aufweisen können. Dies limitiert in der Praxis häufig das Erreichen großer Beugungseffizienzen durch starke akustische Wellenformen deutlich.<sup>[37]</sup> Eine erfolgreiche Formung von UV-(400-nm-) Femtosekunden-Impulsen mit einem AOM wurde von Roth et al. im Jahr 2005 gezeigt.<sup>[73]</sup> Impulsformer zum Einsatz im UV werden aus synthetischem Quarz aufgebaut, das eine hohe Transmission im UV besitzt. Der Umfang des mit diesem Modulatormaterial erreichbaren Wellenlängenbereichs wird auch durch eine entsprechende Impulsformung bei 262 nm illustriert.<sup>[72]</sup> Obwohl bereits 55-fs-Impulse erfolgreich mit diesem Ansatz geformt wurden,<sup>[72]</sup> konnten im UV keine Impulse im Zeitauflösungsbereich von Schwingungs-Wellenpaketen dargestellt werden. Der AOM-basierte Ansatz zur Formung von Femtosekunden-Impulsen ist vor allem durch seine Fähigkeit zum Einzelschuss-Phasenwechsel interessant. Es bleibt abzuwarten, inwieweit

---

<sup>12</sup>Ein aktueller Übersichtsartikel von Monmayrant et al. listet nur Beispiele mit Pulslängen > 30 fs auf,<sup>[38]</sup> auch wurden sonst keine weiteren Beispiele für kürzere Impulslängen gefunden.

diese Technologie für die Formung sehr kurzer Impulse geeignet ist. Insbesondere für den Einsatz in Kombination mit nc-OPA-Quellen bleibt auch die vergleichsweise geringe Effizienz von AOMs ein kritischer Punkt.

### 2.3.3. Akustooptische dispersive Filter

Eine weitere verbreitete Methode zur Formung ultrakurzer Impulse sind Akustooptisch Dispersive Filter (AOPDF).<sup>[74]</sup> Diese sind vor allem auch unter ihrem kommerziellen Namen „Dazzler“ bekannt. Im Gegensatz zu allen anderen hier gezeigten Methoden arbeitet ein AOPDF direkt im Strahl und nicht in einer Fourier-Ebene. Der Impuls durchläuft hierbei einen dicken (mehrere cm) doppelbrechenden Kristall, bei dem durch eine akustische Welle eine Phasenanpassung zwischen ordentlicher und außerordentlicher Achse hergestellt wird.<sup>[74]</sup> Durch Wahl einer geeigneten akustischen Welle kann die Position dieser Phasenanpassung entlang des Kristalls für verschiedene Farben individuell selektiert werden. Durch diese wählbaren Laufstrecken entlang der ordentlichen und außerordentlichen Kristallachse kann die Phase aller Frequenzkomponenten kontrolliert werden. Amplitudenkontrolle ist über die Modulation der Amplitude des akustischen Gitters zur Phasenanpassung möglich.

Der große Vorteil dieses Modulatorotypus ist seine einfache Anwendbarkeit durch direktes Einsetzen in den zu formenden Strahlengang. Auf Basis des doppelbrechenden Materials Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) ist ein kommerzieller AOPDF-Phasenmodulator zur Formung von UV-Impulsen erhältlich. Basierend auf diesem Modulator<sup>[75]</sup> konnten bereits mehrere Arbeitsgruppen die erfolgreiche Formung von UV-Impulsen realisieren.<sup>[48, 76, 77]</sup> Auch für diesen Modulator typ lassen sich allerdings signifikante Einschränkungen beobachten. Prinzipiell ist die maximale Effizienz von AOPDFs, analog zu in 4f-Aufbauten eingesetzten AOMs, relativ niedrig und liegt für KDP-Modulatoren im Bereich von 20%.<sup>[78]</sup> Wichtig ist jedoch, zu betonen, dass hier keine Verluste durch Gitter etc. wie bei SLMs hinzu kommen. Im Fall der Erzeugung eines transformlimitierten Impulses nach dem AOPDF müssen jedoch alle Frequenzen innerhalb einer kleinen räumlichen Zone gebrochen werden.<sup>13</sup> Dies führt zu einer hohen akustischen Energiedichte und damit zur Gefahr von nichtlinearem akustischen Verhalten bzw. sogar zur Beschädigung des Modulators. Für solche Impulse ergibt sich daher teilweise eine deutlich niedrigere Effizienz des Modulators. Da im Fall eines Parameterscans oder eines Experiments zur optimalen Kontrolle die geringste Effizienz maßgeblich ist, kann dies zu einer weiteren deutlichen Einschränkung des Modulators führen.

Wie gezeigt wurde, besitzen auch AOPDFs eine deutliche Raum-Zeit-Kopplung.<sup>[48, 50]</sup> Die Raum-Zeit-Kopplung eines AOPDFs kann anhand eines Doppelpulses leicht veranschaulicht werden:<sup>[48]</sup> Der geformte Impuls weist einen Winkel gegenüber dem ungeformten außerordentlichen Strahl auf. Soll nun ein Doppelimpuls erzeugt werden, so befinden sich zwei räumlich versetzte akustische Wellenformen im Kristall, die an unterschiedlichen Orten für jeden Subimpuls eine Kopplung zur ordentlichen Achse herstellen. Beide Subimpulse haben also einen leicht versetzten räumlichen Ursprung entlang des AOM-Kristalls.

---

<sup>13</sup>Dieses einfache Bild gilt nur, wenn die Dispersion des Modulatorkristalls vernachlässigt wird. Wird diese berücksichtigt, kann der genannte Fall jedoch für einen bestimmten positiven Chirp auftreten.

Dieser Versatz zusammen mit dem eingeschlossenen Winkel führt zu einer linearen Verschiebung proportional zur gewählten Verzögerung. Dieser Mechanismus führt damit zur gleichen Art von linearer Raum-Zeit-Kopplung wie sie auch in 4f-Aufbauten beobachtet wird.<sup>[50]</sup>

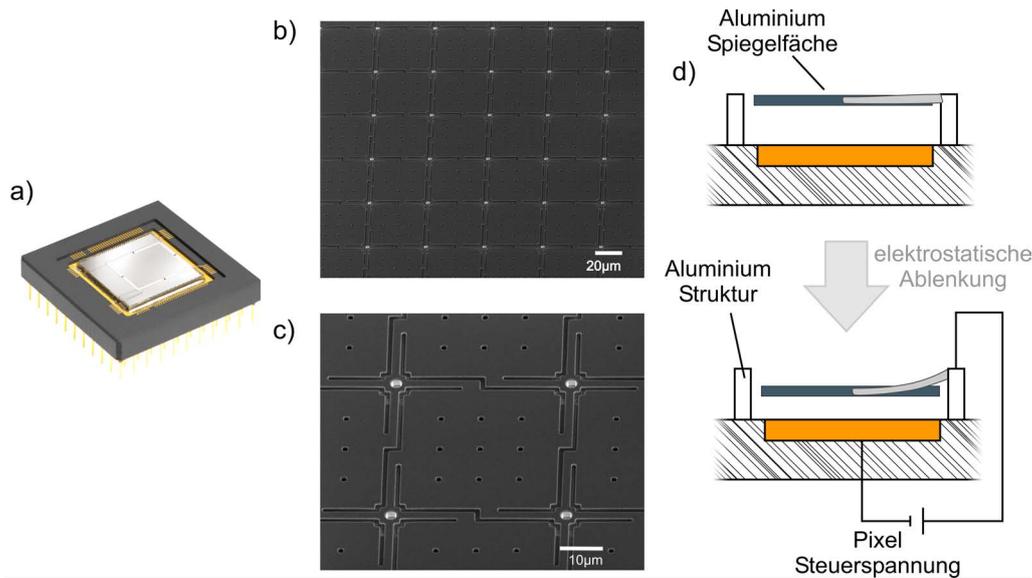
Eine aktuelle Diskussion dieser Raum-Zeit-Kopplungseffekte in AOPDFs in der UV-Region (267 nm) findet sich in Referenz.<sup>[50]</sup> Hier wird betont, dass der untersuchte AOPDF, vergleichbar zu einem 4f-Aufbau, nur eine lineare Raum-Zeit-Kopplungskonstante zeigt, welche mit 0,25 mm/ps im Bereich von typischen SLM-Modulatoren liegt<sup>14</sup>. Von Krebs et al. wurde unter Berücksichtigung eines Unterschiedes zwischen gaußschem und geometrischem Fokus des Strahls eine Strategie zur Reduktion des Raum-Zeit-Kopplungseffektes beim AOPDF vorgeschlagen.<sup>[48]</sup> Unter Berücksichtigung der Argumentation von McCabe et al. und der zu 4f-Aufbauten vergleichbaren Größenordnung der Raum-Zeit-Kopplungskonstante, sollten sich hierdurch keine fundamentalen Einschränkungen der AOPDFs ergeben. Es bleibt allerdings abzuwarten, ob bei komplexen Wellenformen nicht zusätzliche Effekte höherer Ordnung zu berücksichtigen sind. Bei breitbandigen Impulsen muss die Dispersion des 50-mm-KDP-Kristalls im AOPDF durch einen entsprechenden Prismenkompressor teilweise vorkompensiert werden, um den Dynamikumfang des Modulators nicht zu weit einzuschränken.

### 2.3.4. Micro-elektro-mechanischer (MEMS) Impulsformer

Um ultrakurze UV-Impulse zu formen, ist die Verwendung eines reflektiven Phasenformers besonders interessant, da hier kein dispersives Material durchlaufen wird. Ferner weisen z. B. metallische Spiegelschichten sehr große nutzbare Bandbreiten vor allem im UV auf. Reflektive Phasenformung in einem 4f-Aufbau entspricht einer einfachen Modulation der Wegstrecke. Gerade bei Anwendungen zur Impulskompression, wo meist einfache kontinuierliche Phasenfunktionen zur Eliminierung von Phasenfehlern höherer Ordnung ausreichen, werden häufig deformierbare Membranspiegel eingesetzt. So wurden sowohl die Erzeugung von sub-5-fs-Impulsen aus einem nc-OPA<sup>[31]</sup> als auch die Erzeugung von sub-10-fs-UV-Impulsen<sup>[79]</sup> von piezoverformbaren Spiegeln unterstützt. Piezoverformbare Membranspiegel weisen allerdings zwei gravierende Nachteile gegenüber anderen Modulatortechnologien auf: Die kontinuierliche Oberfläche erlaubt keine Phasensprünge und damit kein Umbrechen der Phasenfunktionen um  $2\pi$ . Außerdem führt sie zu einer Kopplung der Wirkung benachbarter Aktoren über die verbundene Spiegelfläche. Eine weitere Einschränkung ist die geringe Anzahl an möglichen Modulatoren, die keine komplexe Phasensynthese zulässt. Neben dieser Methode zur Weglängenmodulation, die ursprünglich für adaptive Optiken (Wellenfrontkorrektur z. B. in Teleskopen) entwickelt wurde, können deformierbare Spiegel auf Basis sehr unterschiedlicher Technologien arbeiten. Ein interessantes Beispiel ist die magnetische Kontrolle der Form von Ferrofluiden für einen deformierbaren Spiegel.<sup>[80]</sup> Alle diese Methoden verwenden jedoch makroskopischen

---

<sup>14</sup>Aus der Arbeit von Krebs et al.<sup>[48]</sup> lässt sich die dort auftretende lineare Raum-Zeit-Kopplung ebenfalls auf einen Wert von ca. 0,27 mm/ps abschätzen. (Maximale laterale Verschiebung:  $960\mu\text{m}$ ; durch den Impulsformer erzeugter Zeitversatz: 3-4ps).



**Abbildung 2.5.:** Aufbau des MEMS-Modulators. (a) Der 2D-Modulator befindet sich in einem Chipgehäuse, welches auf die entsprechende Kontrollplatine aufgesteckt wird. (b) Zeigt eine Elektronenmikroskop-Aufnahme der Mikrospiegel-Oberfläche. Hier lässt sich gut die rasterförmige Anordnung der 40 µm großen Spiegel erkennen. (c) Bei etwas höherer Vergrößerung wird die Struktur der Spiegelaufhängung klar wiedergegeben und die nicht modulierten Lücken in der reflektiven Struktur werden sichtbar. (d) Prinzip der elektrostatischen Ablenkung der Mikrospiegel-Oberfläche. ((a)-(c) Abdruck mit freundlicher Genehmigung des IPMS-Dresden.)

Aktoren, was deren Zahl und damit die zur Phasenformung vorhandenen Freiheitsgrade deutlich begrenzt. Zur Entwicklung neuer Videoprojektoren wurde von Hornbeck et al. bei der Firma Texas Instruments eine Displaytechnologie auf Basis mikromechanischer Spiegel entwickelt.<sup>[81,82]</sup> Diese SLM-Technologie basiert auf elektrostatisch verkippten Spiegeln, bei denen eine Intensitätsmodulation erreicht werden kann, indem das jeweilige Pixel durch Abkippen den Strahl ablenkt. In diesem Kontext wurden ebenfalls erste Konzepte für eine Phasenformung durch Mikrospiegel erarbeitet,<sup>[83]</sup> die allerdings noch keine lineare Variation des Phasenhubes erlaubten.

Im Fraunhofer-Institut für photonische Mikrosysteme (IPMS) in Dresden gelang die Entwicklung eines MEMS-Modulators mit linearer skalierbarer Phasenmodulation.<sup>[84]</sup> Dieser, zur Korrektur von Wellenfronten entwickelte, Modulator ist damit prinzipiell zur Formung von Femtosekunden-Impulsen geeignet. Basierend auf diesem Modulator konnte von Hacker et al. zum ersten Mal die direkte Formung von Femtosekunden-UV-Impulsen gezeigt werden.<sup>[85]</sup> Der Modulator liegt in Form eines 240x200-Displays vor, bei dem jedes Pixel individuell mit einer Auflösung von 8 bit axial aus seinem Ruhezustand zum Modulator hin ausgelenkt werden kann. Die maximale Auslenkung liegt bei 500 nm.<sup>[86]</sup> Da diese Strecke doppelt durchlaufen wird, ist hiermit eine vollständige Phasenformung mit  $2\pi$ -Hub

bis 1000 nm möglich.<sup>15</sup> Die Reflektivität des als Spiegelmaterial verwendeten Aluminiums reicht hinunter bis 200 nm, was zusammen mit der Oberflächengüte des Spiegelarrays die Grenze im tiefen UV definiert.<sup>[85]</sup> Hervorzuheben sind zwei weitere Eigenschaften des MEMS-Impulsformers: Die geringen bewegten Massen von Mikrospiegeln lassen Auslenkzeiten im  $\mu\text{s}$ -Bereich zu, was prinzipiell sehr schnelle Phasenwechsel ermöglichen sollte. Das aktuelle System erlaubt jedoch, bedingt durch die Datenübertragung seitens des PCs, Aktualisierungsraten von 10 ms.<sup>16</sup> Bedingt durch mechanische Verformung der Mikrospiegelhalterung kann der Modulator nur ein zeitliches Tastverhältnis von 5% -an- und 95% -aus- erreichen. Eine Möglichkeit, trotz dieser Einschränkung 33% aller Laserimpulse eines 1-kHz-Verstärkersystems zu nutzen, wird in Abschnitt 2.4 vorgestellt. Obwohl es sich bei diesem Modulator um einen reinen Phasenmodulator handelt, kann die 2D-Geometrie des Modulators dazu genutzt werden, Phasen und Amplitudenformung mit einem beugungsbasierten Modulationsansatz zu kontrollieren (vgl. Abschn. 2.4.1). Neben der kurzen Diskussion des MEMS-Modulators hier, wird auf dessen Fähigkeiten, Eigenschaften und Einschränkungen genauer in Abschnitt 2.4 eingegangen, wo der im Rahmen der Arbeit entwickelte UV-Impulsformer basierend auf diesem Modulator vorgestellt wird.

Der Bereich optomechanischer MEMS-Systeme wird vor allem von Seiten der Displayentwicklung vorangetrieben.<sup>[87]</sup> Zukünftige Entwicklungen von MEMS-Modulatoren auf diesem Feld könnten prinzipiell interessant für die UV-Impulsformung sein. Da typischerweise Aluminium als reflektive Oberfläche eingesetzt wird, werden hier oft UV-Anwendungen direkt unterstützt. Einen speziell zur Formung von Femtosekunden-Impulsen entwickelten nicht kommerziell erhältlichen MEMS-SLM haben Weber et al. kürzlich vorgestellt.<sup>[88]</sup> Dieser erlaubt zwar unbegrenzte Einschaltzeiten, besitzt jedoch nur 100 aktive Pixel, von denen beim gezeigten Prototyp einige defekt sind. Basierend auf diesem Modulator typ soll die Entwicklung eines linearen Phasen- und Amplitudenmodulators erfolgen.

Neben den oben diskutierten „gängigen“ Modulator typen existieren weitere Ansätze. So wurde zur Formung intensiver Laserimpulse ein aus synthetischen Quarzplättchen bestehender Modulator entwickelt.<sup>[89,90]</sup> Hierbei bestehen die aktiven Pixel aus einem Piezoelement, das ein Glasplättchen in der Fourier-Ebene kippt. Durch diese Verkipfung ändert sich die optische Wegstrecke und damit die Phase des jeweiligen Pixels. Aufgrund der notwendigen Mechanik besitzt der Modulator nur 48 Pixel, was ihn zur Erzeugung komplexer Phasenfunktionen ungeeignet macht. Obwohl prinzipiell zur Formung von UV-Impulsen geeignet, ist dieses Modulatorprinzip daher eher bei Anwendungen zur Modulation von Hochenergieimpulsen interessant.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mehrere mögliche Technologien zur Formung komplexer UV-Impulse infrage kommen. Die Entwicklung UV-kompatibler LCD-Systeme bietet hier großes Potenzial vor allem für den nahen UV-Bereich. Die hier erreichbare hohe Effizienz des Modulatoraufbaus macht dieses Konzept besonders zur

---

<sup>15</sup>Eine Erweiterung dieses Bereichs wäre unter Effizienzverlust durch beugungsbasierte Impulsformung realisierbar (vgl. 2.4.1).

<sup>16</sup>Ein im Controller Board integrierter Speicher und die Möglichkeit, durch ein TTL-Triggersignal verschiedene Masken durchzuschalten, wie z. B. bei linearen LCD-Masken üblich, würde hier deutliche Verbesserungen für Konzepte wie Rapid-Scanning etc. ermöglichen.

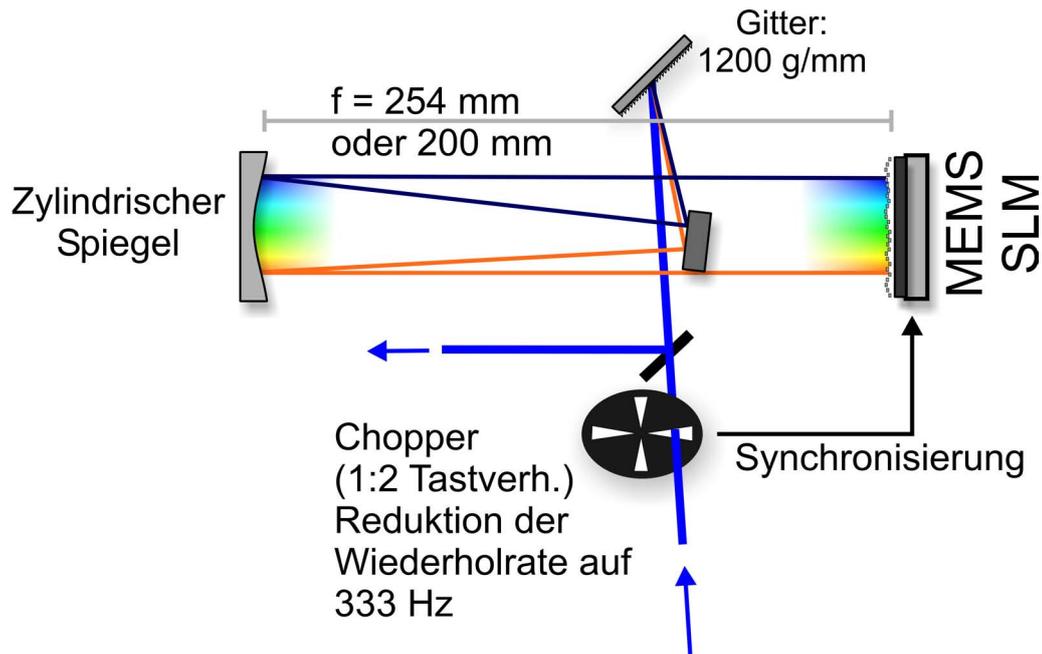
Formung schwacher Weißlichtimpulse aus  $\text{CaF}_2$  interessant. Akustooptische Systeme bieten interessante Möglichkeiten zum schnellen Wechsel von Phasenfunktionen. Für 4f-AOM-Aufbauten konnten allerdings bisher keine ultrakurzen Impulsformungen gezeigt werden. Bei AOPDFs wurden hingegen bereits sehr kurze Impulsformungen gezeigt. Hier sind die teilweise geringe Effizienz der Modulatoren und die aktuell noch nicht vollständig geklärten Einflüsse durch Raum-Zeit-Kopplung zu berücksichtigen. Unter Verwendung von beugungsbasierter Impulsformung und synchroner Ansteuerung kann mit dem MEMS-Phasenmodulator eine flexible Formung ultrakurzer Impulse erzielt werden. Prinzipiell lassen sich mit dem Modulator hohe Effizienzen erzielen. Mit beugungsbasierter Impulsformung ist neben Phasen- und Amplitudenformung auch die Kontrolle räumlicher Parameter möglich. Im Gegensatz zu AOM-Systemen muss hier kein dispersives Material durchlaufen werden, was die Notwendigkeit von Dispersions-Vorkompensation reduziert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein MEMS-Modulator als Basis für die weiteren Experimente gewählt.

## 2.4. Aufbau des UV-Impulsformers in dieser Arbeit

Im folgenden Abschnitt wird näher auf den im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Impulsmodulator eingegangen. Insbesondere sollen hier zwei Aspekte angesprochen werden: Die zum Unterdrücken parasitärer Amplitudenmodulationen implementierte diffraktive Impulsformung wird in Abschnitt 2.4.1 diskutiert. In Abschnitt 2.4.2 wird auf die Optimierung der nutzbaren Wiederholrate bedingt durch das geringe Tastverhältnis des Modulators eingegangen.

Der hier verwendete MEMS-Modulator wird in einem 4f-Aufbau mit rein reflektiven Komponenten eingesetzt. Nach einem Gitter (1200 g/mm), das nahe seines Littrow-Winkels betrieben wird, wird das Spektrum durch einen Faltspiegel auf einen zylindrischen Spiegel mit  $f = 25$  mm (teilweise auch  $f = 20$  mm) geleitet (vgl. Abb. 2.6). Für eindimensionale SLMs ist der zylindrische Spiegel nur zur Verringerung der Spitzenintensitäten in der Maskenebene notwendig. Beim hier verwendeten 2D-Modulator wird die zylindrische Optik aus Abbildungsgründen benötigt: Würde ein sphärischer Spiegel verwendet, entspräche die Abbildung eines einzelnen Eingangsstrahls in der Fourier-Ebene einem Linienfokus. Eine Zylinderoptik hingegen fokussiert nur die spektralen Komponenten und behält den Eingangsstrahldurchmesser senkrecht dazu bei. Damit stehen nun senkrecht zur Spektralebene viele Zeilen des Modulators zur Verfügung, was z. B. eine räumliche Strahlteilung eines einzelnen Eingangsstrahls ermöglicht (vgl. 3.2). Sollen mehr Freiheitsgrade in der räumlichen Modulatorrichtung zur Verfügung stehen, kann der Eingangsstrahl durch ein zylindrisches Teleskop (z. B. mit Vergrößerungsfaktor 1:3) vor dem Eingang des Impulsformers zu einer elliptischen Strahlform aufgeweitet werden. So kann fast die gesamte aktive Fläche des Modulators von 240x200 Pixeln zur spektralen und gleichzeitig räumlichen Strahlmodulation genutzt werden.

Da der MEMS-Modulator im 4f-Aufbau die Rolle eines „aktiven“ Spiegels übernimmt, ist der hier verwendete Impulsformeraufbau ebenso reflektiv. Der geformte Impuls durchläuft dieselben optischen Elemente wie der Eingangsstrahl und wird durch leichtes Verkip-



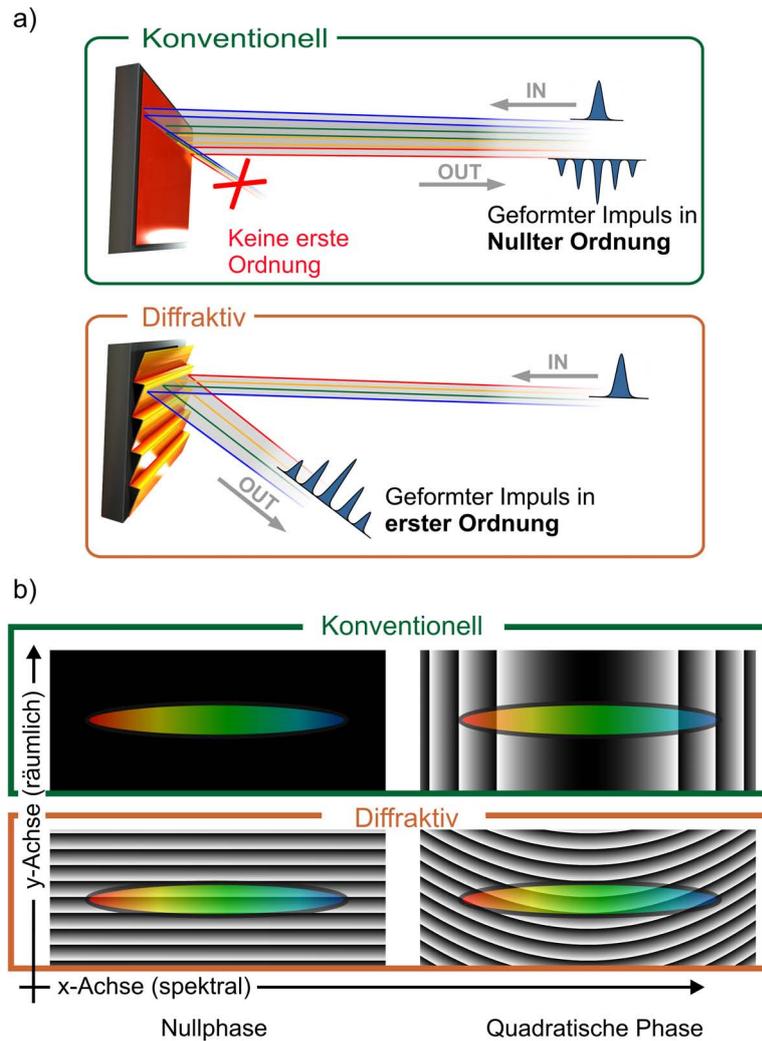
**Abbildung 2.6.:** Aufbau des 4f-Impulsformers zur direkten Formung von UV-Impulsen. Als SLM kommt hier ein zweidimensionaler MEMS-Phasenmodulator zum Einsatz. Dieser muss zum Laser mit einer reduzierten Repetitionsrate synchronisiert werden.

pen des MEMS-Spiegels so nach unten abgelenkt, dass er ca. 30 cm hinter dem Modulatorausgang durch einen Spiegel abgetrennt werden kann. Um einen einfachen Zugang zu einem Signal zur Synchronisierung des Modulators zu ermöglichen, wird vom Gitter im 4f-Aufbau der Reflex 0. Ordnung mit einer Photodiode abgefragt.

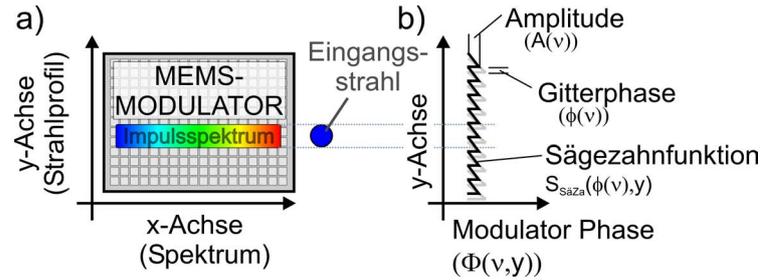
Wichtig für einen Impulsformer-Aufbau ist der potentielle Einfluss durch die hier zwangsläufig auftretende Raum-Zeit-Kopplung. Für den Koeffizienten der linearen Raum-Zeit-Kopplung  $C_{ST}$  gilt nach Wefers et al.:<sup>[46]</sup>

$$C_{ST} = \frac{c \cdot \cos(\theta_{litt})}{g\lambda}. \quad (2.3)$$

Im aktuellen Aufbau kommt ein Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $g = 1200 \text{ mm}^{-1}$  zum Einsatz das nahe am Littrow-Winkel betrieben wird. Für  $\lambda = 330 \text{ nm}$  ergibt sich hier ein Littrow-Winkel von  $\theta_{litt} = 11,4^\circ$ .<sup>17</sup> Für den linearen Kopplungsfaktor ergibt sich damit bei  $\lambda = 330 \text{ nm}$  ein Wert von  $C_{ST} = 0,75 \text{ mm/ps}$ .



**Abbildung 2.7.:** Prinzip der beugungsbasierten Impulsformung. (a) Im Gegensatz zum „konventionellen“ Impulsformungsansatz wird beim beugungsbasierten Impulsformer ein Gitter entlang der y-Achse geschrieben. Dieses beugt den geformten Impuls in seine erste Gitterordnung, wodurch er räumlich vom ungeformten Impuls getrennt werden kann. (b) Hier werden Maskenfunktionen zur Phasenformung mit konventionellen und diffraktiven Impulsformern gezeigt. Das Phasenmuster des diffraktiven Impulsformers ist auch bei einer Nullphase noch vorhanden. Amplitudenmodulation wäre nun durch Modulation der jeweiligen Gitteramplitude möglich (nicht gezeigt).



**Abbildung 2.8.:** Anordnung und Parameter der Sägezahnfunktion für beugungsbasierte Impulsmodulation auf dem Modulator. (a) Anordnung der beiden Achsen und des Impulsspektrums. Die y-Achse entspricht der räumlichen y-Achse des Impulsprofils. (b) Illustration der Parameter in der Sägezahnphasenfunktion auf dem Modulator.

### 2.4.1. Beugungsbasierte Impulsformung

Da es sich beim MEMS-Impulsformer um einen reinen Phasenmodulator handelt, ist auf direktem Weg hiermit keine vollständige Kontrolle des elektrischen Feldes möglich. Um dennoch eine Formung von Phase und Amplitude zu ermöglichen, wie z. B. zur Synthese von Doppelimpulsen benötigt (vgl. Abb. 2.2), kann auf den 2D-Charakter des MEMS-Modulators zurückgegriffen werden. Entsprechend eines Konzeptes von Vaughan et al.<sup>[91]</sup> kann entlang der Dimension des Shapers, in der keine Dispersion vorliegt, ein Phasengitter auf den Modulator geschrieben werden (vgl. Abb. 2.7). Die Strichzahl dieses Gitters wird klein gewählt (z. B. 3-4 g/mm), um zwar eine Beugung des Strahls zu erreichen, allerdings keine signifikante spektrale Dispersion zu erzeugen. Das Gitter wird als Sägezahnfunktion angelegt, was eine effektive Beugung des Ausgangsstrahls in die +/- 1. Ordnung erlaubt. Da die Effizienz der Beugung mit der Modulationstiefe des Gitters korreliert, kann durch Einstellen letzterer eine Amplitudenkontrolle erfolgen. Das Verschieben der Phase des Gitters für eine spektrale Komponente führt zu einer entsprechenden Phasenmodulation.

Für ein sägezahnförmiges Gitter  $S_{SaZa}(x, y)$  (vgl. Abb. 2.8), wobei die Amplitude  $A(x)$  zwischen Null und  $2\pi$  skaliert, gilt für die 2D-Phasenfunktion auf einem Modulator mit spektraler Dispersion entlang der x-Richtung folgende Phasenfunktion:

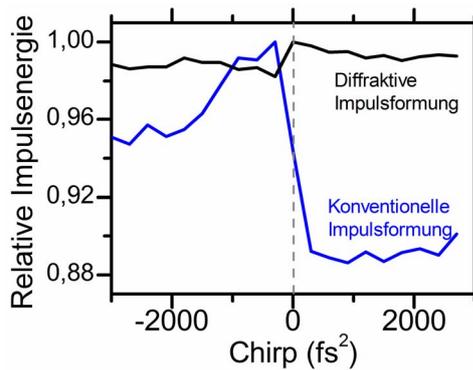
$$\Phi(\nu, y) = \frac{1}{2} + S_{SaZa}(\phi(\nu), y) \cdot A(\nu). \quad (2.4)$$

Daraus ergibt sich nach Abbildung durch eine Linse ein Beugungsbild, bei dem Gitterphase  $\phi(\nu)$  und Gitteramplitude  $A(\nu)$  als Kontrollparameter für die entsprechenden Komponenten des elektrischen Feldes dienen:<sup>[91]</sup>

$$E(\nu) \propto \exp[-i\phi(\nu)] \operatorname{sinc} \left[ \pi - \frac{\alpha}{2} A(\nu) \right]. \quad (2.5)$$

Eine praktische Vermessung einer Amplitudenmodulation im aktuellen Aufbau und eine

<sup>17</sup>Der Littrow-Winkel (Eingangsstrahl entspricht dem gebeugten Strahl) ergibt sich wie folgt:  $\arcsin\left(\frac{\lambda * g}{2}\right) = \theta_{lit}$ . Der Winkel  $\alpha$  bezeichnet hierbei den Winkel zur Normalen der Gitteroberfläche. Für ein 600-g/mm-Gitter ergäbe sich ein Winkel von 5,6°. Bei einem 600-g/mm-Gitter ist der resultierende Raum-Zeit-Kopplungsfaktor 1,5.



**Abbildung 2.9:** Bei konventioneller Phasenformung können beim MEMS deutliche parasitäre Amplitudenmodulationen auftreten. Der gleiche Phasenscan bei beugungsbasiertem Betriebsmodus zeigt nahezu keine Amplitudenänderung während des Scans.

Anpassung mit Gleichung 2.5 finden sich in Abbildung 2.13. Bei näherer Betrachtung von Gl. 2.5 fällt auf, dass die Phasenfunktion ausschließlich über die Gitterphase kontrolliert wird. Selbst ein Modulator, der keinen  $2\pi$ -Phasenhub mehr für eine Wellenlänge erreichen kann, ist auf diese Weise in der Lage, eine vollständige Phasenformung zu erzielen.<sup>[91]</sup> Die Beugungseffizienz ist dann aufgrund der nicht ausreichenden Gitteramplitude allerdings eingeschränkt.

Da sich durch Einstellen der Gitterparameter Einfluss auf die Richtung der Beugung nehmen lässt, kann auf diesem Weg auch eine Kontrolle über die Strahlausbreitung erfolgen. Je nach Orientierung der Sägezahnfunktion kann der Strahl so in die positive oder negative erste Ordnung gebeugt werden. Da ein entlang der y-Achse räumlich ausgedehnter Strahl so verschiedene Beugungsgitter treffen kann, ist es auf diesem Weg möglich, eine räumliche Strahlteilung vorzunehmen. Die Anwendung dieser Strategie wird im Abschnitt 3 im Zusammenhang mit Impulsformer-unterstützten Charakterisierungsmethoden eingehender erläutert. Die typische Änderung eines Beugungsmusters durch beugungsbasierte Impulsformung wird in Abbildung 2.10 noch einmal durch simulierte Daten veranschaulicht.

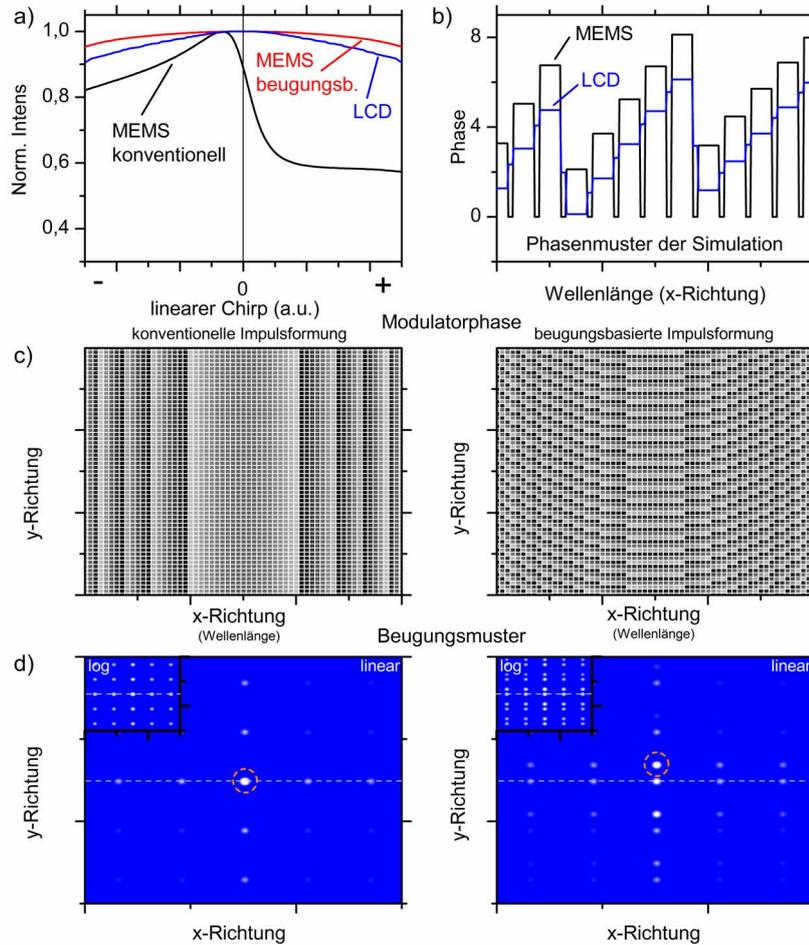
Wie in Abbildung 2.9 gezeigt, können reine Phasenmodulationen beim MEMS-Modulator zu deutlichen parasitären Amplitudenmodulationen führen. Dieser Effekt wurde kürzlich ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>[92]</sup> In der Reflexion des Modulators zeigen sich signifikante Beugungsmuster, bedingt durch die gleichmäßige und ausgeprägte Lückenstruktur der Pixeloberfläche. Der Füllfaktor des MEMS-Modulators beträgt nur 80%. Die Lückenstruktur ergibt sich hierbei durch die Aufhängungsstruktur der Mikrospiegel. Die Effizienz der hierdurch entstehenden Beugung hängt von der Auslenkung der modulierten Pixeloberfläche ab. Die Veränderung dieser Auslenkung kann im Verlauf eines Phasenscans, wie im gezeigten Scan des linearen Chirps, zu deutlich unterschiedlichen Amplitudenwerten seitens des Modulators führen. Die Modulation wird hervorgerufen durch Beugungseffekte der Modulatorstruktur. Abbildung 2.10 zeigt eine qualitative Mo-

dellbildung des beobachteten Effektes.<sup>18</sup> Die Beugungseffizienz eines wie in der Abbildung strukturierten Modulators zeigt bei der Simulation konventionellen Shapings einen Verlauf, der qualitativ gut mit dem in Abbildung 2.9 gezeigten übereinstimmt. Die beobachtete Modulation lässt sich demzufolge durch Interferenz bzw. Streuungseffekte zwischen aktiver Fläche und Struktur der Lücken erklären.

Gerade bei komplexen Phasen, wie sie unter evolutionären Optimierungsbedingungen auftreten, würden parasitäre Amplitudenmodulationen die Funktionalität des Modulators signifikant beeinträchtigen. Um den Modulator hier erfolgreich einsetzen zu können, muss dieser Effekt daher unterdrückt werden. Neben konventionellem Amplitudenformen ist in Abbildung 2.9(a) auch der Amplitudenverlauf unter Verwendung von beugungsbasierter Impulsformung wiedergegeben. Die Simulation zeigt hier nur eine geringe Abhängigkeit der Amplitude von der Phasenfunktion. Diese positive Einschätzung wird durch die Abbildung 2.9 bestätigt, wo die verbleibende Amplitudenmodulation deutlich unter 2% liegt. Durch Verwendung von beugungsbasierter Impulsformung kann also neben der gezielten Amplitudenkontrolle der Einfluss parasitärer Amplitudeneffekte nahezu vollständig unterdrückt werden. Ohne Phasenfunktion erreicht der gesamte Impulsformer-Aufbau eine Effizienz von ca. 25%, die jedoch bei beugungsbasierter Impulsformung ungefähr halbiert wird.

---

<sup>18</sup>Der Modulator wird durch ein 2D-Pixelgitter (60x60 Pixel) mit 80% Füllfaktor und 20% nicht modulierten Lücken beschrieben (Abtastung dieser Struktur für die Fourier-Transformation 1500x1500 Samples). Das Modell berücksichtigt keine polychromatischen Wellenlängen, sondern nur die Fraunhofer-Beugung der Modulatorfunktion (Phase wird durch das eben beschriebene Muster vorgegeben, die Amplitude durch eine ovale 2D-Gaußfunktion) Diese Beschreibung entspricht näherungsweise der Abbildung der Modulatorfunktion in der Fourier-Ebene und soll hier als einfaches Modell des Modulator-Systems dienen. Die zentrale Beugungsordnung wird durch eine rechteckige Aperturfunktion selektiert. Die Amplitude des so selektierten elektrischen Feldes wird zur Intensität quadriert und über die Fläche integriert. Als Phasenfunktion wurde eine quadratische Phase von positiven zu negativen Werten gescannt und die erhaltene Effizienz normiert auf das Maximum aufgetragen.



**Abbildung 2.10.:** Simulation von Beugungseffekten durch die MEMS-Pixelstruktur. Die Lücken zwischen den Modulatorpixeln (20%) werden auf einen konstanten Wert gesetzt, während die restliche Modulatorfläche eine Phasenstruktur abfährt. (a) Zeigt den Intensitätsverlauf der wichtigsten Beugungsordnung in Abhängigkeit der quadratischen Phase. Konventionelle Impulsformung erzeugt einen Verlauf vergleichbar mit Abbildung 2.9. Die deutliche Abnahme des Effektes bei beugungsbasierter Impulsformung wird ebenfalls korrekt vorhergesagt. (b) Gibt die Struktur der simulierten Maskenphase für LCD- und MEMS-Modulator am Beispiel konventioneller Impulsformung wieder. Beim MEMS wird eine konstante Phase zwischen den Pixeln angenommen, wohingegen beim LCD eine Mittelwertbildung der benachbarten Pixel stattfindet. (c) Zeigt die hierfür angenommenen Phasenmuster für konventionelle und beugungsbasierte Impulsformung zusammen mit den nicht modulierten Lücken. In (d) werden die jeweils resultierenden Beugungsmuster dargestellt. Der orange Kreis zeigt den als Modulatoreingang genutzten Reflex an. Im Beugungsmuster der diffraktiven Impulsformung wird der zusätzliche gebeugte Reflexsatz deutlich, der durch diese Modulationsmethode entsteht.

### 2.4.2. Optimierung des Einschalt-Tastverhältnisses beim MEMS-Modulator

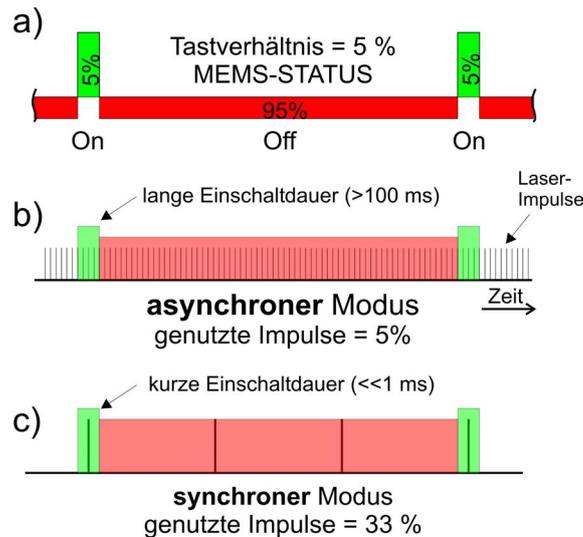
Um mechanische Deformationen an den Aufhängungen der Mikrospiegel zu verhindern, begrenzt die Firmware des Modulators dessen Einschalt-Tastverhältnis. In der aktuellen Software-Version erlaubt der SLM eine minimale Auslenkzeit von 30  $\mu\text{s}$ . Im Allgemeinen ergibt sich die minimale Zeit bis zur erneuten Auslenkung durch eine Multiplikation der Einschaltzeit mit dem Faktor 20.<sup>19</sup> Damit der MEMS-Modulator trotzdem effektiv zur Formung von Impulsen in einem spektroskopischen Experiment genutzt werden kann, muss der Bruchteil geformter Impulse deutlich über diese 5% gesteigert werden. Im Rahmen der Arbeit wurde dies durch eine Synchronisierung des Modulators mit dem Lasersystem erreicht. Beim synchronen Betrieb des Modulators reicht die kürzest mögliche Auslenkzeit aus, um den Impuls effektiv zu formen. Hierbei kann der zeitliche Abstand der Laserimpulse effektiv zur Relaxation des Modulators genutzt werden. Dies erlaubt Ansteuerzeiten, bei denen jeder dritte Impuls geformt werden kann. Dazu wurde vom Hersteller des Modulators eine spezielle Firmware angefordert, die eine gegenüber der Standardversion verkürzte Einschaltzeit erlaubt. Einer weiteren Verkürzung der Zykluszeit des Modulators steht entgegen, dass der Beschreibungsvorgang des Modulators, welcher „interlaced“, d. h. wie im TV-Bereich üblich in zwei Halbbildern auf jeder zweiten Zeile abläuft, eine Zeitperiode von ca. 2,2 ms benötigt. Da diese Zeit zur Einschaltzeit hinzuaddiert werden muss, ist es nicht möglich, durch Verkürzung der „gültigen“ Einschaltzeit eine weitere Optimierung der Repetitionsrate zu erzielen. Das Konzept den Modulator, ähnlich dem entsprechenden Betriebsmodus von CCD-Kameras („Crop Mode“), nur teilweise zu beschreiben, scheitert am erwähnten „interlaced“ Beschreibungsverfahren und dem damit verbundenen Chipsatz. Alleine der Abbruch des Beschreibens eines Halbbildes ist laut Konstrukteur noch möglich. Dies würde allerdings dazu führen, dass auf dem Modulator nur jede zweite vertikale Zeile von 40  $\mu\text{m}$  zur Verfügung steht, was den Einsatz als SLM-Impulsformer deutlich erschwert. Eine verbleibende Möglichkeit zur Geschwindigkeitssteigerung ohne Änderungen am System könnte in dem Abbruch der Beschreibung während des zweiten Halbbildes liegen, sodass ein nutzbarer Streifen am Rand des Modulators entsteht.

Um nur korrekt geformte Impulse am Experiment vorliegen zu haben, wird der Strahl mit einem modifizierten Chopper moduliert. Dieser hat ein entsprechendes Tastverhältnis von 2:1 und lässt nur Impulse bei aktiviertem Modulator durch.<sup>20</sup> Die Synchronisation erfolgt über eine dem Chopper nachgeschaltete Photodiode und eine entsprechende Auswertung in einem Echtzeit-Betriebssystem (AD-Win Gold), welche einen aktiven Impuls erkennt und ein entsprechendes Triggersignal abgibt. Dieses Triggersignal wird durch einen Verzögerungsgenerator (Stanford Research DG535) so angepasst, dass der

---

<sup>19</sup> Im Fall extrem kurzer Einschaltzeiten, wie den hier genannten 30  $\mu\text{s}$ , begrenzt allerdings die Programmierzeit, mit der der Modulator die Mikrospiegel adressiert, die Ausschaltzeit auf ein Minimum von 2,25 ms.

<sup>20</sup> Um ein konventionelles Chopperrad zu nutzen, wurden zwei von drei Durchlassöffnungen blockiert und der Chopper mit einem 1-kHz-Synchronisationssignal (anstelle 500 Hz) betrieben. Dieses wird aus dem 500-Hz-Chopperausgang des AD-Win-Systems mit einem Funktionsgenerator, der hier als PLL-Ersatz dient, erzeugt.



**Abbildung 2.11.:** Optimierung der MEMS-Impulsausnutzung. (a) Das Einschalt-Tastverhältnis des Modulators liegt konstruktionsbedingt bei 5%. (b) Im asynchronen Betrieb des Modulators können so nur 5% der Impulse geformt werden. (c) Durch Synchronisieren des Modulators mit dem Lasersystem kann die minimale Einschaltzeit des Modulators deutlich verkürzt werden. Wird nun eine Einschaltzeit, die deutlich unter einer Millisekunde liegt, gewählt, verkürzt sich die passive Zeit des Modulators soweit, dass trotz des niedrigen Einschalt-Tastverhältnisses 33% aller Impulse geformt werden können.

MEMS-Modulator eine gültige Maskenfunktion während eines aktiven Pulses anlegt.<sup>21</sup> Basierend auf dieser Synchronisation kann ein Drittel aller Impulse geformt werden. Alle nachgeschalteten Experimente müssen entsprechend dieser veränderten Repetitionsrate synchronisiert werden.<sup>22</sup>

### 2.4.3. Praktische Formung von UV-Impulsen mit dem MEMS-Modulator

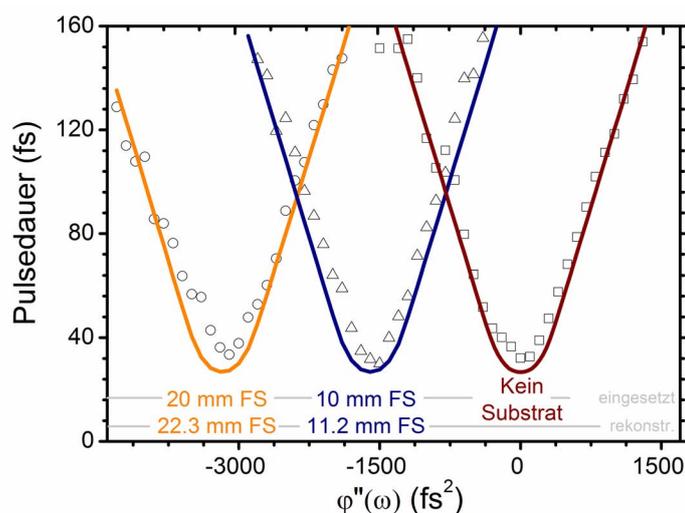
In diesem Abschnitt sollen exemplarisch einige mit dem MEMS-Modulator erzeugte Impulsformen gezeigt werden. Weitere Beispiele finden sich in Kapitel 3 als Testimpulse

<sup>21</sup> Der Modulator verfügt über einen Ausgang „Pattern Ready“, der eine gültige, aktive Maskenfunktion anzeigt. Überlappt man dieses Signal mit dem Photodiodensignal nach dem Chopper in einem Oszilloskop durch Einstellen der Verzögerung am DG535, werden die Impulse korrekt geformt.

<sup>22</sup> Dies betrifft zunächst transiente Absorptions-Messungen, deren Messwertaufnahme auch durch das AD-Win-System erfolgt. Hier ist die Synchronisation direkt durch Software möglich und wurde durch Einfügen einer Statusvariablen mit drei Zuständen anstelle von zwei (Pump On-Off) gelöst. Die Messdatenerfassung der Autokorrelation erfolgt durch ein Datenerfassungssystem der Firma National Instruments (NI-DAQ). Dieses muss per TTL-Triggersignal seitens des AD-Win Systems synchronisiert werden. Hierzu gibt das AD-WIN System bei einer gültigen Maskenfunktion einen Triggerimpuls aus, was zur Auslösung der Analog-Digitalwandlung im NI-DAQ-System genutzt wird. Das Programm des Autokorrelators erlaubt es ferner, einen weiteren Triggereingang zu wählen, um eine Datenaufnahme synchron zum 1-kHz-Laser direkt vornehmen zu können (z. B. beim Einstellen des UV-Kompressors)

für die dort diskutierten Charakterisierungsmethoden. Ferner sei auch auf Abschnitt 5 verwiesen, wo eine adaptive Impulskompression (Abb. 5.2) als Beispiel für die Anwendung einer Lernschleife in der Impulsformung gezeigt wird.

Abbildung 2.12 zeigt die Kompensation der Dispersion von Glassubstraten durch den Impulserformer. Auf der y-Achse sind die durch eine Autokorrelationsmessung bestimmten Impulslängen aufgetragen. Die x-Achse zeigt den am Modulator eingestellten linearen Chirp (quadratische Phase<sup>23</sup>). Es wurden 20- und 10-mm-Glassubstrate in den Strahl eingebracht und negative quadratische Phasen gescannt, um die Impulsdauer zu minimieren. Ohne zusätzliches Glas zeigt der Scan der quadratischen Phasenfunktion ein Minimum der Impulsdauer bei einer Phase von Null. Dies zeigt an, dass der verwendete Impuls bezüglich des quadratischen Terms vollständig komprimiert ist. Bringt man zusätzliche Glassubstrate in den Strahlengang ein, prägt deren Dispersion eine positive quadratische Phase auf. Der Scan entsprechender negativer quadratischer Phasen kompensiert dies für unterschiedliche Glasmengen. Die angepassten Kurven entstanden durch Optimieren der Dicke eines simulierten Glassubstrates und Annahme einer idealen quadratischen Phasenmodulation. Die Rekonstruktion der Substratdicke liefert eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, bei der die Stärke der Substrate um nur ca. 10% überschätzt wird. Hier kann nicht abschließend geklärt werden, ob dies aufgrund der Kalibration des Modulators oder durch Abweichungen in der Dispersion des Glassubstrates der Fall ist.

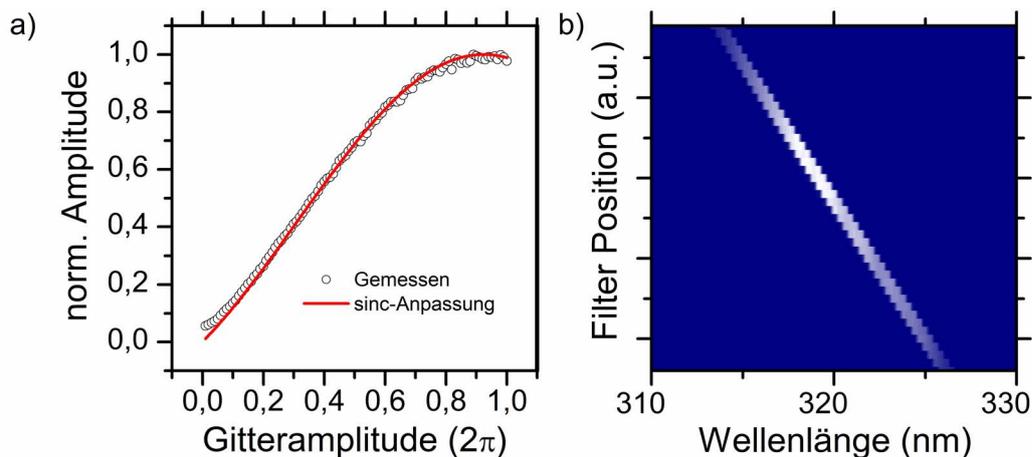


**Abbildung 2.12.:** Scan einer quadratischen Taylorphase zur Kompensation von Dispersion, eingebracht durch Glas (synthetisches Quarz). Die Abbildung zeigt die durch Autokorrelation bestimmten Impulsdauern (Punkte) und die Anpassung mittels simulierter Glasdispersion und idealer Taylorphase. Die eingebrachte Glasdicke wird im Bereich von 10% rekonstruiert.

Wie in Abschnitt 2.4.1 diskutiert, ist es durch beugungsbasierte Impulsformung möglich,

<sup>23</sup>Die Begriffe lineare, quadratische und kubische Phase ergeben sich durch eine Taylor-Reihenentwicklung der spektralen Phase eines Impulses um die Zentralfrequenz. Gerade zur Impulskompression stellt dieses Schema die einfachste Parametrisierung einer Phasenfunktion dar. Lineare Phasen entsprechen hier einem einfachen zeitlichen Versatz des Impulses. Quadratische Phasen kontrollieren den Chirp, d. h. die lineare Änderung der aktuellen Frequenz über die Impulsdauer.

mit dem MEMS-Modulator die Amplitude des elektrischen Feldes zu kontrollieren. Entsprechend von Gleichung 2.5 ist die Beugungseffizienz eine sinc-Funktion der Amplitude des angelegten Beugungs-Phasenmusters. Abbildung 2.13(a) zeigt eine Auftragung der normierten Beugungseffizienz gegenüber der Gitteramplitude in Vielfachen von  $2\pi$ . An die gemessenen Daten wurde eine sinc-Funktion entsprechend Gleichung 2.5 angepasst. Der rekonstruierte Wert für den erreichten Phasenhub bei einem Sollwert von  $2\pi$  entspricht 6,8, was einer Abweichung von 8% des Sollwerts entspricht. Die Präzision der Phasenformung bei der beugungsbasierten Formung ist lediglich von der korrekten Kalibration der Wellenlängenverteilung auf dem Impulsformer abhängig. Der Phasenhub geht, wie aus Gleichung 2.5 ersichtlich, nur in die Beugungseffizienz ein.



**Abbildung 2.13.:** Amplitudenmodulation durch Kontrolle der Gitteramplitude bei beugungsbasierter Impulsformung. (a) Die gebeugte Amplitude des elektrischen Feldes zeigt eine sinc-Abhängigkeit von der Auslenkung des Phasengitters auf dem Modulator. Die angepasste Funktion folgt Gleichung 2.5. (b) Scan einer quadratischen Fensterfunktion über den MEMS-Modulator. Diese Art der Amplitudenkontrolle ist wichtig für die in Abschnitt 3.3 beschriebene Aufnahme von Sonogrammen.

Als Anwendungsbeispiel für Amplitudenformung zeigt Abbildung 2.13 das gemessene Impulsspektrum beim Scan einer rechteckigen Fensterfunktion über den MEMS-Modulator. Diese Amplitudenformung bildet die Grundlage für die in Abschnitt 3.3 beschriebene Impulscharakterisierung durch Sonogramme. Hier wird ein spektraler, dispersionsloser Filter benötigt, der sich durch diese Modulation sehr gut erzeugen lässt. Weitere Beispiele für komplexere Amplitudenformungen finden sich bei der Erzeugung von Doppelimpulsen, wie sie zum Test der Impulsformer-unterstützten Kreuzkorrelationsmethode in Abschnitt 3.2 verwendet werden.

Der in diesem Kapitel vorgestellte SLM-Aufbau erlaubt die direkte Formung von Femtosekunden-UV-Impulsen. Durch die beugungsbasierte Methode können sowohl Phase als auch Amplitude kontrolliert werden. Unerwünschte Amplituden-Phasenkopplungen, die der Modulator im „konventionellen“ Betrieb gezeigt hat, werden hier unterdrückt. Zusammenfassend erlaubt der Modulator aktuell die Phasen- und Amplitudenformung von sub-30-fs-Impulsen bei einer Wiederholrate von 333 Hz auf einem 1-kHz-Laserverstärker.

Um die hier erzeugten Impulse präzise charakterisieren zu können, werden im nächsten Kapitel Methoden zur UV-Impulscharakterisierung untersucht. Hierbei wird insbesondere auch die Möglichkeit des 2D-Modulators zur räumlichen Kontrolle der geformten Impulse genutzt.

---

### 3. Impulsformer-unterstützte UV-Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden Methoden zur Charakterisierung von Femtosekunden-Impulsen im UV-Bereich vorgestellt, die im Rahmen der Arbeit entwickelt wurden. Ein Schwerpunkt liegt hierbei auf einer einfachen Integration in einen Aufbau zur Erzeugung von geformten Femtosekunden-Impulsen. Gerade für UV-Impulse im spektroskopisch wichtigen Bereich von einigen nJ ist die Verfügbarkeit von Charakterisierungsmethoden aktuell sehr eingeschränkt, weswegen die hier entwickelten Methoden insbesondere diese Impulse adressieren. Ein Ziel ist dabei die Entwicklung einer vollständigen Charakterisierung dieser Impulse ohne die Nutzung einer externen Referenz. Zunächst sollen kurz die grundlegenden Herausforderungen und Lösungen für die Charakterisierung von Femtosekunden-Impulsen vorgestellt werden.

Für die Charakterisierung ultrakurzer Impulse gilt, dass keine elektronischen Systeme, wie z. B. Photodioden, eine ausreichende Zeitauflösung zur direkten Vermessung der Impulsformen besitzen.<sup>1</sup> Die Vermessung ultrakurzer Impulse muss also auf optischem Weg geschehen.

Es existiert mittlerweile eine große Anzahl verschiedenster Charakterisierungsmethoden zur Vermessung ultrakurzer Impulse.<sup>[38,93–95]</sup> Da es sich bei diesen Methoden selbst um umfangreiche optische „Experimente“ handelt, ist es wichtig, den experimentellen Aufwand der Methode an die Fragestellung anzupassen. Das Methodenspektrum reicht hier von einem einfachen nichtlinearen Detektor als qualitatives Maß für die Impulskompression bis hin zur räumlich aufgelösten Messung des vollständigen elektrischen Feldes.<sup>[49,96]</sup> Als Rückkopplung, z. B. für einen evolutionären Algorithmus, kann die erstgenannte Methode als schnelle und einfache Informationsquelle eine optimale Wahl darstellen. Die Analyse komplex geformter Impulse verlangt hingegen nach einer vollständigen Charakterisierung zumindest der spektralen Phase.

Die im Folgenden vorgestellten Impulscharakterisierungsmethoden sind optimiert zur Vermessung von Femtosekunden-Impulsen im UV-Bereich (300-350 nm). Gerade für den nahen UV-Spektralbereich existieren nur wenige Verfahren mit den folgenden hier geforderten Eigenschaften: Es soll die Vermessung von ultrakurzen Impulsen bei niedriger Energie (deutlich unter 100 nJ) und ohne Verwendung eines externen Referenzimpulses möglich sein.

Methoden, die ohne Referenzimpulse auskommen (z. B. Autokorrelatoren) bieten deutliche Vorteile bei Einstellen von Komponenten, deren Justage die Signallaufzeiten verändern

---

<sup>1</sup> Einzig sogenannte Streifen-Kameras („Streak Cameras“) können als elektronische Detektoren eine Zeitauflösung im Bereich von 200 fs (kommerzielles System Hamamatsu C6138) erreichen.

(z. B. Kompressoren), da keine kontinuierliche Anpassung des zeitlichen Überlapps mit der Referenz erfolgen muss. Da fast alle optischen Charakterisierungsmethoden auf einer nichtlinearen Wechselwirkung beruhen, ergibt sich eine weitere Vereinfachungsmöglichkeit durch Integration der nichtlinearen Wechselwirkung in dem Detektor. Nichtlineare Detektoren sind Detektoren, welche bei der verwendeten Wellenlänge nur durch einen Zweiphotonenübergang angeregt werden können. Dieser Detektortyp erlaubt besonders einfache Impulsmessungen, da Nichtlinearität und Detektor in einem Bauelement integriert sind und keine Phasenanpassung hergestellt werden muss. Die Verwendung eines solchen Detektors, im Folgenden auch Zweiphotonendetektor (TPA-Detektor) genannt, ist gerade für Routine-Impulsvermessungen sehr interessant. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher versucht, verschiedene UV-Impulscharakterisierungen auf einem solchen Detektor aufzubauen.

Was sind die Grundlagen einer vollständigen Impulscharakterisierung eines Femtosekunden-Impulses? Das gesamte Feld optischer Impulscharakterisierungsmethoden baut prinzipiell auf der Kombination weniger, simpler Bauelemente auf. Walsmley et al. diskutieren in einem Übersichtsartikel grundlegend deren verschiedene Anordnungsmöglichkeiten, aus denen sich die Methoden der Femtosekundencharakterisierung ableiten.<sup>[95]</sup> Die beiden gängigsten Methoden werden durch die Akronyme FROG und SPIDER bezeichnet. Hierbei steht das Akronym FROG für „Frequency Resolved Optical Gating“, was in der einfachsten Realisierungsmöglichkeit einer spektral aufgelösten Intensitäts-Autokorrelation entspricht.<sup>[97]</sup> Das elektrische Feld des Impulses kann hier aus dem gemessenen 2D-Datensatz in einem iterativen Verfahren rekonstruiert werden. Die Grundlagen dieser Rekonstruktion sind eng verwandt mit der in Abschnitt 3.3 diskutierten Methode.

Das Akronym SPIDER steht für „Spectral Phase Interferometry for Direct Electric field Reconstruction“.<sup>[98]</sup> Diese Methode erzeugt durch nichtlineare Mischung zwei spektral leicht verschobene Repliken des zu vermessenden Impulses und bringt diese zur spektralen Interferenz. Im Gegensatz zum FROG rekonstruiert SPIDER die spektrale Phase in einem nicht-iterativen Prozess. Ein wichtiges gemeinsames Merkmal der beiden hier vorgestellten Methoden ist, dass das Signal der nichtlinearen Wechselwirkung spektral aufgelöst detektiert werden muss.<sup>2</sup> Soll eine vollständige Charakterisierung von UV-Impulsen mit einem nichtlinearen Detektor erreicht werden, wird ein Verfahren benötigt, welches ohne spektrale Information des nichtlinearen Signals auskommt.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Impulscharakterisierungsmethoden werden in den nun folgenden Abschnitten diskutiert. Dabei sind sie nach steigendem Informationsgehalt aufgelistet. In Abschnitt 3.1 wird ein UV-Autokorrelator vorgestellt, der gleichzeitig Grundlage aller weiteren hier vorgestellten UV-Charakterisierungsmethoden ist. Ausgehend von dieser wird mittels Unterstützung durch den MEMS-Impulsformer eine selbstreferenzierende Kreuzkorrelationsmessung in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Basierend darauf konnte eine Messmethode zur vollständigen Bestimmung der spektralen Phase entwickelt werden, die abschließend in Abschnitt 3.3 diskutiert wird.

---

<sup>2</sup> Eine Ausnahme bilden zeitaufgelöste SPIDER-Varianten, bei denen anstelle spektraler Interferometrie ein zeitliches Interferogramm erzeugt wird<sup>[99, 100]</sup> Der Nachteil dieser Methode liegt jedoch im dort notwendigen Abtasten einer Wellenform mit interferometrisch genauer Schrittweite.

## 3.1. UV-Autokorrelationen

Die einfachste Methode zur Vermessung der zeitlichen Struktur eines Femtosekunden-Impulses ist eine nichtlineare Autokorrelationsmessung (AC). Hier erfolgt die zeitliche Abtastung eines Impulses mit dessen Kopie, vermittelt durch eine nichtlineare optische Wechselwirkung. Unter Annahme einer Hüllkurvenfunktion können AC-Messungen zur Bestimmung der Impulslänge herangezogen werden.<sup>3</sup> Die Herausforderung bei einer Autokorrelationsmessung im UV-Bereich liegt in der Wahl einer geeigneten nichtlinearen Wechselwirkung, da diese die Empfindlichkeit und die Bandbreite der Autokorrelationsmessung bestimmt.

### 3.1.1. Nichtlineare Wechselwirkung eines UV-Autokorrelators

Bei der Wahl einer geeigneten nichtlinearen Wechselwirkung stellt sich zunächst die Frage, welche Charakterisierungsmethoden im UV-Bereich gängig sind. Häufig werden im UV Methoden eingesetzt, die auf einem externen Referenzimpuls beruhen. Wenn Referenz und unbekannter Impuls unterschiedliche Wellenlängen besitzen, kann als nichtlineare Wechselwirkung z. B. Differenzfrequenzmischung eingesetzt werden, was zu Signalen im sichtbaren Spektralbereich führt.<sup>[101–103]</sup> Summenfrequenzmischung (SFG), die im Sichtbaren und Nahinfraroten am häufigsten verwendete Wechselwirkung, ist im UV kaum verwendbar. Der Grund hierfür sind fehlende Materialien zur Phasenanpassung und die Erzeugung von SFG-Signalen im Vakuum-UV.

Selbstreferenzierende Messungen im UV bedienen sich daher häufig Wechselwirkungen dritter Ordnung wie „Selbstbeugung“ (Self Diffraction, SD), „transienter Gitter“ (Transient Grating, TG) oder „Polarisations-Fenstern“ (Polarisation Gating, PG).<sup>[24,97,104]</sup> Bei diesen Methoden entsteht das Signal bei derselben Wellenlänge wie der Eingangsimpuls. Ein Nachteil ist hierbei jedoch die geringe Empfindlichkeit, die nur die Vermessung von Impulsen  $> 1 \mu\text{J}$  erlaubt.<sup>[97]</sup> Für die hier verwendeten UV-Impulse im Bereich einiger 10 nJ ist dies nicht ausreichend. Einzig mit TG-Aufbauten kann die geforderte Empfindlichkeit erreicht werden.<sup>[97]</sup> Dies wird jedoch durch einen deutlich komplexeren Dreistrahl Aufbau erkauft.

Als Kombination aus Detektor und nichtlinearer Wechselwirkung werden im VIS/NIR-Bereich häufig Zweiphotonen-Übergänge (TPA) in Photodioden mit großer Bandlücke eingesetzt.<sup>[105–108]</sup> Diese Art der Detektion kann sogar zur Charakterisierung von sub-10-fs-Impulsen genutzt werden.<sup>[107]</sup> Die Anwendung eines TPA-Detektors im UV ist besonders interessant: Die hohe Empfindlichkeit einer nichtlinearen Wechselwirkung zweiter Ordnung im UV-Bereich wird hierbei durch die Vermeidung von kritischer Phasenanpassung und Vakuum-UV-Erzeugung erst nutzbar. Soll also dieses Konzept auf UV-Impulse ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) übertragen werden, so wird ein Material mit einer Bandlücke von  $> 4,1 \text{ eV}$  benötigt, damit keine lineare Absorption mehr erfolgen kann. Detektoren, die

---

<sup>3</sup> Aus den Funktionen der Hüllkurven (Gaußfunktion oder das Quadrat eines hyperbolischen Sekans) kann ein Entfaltungsfaktor berechnet werden, der das Verhältnis aus Autokorrelations- und Impulshalbwertsbreite angibt. Der hyperbolische Sekans ist eine Impulsform, welche sich häufig durch die Charakteristik der passiven Modenkopplung in einem Femtosekunden-Oszillator ergibt.

diese Anforderungen erfüllen, werden im Allgemeinen als „Solar-Blind“ bezeichnet, da sie keine Empfindlichkeit mehr für das durch die Atmosphäre gelangende Sonnenspektrum aufweisen. Meist handelt es sich bei diesen Detektoren um Systeme, die den externen photoelektrischen Effekt nutzen, d. h. Photomultiplier, Photoröhren oder Bildverstärker. Gerade Photomultiplier bilden einen besonders vielversprechenden Ansatz, da die hohe rauscharme interne Verstärkung (Verstärkungsfaktoren von  $10^6$ - $10^7$ ) eine größtmögliche Empfindlichkeit erwarten lässt.

Zweiphotonenabsorption (TPA) in Photomultiplierrohren (PMT) wurde bereits erfolgreich für hochempfindliche AC-Messungen mit Pikosekunden-Impulsen im NIR-Bereich eingesetzt.<sup>[109]</sup> Die gezeigten Autokorrelationen von 1,5-ps-Impulsen konnten mit Impulsenergien von 0,2 fJ unter Verwendung von Einzelphotonenzählern gemessen werden.<sup>4</sup> Weiterhin wird dort betont, dass der PMT eine reine Zweiphotonenantwort über einen Bereich von fünf Größenordnungen abdeckt, was AC-Messungen mit hohem Dynamikumfang zulässt. Im UV konnte zunächst die Vermessung von Impulsen im Bereich einiger 10 ps gezeigt werden, bis in den Bereich von 213 nm.<sup>[110]</sup>

Eine erste Demonstration mit Femtosekunden-Impulsen an der Grenze des UV-Bereichs wurde von Ihara et al. gezeigt.<sup>[111]</sup> Hier wurden 396-nm-Impulse mit Impulsdauern von 110 fs vermessen. Diese AC-Messung benötigte dabei jedoch Impulsenergien, welche das Doppelte der Zerstörschwelle des verwendeten Detektors erreichten (bis zu 20  $\mu$ J). Derartig hohe Impulsenergien machen die Empfindlichkeitsvorteile der hier diskutierten Methode gegenüber nichtlinearen Wechselwirkungen dritter Ordnung allerdings zunichte. Im Fall der zuletzt genannten Messungen ergibt sich eine mögliche Erklärung für die extrem hohen Impulsenergien: Die im PMT von Ihara et al. verwendete Caesium-Tellurid-Photokathode weist laut Datenblatt noch eine messbare lineare Quantenausbeute im Bereich der Anregungswellenlänge auf. Vor allem bei geringen Laserintensitäten überwiegt die lineare Antwort des PMT dem TPA-Signal mit quadratischer Intensitätsabhängigkeit. Um empfindliche AC-Messungen im UV durchführen zu können, ist also die Wahl eines geeigneten Photokathodenmaterials bzw. Photomultipliers entscheidend.

Um festzustellen, ob die Kathode eines Photomultipliers zur Zweiphotonendetektion geeignet ist, ist der Bandlückenabstand des Materials der wichtigste Parameter.<sup>[112]</sup> Wenn die Bandlücke der Kathode, auch unter Berücksichtigung eventueller Defekte, größer ist als die Energie eines Photons des Laserimpulses, so kann kein linearer Beitrag zum Signal stattfinden. Die im Datenblatt des PMT angegebene spektrale Empfindlichkeitskurve scheint hier zunächst als Informationsgrundlage geeignet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Daten die spektrale Effizienz der Photoelektronenemission widerspiegeln, welche nicht nur von der Bandlücke abhängig ist. Um Elektronen aus dem Material zu entfernen, muss zusätzlich die Austrittsarbeit des Photoelektrons aus dem Leitungsband der Photokathode ins Vakuum überwunden werden. Wird die zur Ionisation notwendige Energie zu einem ausreichend großen Anteil durch diesen Beitrag bestimmt, kann eine Zweiphotonen-Anregung resonant über das Leitungsband ablaufen.<sup>[112]</sup> Da das Elektron dort einen stabilen elektronischen Zustand erreicht, ist die Antwortfunktion eines solchen

---

<sup>4</sup> Impulsquelle war ein modengekoppelter 1545-nm-Faserlaser mit einer Repetitionsrate von 10 GHz. Die Autokorrelationsmessung erfolgte bei einer Dauerstrichleistung von 2,3  $\mu$ W.

Zweiphotonenprozesses nicht mehr instantan. Die Autokorrelationsfunktion kann sich dadurch je nach Lebensdauer der angeregten Elektronen im Leitungsband deutlich verbreitern. Dies kann z. B. bei der Messung einer transformlimitierten interferometrischen Autokorrelation zur Ausbildung eines exponentiell abfallenden Podests mit Zeitkonstanten von einigen 100 fs führen.<sup>[112]</sup>

Da Photokathoden in PMTs in Schichtdicken von wenigen  $\mu\text{m}$  z. B. durch Gasphasenabscheidung aufgebracht werden, hat der Herstellungsprozess des verwendeten Detektors deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Kathodenmaterials. Selbst bei gleichem Material können durch unterschiedliche Struktur der Schicht verschiedene Defektzustände innerhalb der Bandlücke des Volumenmaterials entstehen. Diese ermöglichen wiederum einen resonanten Zweiphotonenprozess mit den bereits diskutierten negativen Auswirkungen auf die Zeitauflösung des Detektors. Bei einem ersten Versuchen zu Autokorrelationen im UV mit PMTs (CsI-Photokathoden) erreichte nur einer von drei untersuchten Photomultipliern in allen getesteten Wellenlängenbereichen das gewünschte Zweiphotonenverhalten.<sup>[110]</sup> Ein ähnlicher Versuch mit einer Photoröhre, ebenfalls mit CsI-Photokathode, könnte ein weiteres Beispiel für diese Problematik sein: Dort wurde beim Versuch einer Autokorrelationsmessung bei 350 nm die Impulslänge eines Femtosekunden-Impulses um 40% überschätzt.<sup>[113]</sup><sup>5</sup>

In einer älteren Arbeit aus dem Jahr 1969 wird der hier diskutierte Streuungseffekt bei gleichem Kathodenmaterial noch einmal an „Solar Blind“ Photomultipliern mit Cäsium-Tellurid-Photokathode deutlich.<sup>[114]</sup> Dort wurden sieben PMT-Röhren der gleichen Baureihe verglichen und es wurde gezeigt, dass gerade für die relative Empfindlichkeit zwischen sichtbarer Region und UV-Bereich Streuungen von fast zwei Größenordnungen auftauchen können.

Im Vergleich zu anderen „Solar-Blind“ Photokathodenmaterialien wie z. B. Cäsium-Tellurid ist Cäsium-Iodid trotz der gerade diskutierten, bauartbedingten Herausforderungen ein aussichtsreicher Kandidat als TPA-Photokathode. Ein Grund hierfür ist die von Tremsin et al. bis ins Sichtbare untersuchte Quantenausbeute von CsI.<sup>[115]</sup> Diese Messungen zeigen für CsI bei einer Wellenlänge von 330 nm eine um fast zehn Größenordnungen geringere Quantenausbeute der Photoelektronenemission als in der linearen Absorptionsregion des PMT unterhalb von 200 nm.<sup>6</sup> Wird eine CsI-Photokathode bei der Produktion des PMT mit ausreichender Qualität abgeschieden, so zeigt dieses Unterdrückungsverhältnis, dass eine reine Zweiphotonenmessung bei 330 nm mit diesem Material durchführbar sein sollte.

### 3.1.2. Realisierung und Test des UV-Autokorrelators

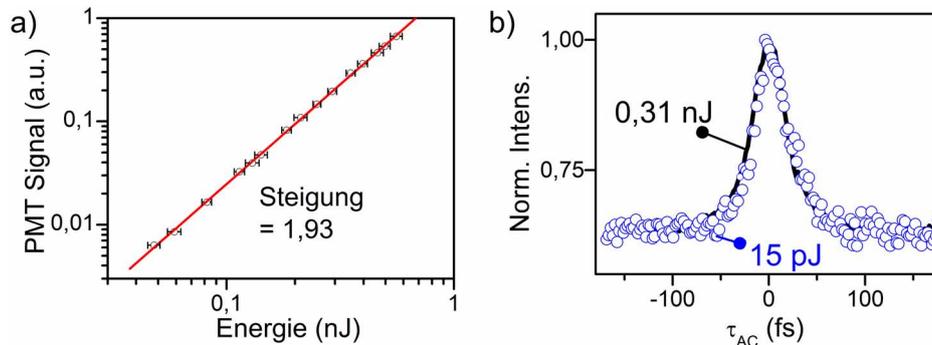
Der für diese Arbeit ausgewählte Photomultiplier (Electron Tubes 9423B) basiert auf einer CsI-Photokathode. Um Autokorrelationsmessungen für die in Kapitel 2 beschriebenen Impulse durchführen zu können, werden an den TPA-Detektor folgende Anforderungen gestellt: 1. Eine ausreichende Empfindlichkeit zur Vermessung von Impulsen mit Energi-

---

<sup>5</sup> Ein Hinweis darauf ergibt sich durch den vom Autor beobachteten starken „Einphotonen“-Hintergrund.

<sup>6</sup> Die Daten von Tremsi zeigen auch noch Messungen an KBr als Kathodenmaterial, das ebenfalls vielversprechend wirkt. Eine Photoröhre mit KBr als Kathodenmaterial ist kommerziell verfügbar (Hamamatsu R1132) und könnte für noch kürzere Wellenlängen interessant sein.

en von  $<1$  nJ. 2. Der Detektor sollte die spektrale Region von 300-350 nm (4,1-3,5 eV) abdecken. 3. Es darf keine Verbreiterung der Impulsdauer durch resonante Zweiphotonenübergänge auftreten.

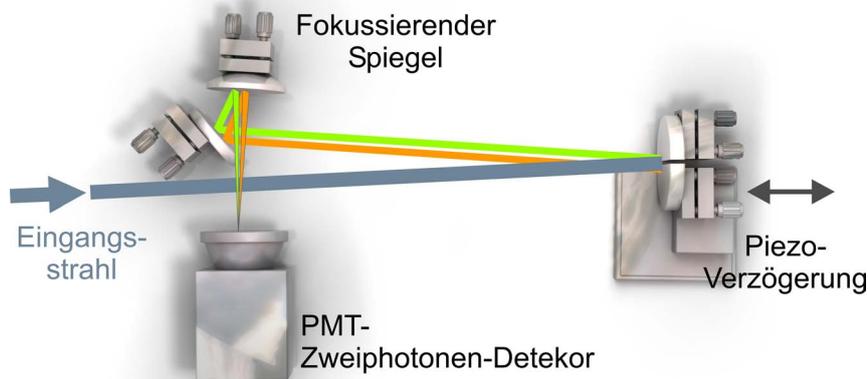


**Abbildung 3.1.:** (a) Abhängigkeit des Zweiphotonensignals des PMT von der Impulsenergie in doppelt logarithmischer Auftragung. Eine Steigung von zwei zeigt in dieser Auftragung einen reinen Zweiphotonenübergang an. (b) Hochempfindliche Autokorrelationsmessungen eines 25-fs-Impulses durch Zweiphotonenabsorption im Photomultiplier. Die Autokorrelationen für hohe (0,31 nJ) und niedrige Energien (15 pJ) zeigen dabei sehr gute Übereinstimmung.

Zum Test der Zweiphotonenantwort des CsI-PMT wird die Energieabhängigkeit des Ausgangssignals im Bereich typischer Messungen von 500 bis 50 pJ untersucht. Die Messung ist in Abbildung 3.1(b) in doppelt logarithmischer Auftragung wiedergegeben. Ein reiner, nichtresonanter Zweiphotonenübergang würde in dieser Darstellung einer Steigung von 2 entsprechen. Die ermittelte Steigung von 1,93 weicht von diesem Idealwert leider etwas ab, jedoch erreicht die Anpassung im mittleren Energiebereich zwischen 150 und 300 pJ eine Steigung von 1,98. Insbesondere im typischen Betriebsbereich zeigt der Detektor also in guter Näherung das gewünschte Zweiphotonenverhalten. Um auf Basis dieses Detektors einen Autokorrelator zu implementieren, ist ferner ein Korrelatoraufbau notwendig.

Der verwendete Korrelatoraufbau folgt üblichen Kriterien, die auch für den sichtbaren Spektralbereich gelten, weswegen hier nur eine kurze Diskussion des Aufbaus erfolgt. Prinzipiell wird auf eine Anordnung zur Intensitätsautokorrelation<sup>7</sup> zurückgegriffen, die eine besonders einfache und dennoch dispersionsfreie Realisierung ermöglicht. Zur Erzeugung der beiden Impulskopien kommt hier ein in zwei Hälften geteilter Spiegel zum Einsatz, wobei eine Spiegelhälfte auf einer positionsgeregelten Piezoschiene montiert ist. Dieses Prinzip zur räumlichen Strahlteilung wurde bereits mehrfach erfolgreich zur Charakterisierung ultrakurzer Impulse eingesetzt.<sup>[24, 116–118]</sup> Der grundsätzliche Vorteil dieser

<sup>7</sup> Es lassen sich zwei Formen nichtlinearer Autokorrelationen unterscheiden: Intensitäts- und interferometrische Autokorrelationen. Beim letztgenannten Typ durchlaufen beide Impulse den nichtlinearen Kristall in kollinear Geometrie, sodass ein Signal mit zeitlicher Interferenz entsteht. Diese Art von Messung ist aufgrund ihrer inhärenten Kalibration, durch Abzählen der Interferenzstreifen, ideal geeignet zur Vermessung ultrakurzer transformlimitierter Impulse. Da im vorliegenden Fall neben komplex geformten Impulsen vor allem Impulse im Bereich von 20-30 fs um 330 nm charakterisiert werden sollen, würde eine Abtastung mit interferometrischer Schrittweite eine ausgesprochen große Anzahl an Datenpunkten erfordern und wäre demnach wenig zeitökonomisch.



**Abbildung 3.2.:** Skizze des verwendeten Autokorrelatoraufbaus. Durch den geteilten Spiegel erfolgt eine räumliche Strahlteilung in zwei Repliken des Originalimpulses. Durch Verfahren einer Spiegelhälfte mittels einer Piezoschiene wird die AC-Verzögerung eingestellt. Über einen Umlenkspiegel und einen sphärischen Spiegel erfolgt die Abbildung auf die Photokathode des Photomultipliers.

Anordnung gegenüber einem Setup mittels Strahlteilern liegt darin, dass kein dispersives Material durchlaufen werden muss. Weiterhin sind extrem breitbandige Spiegelschichten meist leichter erhältlich als ähnlich breite Strahlteiler. Der Aufbau des hier verwendeten Autokorrelators ist in Abbildung 3.2 skizziert.

Die Kombination aus dem gerade beschriebenen Korrelatoraufbau mit dem vorher diskutierten CsI-PMT erlaubt die empfindliche Messung von UV-Autokorrelationen. Um dies zu demonstrieren, zeigt Abbildung 3.1(b) den Vergleich zwischen einer Autokorrelationsmessung mit einer Impulsenergie von 0,31 nJ und einer Messung bei 15 pJ mit ausgezeichneter Übereinstimmung. Die gezeigte Empfindlichkeit der Messung liegt dabei um fast drei Größenordnungen über der von Transient-Grating-Messungen und fast fünf Größenordnungen über der von Selbstbeugung.<sup>[97]</sup> Der Autokorrelator ist somit empfindlich genug, um die im aktuellen Aufbau erzeugten geformten Impulse zu vermessen, auch wenn diese bei niedriger Impulsenergie deutlich vom Transformlimit abweichen.

Der CsI-PMT kann über den aktuellen von der UV-Quelle abgedeckten Bereich von ca. 300-350 nm Autokorrelationen vermessen. Unterhalb von 300 nm ist jedoch eine deutliche Zunahme des Einphotonenhintergrundes zu beobachten. Dies erfordert eine zunehmend

größere Impulsenergie zur Vermessung von Autokorrelationen im Bereich von  $< 300$  nm.<sup>8</sup>

Um zu zeigen, dass keine deutliche Verbreiterung der gemessenen AC-Messung durch den Detektor vorliegt, können die durch die AC bestimmten Zeit-Bandbreitenprodukte mit Daten eines entsprechend analog aufgebauten Impulserzeugungs-Aufbaus in der Literatur verglichen werden.<sup>[33]</sup> Dort wurden zur Impulslängenbestimmung Differenz-Frequenz-Kreuzkorrelationsmessungen verwendet. Die Impulsdauervermessung im hier vorgestellten Aufbau erreicht bei 330 nm ein Zeit-Bandbreitenprodukt von 0,52 (Impulslänge: 25,5 fs / Bandbreite: 7,4 nm). Ein gaußförmiger Impuls erreicht im Transformlimit ein Produkt von 0,44. Der vergleichbare Aufbau zur UV-Impulserzeugung erreicht in einer unabhängigen Kreuzkorrelationsmessung ein Zeit-Bandbreitenprodukt von 0,53.<sup>9</sup> Dieser Vergleich deutet an, dass keine signifikante Verbreiterung der Impulsdauer durch den Autokorrelator im Bereich von 25-fs-Impulsen beobachtet wird.<sup>10</sup> Für Impulsdauern oberhalb von 25 fs ist der vorgestellte Detektor demnach in der Lage, unverbreiterte Autokorrelationen zu vermessen. Bei der Verwendung des PMT als TPA-Dektetor muss weiter die Dispersion durch das 3 mm dicke MgF<sub>2</sub> Fenster der Röhre berücksichtigt werden. Dies geschieht in den spektroskopischen Experimenten durch Einsetzen eines entsprechenden Substrates in den Strahlengang zum Experiment.

Der hier gezeigte Autokorrelator kann unter typischen Betriebsbedingungen<sup>11</sup> mit einer Rate von ca. 1 Hz Autokorrelationen aufnehmen. Damit ist diese Charakterisierungsmethode ein nützliches Werkzeug bei der täglichen Justage der UV-Erzeugung, des Kompressors oder des Impulsformer-Aufbaus. Neben diesen „online“ AC-Messungen zur Unterstützung der Justage ist auch die Charakterisierung komplexerer Impulsformen möglich. Als ein Beispiel seien an dieser Stelle die Erzeugung von Multiimpulsen durch den MEMS-Modulator

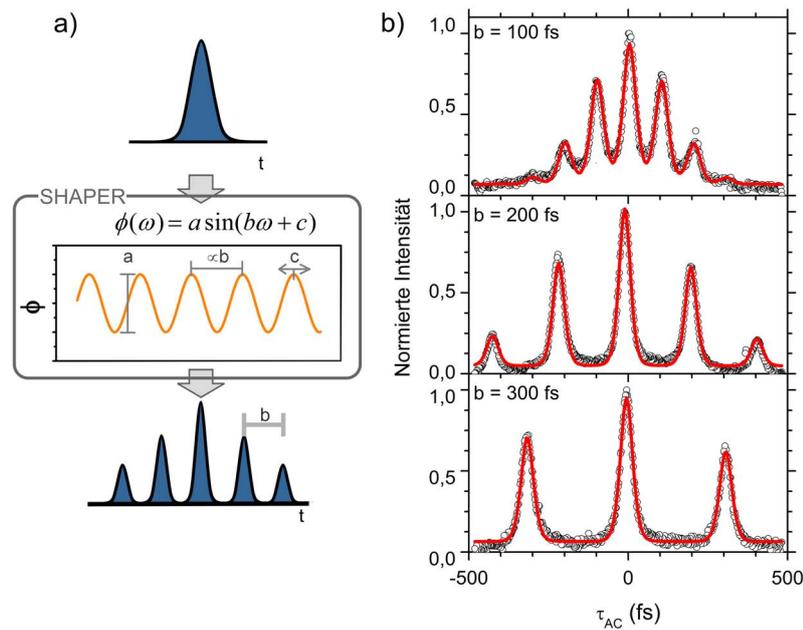
---

<sup>8</sup> Hierbei ist zu beachten, dass der Stromgrenzwert der Photokathode nicht überschritten wird. Dieser ist im Datenblatt mit 10 nA angegeben, was sich allerdings auf die Ausleuchtung der gesamten Fläche bezieht. Im Fall einer Zweiphotonenabsorption erzeugen nur sehr geringe Bruchteile der Fläche alle Photoelektronen, der lokale Strom ist hier daher kurzzeitig sehr hoch. Allerdings ist gleichzeitig auch das Einschalt-Tastverhältnis bei einem 1-kHz-Femtosekunden-Verstärkersystem gering, was zumindest die thermische Belastung reduziert. Da die ideale Beschleunigungsspannung für Messungen im Bereich von 1,5-1,6 kV liegt, ist die im Sekundärelektronenvervielfacher erreichbare Verstärkung im ungünstigsten Fall nur ein Faktor von 1000. Durch Verwendung eines kalibrierten Stromverstärkers (Stanford Research SRS 570) konnte das Signal durch optische Abschwächung so justiert werden, dass ein maximales Anodensignal von 0,1  $\mu$ A nie überschritten wurde. Dies führt bei einer Verstärkung von 1000 zu einem maximalen Kathodenstrom von 0,1 nA, was nach bisheriger Erfahrung als ausreichende Sicherheitsreserve gewertet werden kann. Es kann jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden, dass auch unter den vorliegenden Belichtungsbedingungen lokale Schäden an der Photokathode auftreten. Beim Einstellen des Autokorrelators nach mehreren Jahren Betriebszeit kann bisher jedoch kein diskontinuierliches räumliches Verhalten der Kathode festgestellt werden, was auf ein intaktes Material schließen lässt. Ein weiteres Erhöhen des Signalpegels zum Erzielen von Autokorrelationen unterhalb von 300 nm ist mit dem aktuellen Detektor aus diesen Gründen nicht zu empfehlen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass durch Selektion oder Herstellung eines geeigneten Detektors (vgl. Ausblick) eine Messung von sub-300-nm-Impulsen mit einer CsI-Photokathode möglich ist.

<sup>9</sup> 28-fs-Impuls mit 319 nm Zentralwellenlänge.<sup>[33]</sup>

<sup>10</sup> Hierdurch kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass bei einer Vermessung deutlich kürzerer Impulse eine Verbreiterung auftritt. Dort sollte dies entsprechend geprüft werden.

<sup>11</sup> 1 kHz Laser-Repetitionsrate / Energie am Autokorrelator  $> 100$  pJ / Keine extrem hohen Zeit-Bandbreitenprodukte z. B. durch komplexes Shaping.



**Abbildung 3.3.:** Erzeugung und Charakterisierung von Multiimpulsen. (a) Das Anlegen einer sinusförmigen Phase (keine Amplitudenmodulation) auf den Impulsformer führt zu einem Impulszug in der Zeit. (b) Autokorrelationen von Impulszügen mit  $b = 100/200/300$  fs Subimpuls-Abstand.

herausgegriffen, wie sie in Abbildung 3.3 dargestellt werden.

Multiimpulse sind Impulsformen mit typischen Anwendungen in der kohärenten Kontrolle (vgl. Kapitel 5), da hiermit z. B. das Filtern von Moden und die Kontrolle von Wellenpaketbewegung möglich ist.<sup>[119,120]</sup> Die Erzeugung von derartigen Impulszügen kann durch Anlegen einer sinusförmigen spektralen Phase (vgl. Abb. 3.3(a)) erreicht werden. Die Parameter der Sinusfunktion<sup>12</sup> erlauben es, die Eigenschaften der Subimpulse zu kontrollieren. Wie Abbildung 3.3(b) nahelegt, ist durch Autokorrelationen eine schnelle Messung des Subimpulsabstands möglich. Abbildung 3.3(b) gibt drei Autokorrelationen mit verschiedenen Subimpulsabständen wieder.<sup>13</sup>

Korrekte Autokorrelationsmessungen zeigen immer einen zum Nullpunkt symmetrischen Verlauf, da die Rolle beider Impulskopien austauschbar ist. Die Signatur eines Multiimpulses in den hier gezeigten Messdaten zeigt eine akzeptable Symmetrie zwischen positiven und negativen Verzögerungen. Treten in einer derartigen Messungen signifikante Abweichungen auf, so ist dies ein Signal für eine Abweichung von der korrekten AC-Aufnahme. Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss der Raum-Zeit-Kopplung auf die

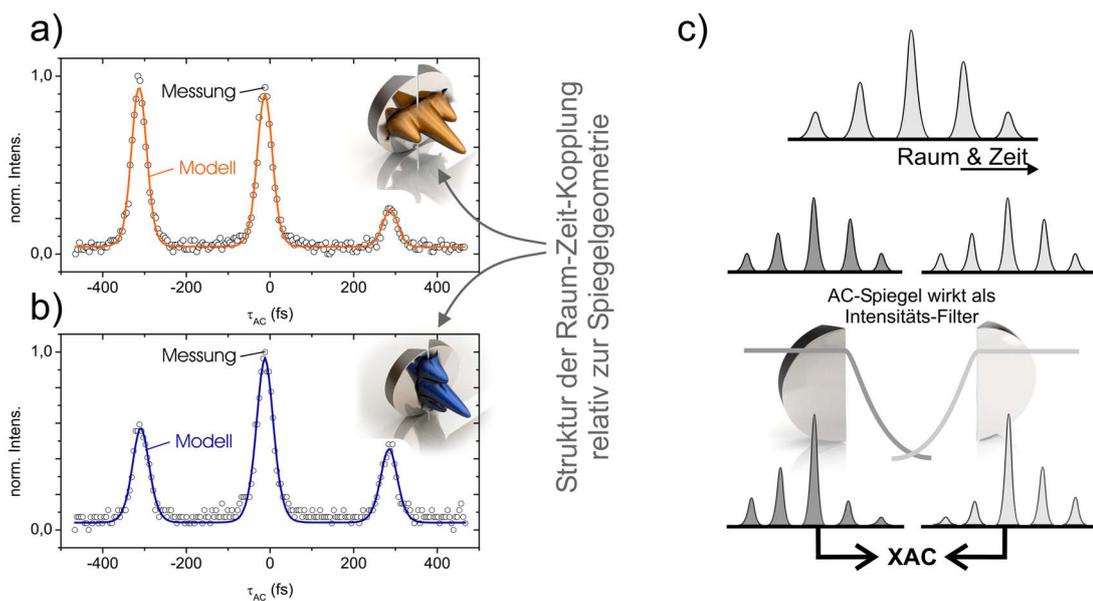
<sup>12</sup>Die relative Amplitude der Subimpulse wird durch die Amplitude der Sinusschwingung (Parameter  $a$ ) kontrolliert. Der Subimpulsabstand ergibt sich durch die Frequenz (Parameter  $b$ ) und die relative Phase durch die Phase der Sinusschwingung (Parameter  $c$ ).

<sup>13</sup>Die mit dem PMT-Detektor gemessenen Autokorrelationen sind nicht hintergrundfrei. Wenn Autokorrelationen gezeigt sind, deren Wert Null erreicht, so wurde der Hintergrund als Basislinie abgezogen.

Symmetrie von Autokorrelationsmessungen als ein hier relevantes Beispiel derartiger Abweichungen untersucht.

### 3.1.3. Einfluss von Raum-Zeit-Kopplung auf räumlich-strahlteilende Autokorrelatoren

Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, ist die Formung von Femtosekunden-Impulsen mit einem Modulator mit einer räumlichen Modulation des Impulses (Raum-Zeit-Kopplung) verknüpft. Die Auswirkung dieses Effekts reduziert sich im Fokusbereich eines nichtlinearen optischen Experiments in den meisten Umständen auf kaum messbare Effekte. Im Fall des aktuellen AC-Aufbaus erfolgt die räumliche Strahlteilung jedoch im kollimierten Strahl nach dem Impulsformerausgang. Legt man eine lineare Raum-Zeit-Kopplung, wie sie in Gleichung 2.3 beschrieben wird, bei einem Multiimpuls zugrunde, so verschieben sich die Intensitätsmaxima der Subimpulse auf dem geteilten Spiegel. Die in Abbildung 3.4(a) und (b) eingefügten Graphen illustrieren diesen Vorgang. Um den Effekt deutlich herauszustellen, wurde der Impulsformer für die folgenden Messungen mit einem 600-g/mm-Gitter betrieben. Dieses führt zu einer ungefähren Verdopplung der Raum-Zeit-Kopplungskonstante des Aufbaus auf 1,5 mm/ps gegenüber den sonstigen Messungen.



**Abbildung 3.4.:** Der Einfluss von Raum-Zeit-Kopplung auf Autokorrelationsmessungen mit räumlicher Strahlteilung. (a) Autokorrelationsmessung mit einem D-Spiegel-Autokorrelator, wobei die Ausrichtung der Raum-Zeit-Kopplung senkrecht zur Teilungsachse des Spiegels ist. (b) Rotation des Strahlprofils und damit der Richtung der Raum-Zeit-Kopplung behebt das Problem. (c) Modellierung des Effekts: Die räumliche Strahlteilung durch den D-Spiegel wird durch Raum-Zeit-Kopplung zu einem Intensitätsfilter, der unterschiedlich auf beide Kopien wirkt. Die Autokorrelation wird zur Kreuzkorrelation verschiedener Impulse.

Abbildung 3.4(a) zeigt die gemessene Autokorrelation eines durch den MEMS-Modulator erzeugten Multiimpulses. Wie in der kleinen Illustration in 3.4(a) dargestellt, ist die Achse der Raum-Zeit-Kopplung hier senkrecht zur Teilungsebene des Spiegels orientiert. Dies führt dazu, dass beide Spiegelhälften unterschiedliche Intensitätsverteilungen der Subimpulse abhängig von der Raum-Zeit-Kopplung sehen. Bildlich gesprochen können einzelne Subimpulse bei großer Raum-Zeit-Kopplung von den Spiegelhälften „herunter fallen“. Eigentlich wird so eine Kreuzkorrelation zwischen Impulsen mit einem zeitabhängigen Intensitätsfilter aufgenommen (vgl. Abb. 3.4(c)). Durch die Simulation einer solchen Kreuzkorrelation ist die in Abb. 3.4(a) angepasste Kurve berechnet worden.<sup>14</sup>

Dreht man mittels eines reflektiven Periskops die Strahlgeometrie um 90 °, so liegt die Achse der Raum-Zeit-Kopplung in der Teilungsebene des Spiegels (vgl. Illustration in Abb. 3.4(b)). Die so aufgenommene Autokorrelation ist so fast vollständig symmetrisch. Durch Drehen des Strahlprofils und damit der Ebene, in der die Raum-Zeit-Kopplung stattfindet, kann das beobachtete Artefakt also behoben werden.

Bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Daten treten Effekte durch Raum-Zeit-Kopplung deutlich zutage, obwohl im vorherigen Kapitel festgestellt wurde, dass die Einflüsse dieses Effektes auf spektroskopische Experimente eher gering sind. Der Grund hierfür ist primär, dass die Strahlteilung hier im kollimierten Strahl geschieht, wo die lineare Verschiebung durch die Kopplung vollständig wirkt. Ein weiterer Grund ist der besonders große Raum-Zeit-Kopplungsfaktor des hier eingesetzten Impulsformeraufbaus (1,5 mm/ps). Relativ zu einem Strahldurchmesser von ca. 2-3 mm führt dies zu einer signifikanten Verschiebung von Subimpulsen. Für Anwendung der Impulsformung in spektroskopischen Experimenten von Abschn. 5.1 kam nur das 1200-g/mm-Gitter mit dementsprechend reduzierter Kopplungskonstante von 0,75 mm/ps zum Einsatz.

Die in den beiden nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Impulsformer-unterstützten Charakterisierungsverfahren erreichen automatisch eine korrekte Geometrie (vgl. 3.4(b)). Der Grund hierfür ist, dass die dort notwendige geometrische Strahlteilung durch den Impulsformer immer senkrecht zur Raum-Zeit-Kopplung ausgerichtet ist (vgl. Abbildung 3.5). Die beschriebene Drehung der Strahlgeometrie mit einem Periskop ist dort daher immer notwendig, um die Richtung der Strahlteilung an die Geometrie des Spiegels anzupassen. Die Unterdrückung des beschriebenen Raum-Zeit-Kopplungseffektes geschieht demnach automatisch.

#### **3.1.4. UV-Autokorrelator - Zusammenfassung und Ausblick**

Besonders im Vergleich zu Methoden dritter Ordnung zeigt die hier vorgestellte Zweiphotonendetektion in einem Photomultiplier eine extrem hohe Empfindlichkeit. Für Anwendungen und Quellen mit geringen Impulsenergien, wie sie z. B. in der zeitaufgelösten

---

<sup>14</sup>Das angepasste Modell beschreibt eine Spiegelhälfte durch einen räumlichen Filter, welcher über die Spiegelfläche konstant ist und dann gaußförmig abfällt (vgl. Abb. 3.4(c)). Diese Beschreibung entspricht einer Faltung der stufenförmigen Reflexionsfunktion (reflektive Fläche / keine reflektive Fläche) des geteilten Spiegels mit dem gaußförmigen Strahlprofil. Die so erhaltene Filterfunktion wird unter Annahme rein linearer Raum-Zeit-Kopplung auf das zeitliche Intensitätsprofil des Strahls angewendet. Ein evolutionärer Algorithmus wird zur Anpassung des Modells an die gemessene Autokorrelationsfunktion verwendet.

Spektroskopie flüssiger Proben eingesetzt werden (wenige nJ), ist dies ein entscheidender Vorteil. Gerade die Routinejustage von derartigen Experimenten ist mit dieser Methode deutlich effizienter als auf Basis von Kreuzkorrelationsmessungen, da kein Nachführen der zeitlichen Verzögerung zur Referenz erfolgen muss.

Der hier verwendete TPA-Detektor deckt den experimentell mit der vorliegenden UV-Erzeugung erreichbaren Spektralbereich gut ab. Um andere Regionen zu vermessen, müsste ein neuer Detektor ausgewählt werden. Hierbei zeigen die Erfahrungen aus der Literatur, dass es nicht ausreicht, ein geeignetes Kathodenmaterial auf Basis der Bandstruktur des Volumenhalbleiters zu selektieren. Vielmehr verlangt der Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Materialeigenschaften eine experimentelle Selektion eines geeigneten Detektors. Die Herausforderung liegt hier darin, dass die relevanten Eigenschaften von PMTs für Zweiphotonenprozesse seitens der Hersteller nicht spezifiziert werden. Da für Impulse im Bereich von 300 pJ nur geringe Anforderungen an die interne Verstärkung des PMT gestellt werden, dürfte die Verwendung eines aus Elektronenvervielfacher und Vakuumgehäuse selbst aufgebauten Photomultipliers die flexible Suche nach einer geeigneten Kathode deutlich erleichtern.<sup>15</sup> Ein weiterer Vorteil wäre hier die prinzipiell mögliche Verwendung dünner Eintrittsfenster zur Charakterisierung ultrakurzer Impulse.

Eine Alternative zu Photomultipliern könnte sich auch im UV-Bereich durch die Verwendung von nichtlinearen Halbleiterdetektoren ergeben. Ein besonders interessantes Detektormaterial wäre dort Aluminiumnitrid (AlN). Dieses Material besitzt mit 6,1 eV eine sehr große direkte Bandlücke und ist kompatibel zur Herstellung von optischen Halbleiter-Detektoren. Die lineare Empfindlichkeit von AlN-Detektoren setzt erst unterhalb von 210 nm ein.<sup>[122, 123]</sup> Auch die Entwicklung einer bei 210 nm abstrahlenden LED zeigt das Potenzial von AlN für Optoelektronik im tiefen UV-Bereich (DUV).<sup>[124]</sup> Diese Entwicklungen lassen Halbleiter-AlN-Detektoren oder -Emitter als vielversprechende Kandidaten für eine potenzielle „Zwei-Photonen-Diode“ mit breiter Anwendung im UV-Bereich erscheinen. Gegenüber dem hier eingesetzten Photomultiplier hätten AlN-Halbleiterdioden Vorteile durch weniger Glasdispersion im Strahlengang und einer wesentlich einfacheren Handhabung (keine Hochspannung, deutlich kleiner und günstiger).

Zusammenfassend bietet die Autokorrelation von UV-Impulsen vor allem bei der Routinejustage von Aufbauten deutliche Vorteile vor üblichen referenzbasierten Ansätzen. Durch den hier verwendeten Photomultiplier werden dabei sehr hohe Empfindlichkeiten im Bereich von Impulsen mit pJ-Energie erreicht. Gerade bei der Charakterisierung komplexer Impulsfunktionen ist es jedoch häufig notwendig, ein vollständigeres Bild des Impulses zu erzielen. Basierend auf dem hier vorgestellten Autokorrelator werden im Folgenden zwei Methoden vorgestellt, die genau diese Aufgabe erfüllen.

## 3.2. Impulsformer-unterstützte Kreuzkorrelationen

Eine deutliche Einschränkung von AC-Messungen, vor allem für komplex geformte Impulse, ist, dass dort nicht die reale, zeitabhängige Intensität eines Impulses gemessen wird,

---

<sup>15</sup> Entsprechende PMTs können z. B. aus einer reflektiv betriebenen Photokathode und einem kommerziellen Mikrokanalplatten-Sekundärelektronenvervielfacher realisiert werden.<sup>[121]</sup>

sondern deren Faltung mit sich selbst. Soll das Vorzeichen einer Phase dritter Ordnung bestimmt werden, oder ist die genaue zeitliche Struktur eines komplex geformten Impulses wichtig für die Interpretation eines Kontrollexperiments, so stoßen Autokorrelationsmessungen an ihre Grenzen. Kreuzkorrelationen (XAC), bei denen ein unbekannter Impuls mit einer möglichst transformlimitierten Referenz abgetastet wird, erfüllen diese Aufgaben, ohne die Komplexität einer vollständigen Impulscharakterisierung mit sich zu bringen. Im Folgenden wird nun eine Impulsformer-unterstützte Impulscharakterisierungsmethode vorgestellt, die eine einfache Messung von Kreuzkorrelationen im UV ermöglicht.<sup>16</sup>

Die Verwendung von Referenzimpulsen in Charakterisierungsmethoden erlaubt es z. B. durch lineare spektrale Interferometrie, schwache Impulse mit sehr hoher Empfindlichkeit zu vermessen,<sup>[126]</sup> sogar für den Fall komplexer polarisationsgeformter Impulse.<sup>[127]</sup> Ferner ist auch die Charakterisierung von komplexen Impulsformen mit niedriger Intensität, wie sie bei geformten Superkontinua aus photonischen Kristallfasern auftreten, mit Kreuzkorrelationen möglich.<sup>[128]</sup> Der Einsatz einer externen Referenz ist jedoch häufig mit deutlichen Herausforderungen verbunden. Um einen Referenzimpuls für eine Kreuzkorrelation zu erhalten, muss dieser ausreichend kurz sein, um die nötige Zeitauflösung zu bieten. Weiter müssen beide Impulse am Ort der Charakterisierung zeitlich überlappt werden.

An dieser Stelle soll eine einfach einzusetzende XAC-Methode vorgestellt werden, welche in der Lage ist, die mit dem MEMS-Modulator erzeugten Impulse zu vermessen. Da mit dem CsI-PMT ein empfindlicher nichtlinearer Detektor für UV-Impulse zur Verfügung steht, ist ein Teil der Impulsformer-Eingangsleistung als Referenz ausreichend. Bei einem entsprechenden Kreuzkorrelator auf Basis konventioneller Optik bliebe jedoch das Problem des zeitlichen Überlapps bestehen. Hier soll nun eine Kreuzkorrelationsmethode vorgestellt werden, bei der mittels des 2D-Phasenmodulators eine „interne“ Referenz mit dem geformten Impuls mitgeführt werden kann, welche die Messung deutlich vereinfacht.

Das Prinzip der Impulsformer-unterstützten Kreuzkorrelation mit interner Referenz ist in Abbildung 3.5 illustriert. Der hier eingesetzte beugungsbasierte Impulsformungsansatz (vgl. Absch. 2.4.1) beugt den geformten Strahl durch ein sägezahnförmiges Phasengitter. Dies entspricht einem Gitter, dessen maximale Beugungseffizienz je nach Ausrichtung der Sägezahnfunktion in die erste oder minus erste Ordnung gelenkt wird.<sup>17</sup> Wählt man für Referenz und geformten Impuls unterschiedliche Vorzugsrichtungen der Ablenkung, schließen beide einen kleinen Winkel ein.<sup>18</sup> Die hier erzeugten Winkel (ca.  $0,2^\circ$ ) sind so klein, dass auf einer Strecke von 2 m der gemeinsame Transport beider Strahlen pro-

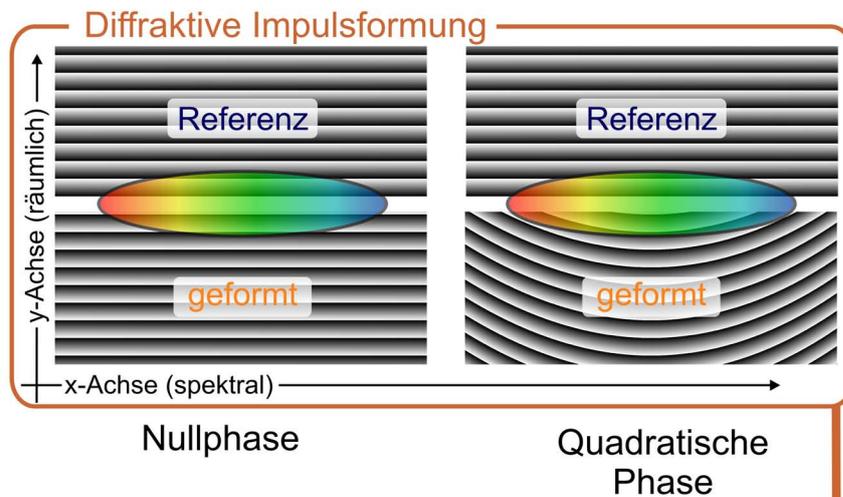
---

<sup>16</sup>Die hier vorgestellte Methode zur Impulsformer-unterstützten Messung von UV-Kreuzkorrelationen (XAC) wurde als Artikel im Journal „Optics Letters“ veröffentlicht.<sup>[125]</sup>

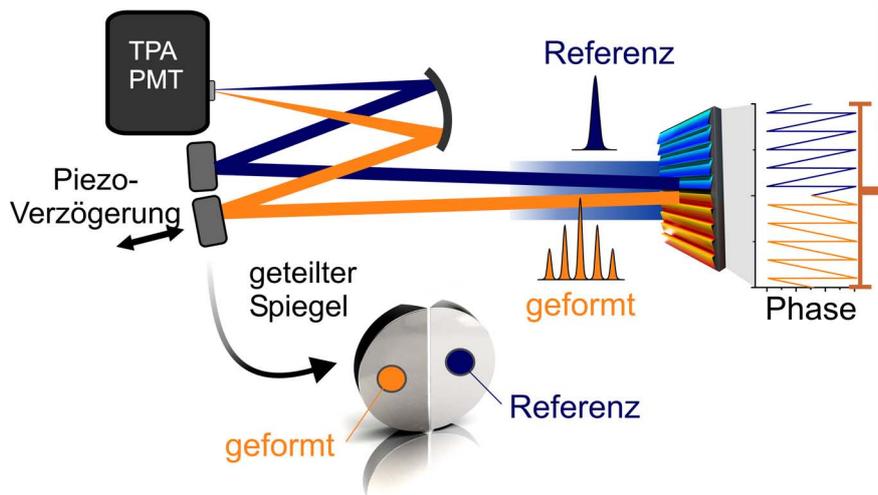
<sup>17</sup>Im Englischen wird ein entsprechendes Gitter als „blazed-Grating“ bezeichnet, eine deutsche Übersetzung ist nicht geläufig.

<sup>18</sup>Dieser Winkel hängt von der gewählten Gitterkonstante ab. Diese ist im Vergleich zu Dispersionsgittern sehr gering und liegt hier im Bereich von 3 Rillen/mm. Beide Strahlen verwenden dabei beugungsbasierte Maskenfunktionen. Es wäre zumindest denkbar, für die Referenz auch eine „klassische“ Maskenfunktion (ohne Beugungsmuster) zu verwenden. Davon ist allerdings abzuraten, um Effekte durch die nullte Beugungsordnung zu vermeiden. Dies hätte, vor allem bei amplitudengeformten Impulsen, zur Folge, dass die Referenz abhängig vom geformten Strahl wird und die Kreuzkorrelationsfunktion damit unbestimmt wird.

a) Phasenfunktion auf 2D-MEMS-Impulsformer



b) Impulsformer-unterstützte Kreuzkorrelation



**Abbildung 3.5.:** Das Prinzip der Impulsformer-unterstützten Kreuzkorrelation. (a) Die verwendeten Maskenfunktionen basieren auf der in Abschnitt 2.4.1 diskutierte beugungsbasierte Impulsformung. Neben Phasen- und Amplitudenkontrolle erlaubt dieses Modulationsprinzip durch Wahl des verwendeten Beugungsgitters auch einen Einfluss auf die Strahlrichtung. Die Gitterstruktur entspricht einem Sägezahnprofil und erlaubt je nach dessen Ausrichtung, einen Strahl nach oben oder unten zu beugen. Somit kann, wie in den beiden Beispielen gezeigt, ein Phasenmuster erzeugt werden, welches einen Winkel zwischen ungeformter Referenz und dem geformten Impuls erzeugt. Dieser Winkel kann, wie in Teil (b) dargestellt, dazu genutzt werden, mit beiden Strahlen unterschiedliche Spiegelhälften des Korrelatoraufbaus zu adressieren und so eine Kreuzkorrelation zwischen beiden Impulsen im nichtlinearen Detektor aufzunehmen.

blemlos durch Ein-Zoll-Optik möglich ist. Da beide Impulse nun automatisch dieselbe optische Strecke durchlaufen, ist der zeitliche Überlapp ebenfalls automatisch garantiert. Der Winkel zwischen beiden Strahlen wird dabei durch Wahl der Gitterkonstante so eingestellt, dass beide jeweils gerade auf eine Hälfte des geteilten Spiegels fallen.<sup>19</sup> Der geteilte Spiegel im Korrelator wird nun so justiert, dass die beiden gebeugten Strahlen im nichtlinearen PMT-Detektor ein maximales Kreuzkorrelationssignal erzeugen. Der verbleibende Messaufbau und die Korrelatorsoftware können unverändert vom Autokorrelator übernommen werden. Mit minimalem Justageaufwand<sup>20</sup> und einem „Software-Update“ des Impulsformers (Die Erzeugung der Referenz durch räumliche Strahlteilung), können anstelle von AC-Messungen Kreuzkorrelationen auf dem gleichen Aufbau gemessen werden.

Eine naheliegende Variante der hier beschriebenen Kreuzkorrelation wäre die direkte Erzeugung der Verzögerung durch eine lineare Phasenfunktion auf dem MEMS-Modulator. Obwohl diese Methode in Charakterisierungsverfahren bereits häufiger erfolgreich angewendet wurde,<sup>[129]</sup> ist sie mit einigen signifikanten Nachteilen behaftet. Sollen z. B. komplexe Impulsformen abgetastet werden, werden entsprechend große Verzögerungen benötigt. Hierbei besteht bei Verzögerung durch eine lineare Phasenfunktion die Gefahr, dass durch Artefakte der Impulsformung Fehler im Referenzimpuls auftauchen, die dann fälschlicherweise der Struktur des zu charakterisierenden Impulses zugeschrieben werden. Zusätzlich können auch Effekte durch Raum-Zeit-Kopplung relevant werden. Eine häufige Aufgabe von Kreuzkorrelationsmessungen ist weiterhin die Überprüfung der Kalibration eines Impulsformers. Wird dieser nun selbst zur Erzeugung der Verzögerung eingesetzt, so erfolgt eine rekursive Charakterisierung der entsprechenden Phasenfunktion: Die Verzögerungsfunktion der Referenz ist potenziell mit demselben Fehler behaftet wie die zu charakterisierende Phasenfunktion selbst. Wird hingegen die Verzögerung durch eine externe Verzögerungsstrecke (hier durch den Piezoaktuator am geteilten Spiegel) erzeugt, treten diese Schwierigkeiten nicht auf. Die Messung erhält auf diesem Weg eine unabhängige Metrologie durch die werkseitige Kalibration der Positionssensoren in der Piezoschiene.

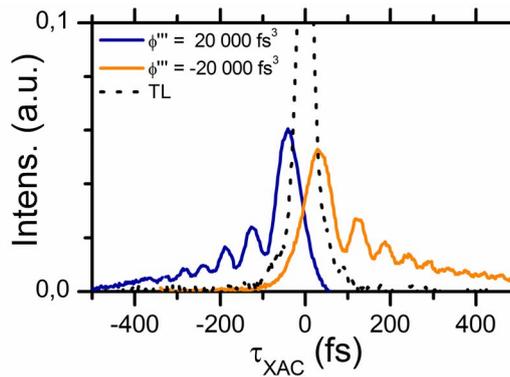
Mögliche Anwendungen des Kreuzkorrelators sollen hier nun anhand von zwei Beispielen illustriert werden. Abbildung 3.6 zeigt die Vermessung von geformten Impulsen mit kubischen Phasenfunktionen. Am Modulator werden hier zwei ausgeprägte positive oder negative Phasenfunktionen dritter Ordnung ( $\phi'' = \pm 20000 \text{ fs}^3$ ) angelegt. Von diesen wird je eine Kreuzkorrelationsmessung aufgenommen. Die Korrelationen zeigen für beide Phasenfunktionen die deutliche Subimpulsstrukturierung, die für kubische Phasen typisch ist. Die XAC-Messung unterscheidet außerdem die Vorzeichen der beiden Phasenfunktionen. Eine Autokorrelationsmessung könnte weder die Subimpulse auflösen noch das Vorzeichen der kubischen Phase bestimmen.

Eine weitere experimentell relevante Impulsform sind Doppelimpulse. So bilden interferometrisch phasenstabile Doppelimpulse die Grundlage für optische 2D-Experimente durch Anregung mit kollinearen Impulssequenzen.<sup>[13, 130, 131]</sup> Die Erzeugung von pha-

---

<sup>19</sup> Aus praktischen Gründen muss der Strahl zwischen Impulsformer und XAC-Aufbau durch ein Periskop gedreht werden, da andernfalls die Richtung der Strahlteilung nicht mit der Ausrichtung des gespaltenen Spiegels kompatibel ist (vgl. Abschn. 3.1.3).

<sup>20</sup> Es muss ein räumlichen Überlapp zwischen den gebeugten Strahlen hergestellt werden.



**Abbildung 3.6.:** Kreuzkorrelationsmessung von kubischen Phasenfunktionen gleicher Größe und umgekehrten Vorzeichens. Die beiden hier gezeigten Messungen könnten mit einem Autokorrelator nicht unterschieden werden. Deutlich ist die Subimpulsstruktur eines Impulses mit Phasenfunktion dritter Ordnung zu erkennen.

senstabilen Doppelimpulsen durch einen Impulsformer hat gegenüber dem Einsatz eines Michelson-Interferometers den Vorteil, dass die geforderte Phasenstabilität in einem Impulsformer automatisch garantiert ist. Gerade bei Anwendungen im UV ist dies relevant, da hier interferometrische Phasenstabilität mit konventioneller Optik meist nur durch aktive Stabilisierung des Aufbaus zu erreichen ist. Zur Darstellung von Doppelimpulsen wird neben der Phase auch Amplitudenformung benötigt, wie in Abbildung 2.2 bereits dargestellt. Abbildung 3.7(b) zeigt noch einmal schematisch die Phasen- und Amplitudenfunktionen, welche zur Darstellung eines Doppelimpulses notwendig sind. Durch beugungsbasierte unabhängige Phasen- und Amplitudenformung können mit dem MEMS-Modulator so Doppelimpulse erzeugt werden.

Die Charakterisierung von Doppelimpulsen ist in den Abbildungen 3.7(a) und (c) gezeigt. Teil (a) zeigt Kreuzkorrelationen eines Scans verschiedener Subimpulsabstände bei einem Doppelimpuls. Die in 3.7 (a) gezeigte Doppelimpulssequenz ist symmetrisch um den zeitlichen Nullpunkt und wird durch die in Abb. 3.7(b) links dargestellte Modulatorfunktion erzeugt. Soll ein Impuls am zeitlichen Nullpunkt verbleiben, um z. B. einen konstanten Abstand dieses Impulses zu einem Abfrageimpuls zu garantieren, so muss die eben verwendete Phasenfunktion mit einer linearen Phase überlagert werden (3.7(b) rechts). Die additive Phase entspricht einer linearen Verschiebung von einem halben Subimpulsabstand und fixiert wie in Abbildungsteil (c) erkennbar einen Impuls am zeitlichen Nullpunkt.<sup>21</sup> Das Beispiel illustriert die vielfältigen Möglichkeiten der Formung durch einen aktiven Modulator, die sich bei linearer Überlagerung von verschiedenen Phasenfunktionen ergeben.

Der Unterschied zwischen beiden Doppelimpulsscans ist nur bei einer Kreuzkorrelation sichtbar, in der Autokorrelation sind sie ununterscheidbar. Ferner zeigt sich in den Kreuzkorrelationen, dass innerhalb des Zeitfensters keine durch Pixellücken im Modulator hervorgerufenen parasitären Repliken auftauchen. Dies wäre durch den geringen Füll-

<sup>21</sup> An der Phasenfunktion hier wird deutlich, dass der letztere Fall eine deutlich höhere Phasenlast auf dem Modulator erzeugt, der ohne Artefakte erreichbare Bereich ist hier also kleiner.

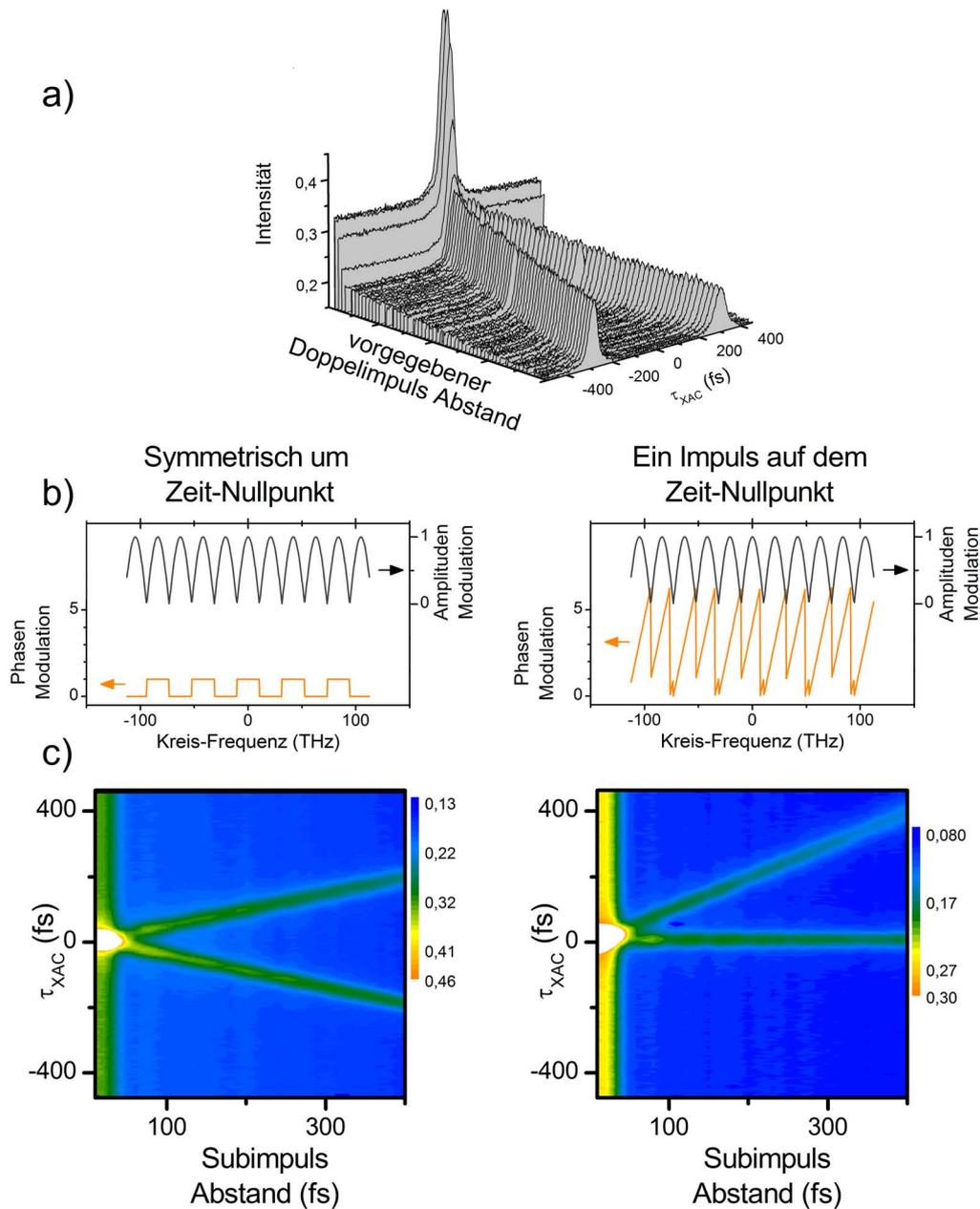
faktor des MEMS-Modulators (80%) zu erwarten, wird aber durch die beugungsbasierte Impulsformung unterdrückt.<sup>[91]</sup>

Die beiden hier gezeigten Beispiele verdeutlichen typische Anwendungsfälle, bei denen eine Diagnostik basierend auf Kreuzkorrelationen wertvolle Informationen liefert, die mit einem Autokorrelator so nicht zugänglich sind. Ein wichtiger Aspekt des hier vorgestellten Aufbaus ist, dass die eingesetzte „Hardware“ vollständig identisch ist mit der für Autokorrelationsmessungen von geformten Impulsen. Einzig das Hinzufügen einer internen Referenz durch die beugungsbasierte Strahlteilung ermöglicht die Messung von Kreuzkorrelationen. Hierfür muss lediglich der räumliche Überlapp im Photomultiplier neu justiert werden, da Referenz und zu vermessender Strahl nun einen kleinen Winkel einschließen, anstatt kollinear zu verlaufen.

Durch Verschieben der Grenze zwischen Referenz und geformtem Strahl auf dem Modulator kann ferner die Empfindlichkeit der Methode optimal justiert werden. So kann, z. B. im Fall eines stark geformten Impulses, ein größerer Bruchteil des Strahlprofils dem geformten Impuls zugewiesen werden, um das Korrelationssignal gegenüber dem Hintergrund zu optimieren. Ferner ist es nach der Messung möglich, das gesamte Strahlprofil wieder dem geformten Impuls zuzuweisen, um keinen Energieverlust hinnehmen zu müssen.

Das hier vorgestellte Konzept aus Impulsformer-basierter Strahlrichtungskontrolle, bzw. Strahlteilung und der Verwendung einer externen Verzögerungsstrecke durch einen geteilten Spiegel, kann auch auf spektroskopische Experimente übertragen werden. So könnten durch diese Methode z. B. in einem Impulsformer-basierten optischen 2D-Experiment<sup>[58]</sup> längere Verzögerungen für die Populationszeit ermöglicht werden, ohne Auflösungsprobleme bei ultrakurzen Impulsen zu erzeugen. Weiter ist die direkte Übertragbarkeit dieses Experiments auf Anwendungen im sichtbaren oder nahinfraroten Spektralbereich möglich. Entsprechende 2D-Impulsformer basierend auf LCOS-Technologie sind hier weit verbreitet (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die Detektion wäre problemlos mit nichtlinearen Diodendetektoren möglich.<sup>[107]</sup> Im Gegensatz zum UV kann hier auch die Verwendung eines Summenfrequenzkristalls wie  $\beta$ -Barium-Borat und eine spektral aufgelöste Detektion des Summensignals eine vollständige Phasenmessung durch Kreuz-FROG ermöglichen.

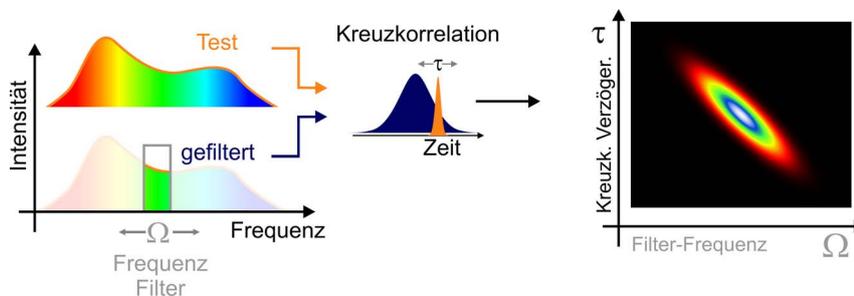
Die hier vorgestellte Impulsformer unterstützte-Kreuzkorrelation ermöglicht eine deutlich detailliertere Charakterisierung von zeitlichen Impulsformen, als dies mit einer reinen AC-Messung möglich ist. Die exakte Charakterisierung von Doppelimpulsen inklusive der linearen Verzögerung oder auch die Bestimmung des Vorzeichens einer Phasenfunktion dritter Ordnung illustrieren den erweiterten Informationsgehalt der Kreuzkorrelation gegenüber der Autokorrelationsmessung. Über eine reine Kreuzkorrelation ist es jedoch nicht möglich, den zeitlichen Verlauf der instantanen Frequenz oder sogar die vollständige spektrale Phase zu vermessen. Dieser nächste Schritt der Impulscharakterisierung wird im folgenden Abschnitt erläutert.



**Abbildung 3.7.:** Kreuzkorrelationen von Doppelimpulsen. (a) XAC-Messungen von Doppelimpulsen, symmetrisch zum Zeit-Nullpunkt. Es wird ein zunehmender Doppelimpuls-Abstand vorgegeben und dieser durch Kreuzkorrelation vermessen. (b) Zwei Phasen/Amplitudenfunktionen zur Darstellung von Doppelimpulsen. Die linke erzeugt ein Impulspaar symmetrisch um den Zeit-Nullpunkt, wohingegen die rechte durch Überlagerung mit einer linearen Phase einen der Subimpulse auf dem Nullpunkt fixiert. (c) Gemessene Kreuzkorrelationen von Doppelimpulsen, welche durch die darüber gezeigte Phasenmodulation erzeugt werden. Beide Messungen spiegeln das erwartete Verhalten aus der Impulsformung wieder.

### 3.3. Impulsformer-unterstützte Sonogramm-Aufnahme

Der folgende Abschnitt stellt eine Methode zur referenzfreien Rekonstruktion der spektralen Phase eines UV-Femtosekunden-Impulses vor. Die hier gezeigte Charakterisierungsmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits in einem Artikel veröffentlicht.<sup>[132]</sup> Da durch direktes Messen des linearen Spektrums die spektrale Amplitude eines Impulses zugänglich ist, ist zur vollständigen Charakterisierung die Messung der spektralen Phase ausreichend. Für Methoden ohne externe Referenz im UV kommen eigentlich nur FROG-Varianten unter Verwendung von nichtlinearen Wechselwirkungen dritter Ordnung infrage. Für diese gelten dieselben Einschränkungen, z. B. in Bezug auf Empfindlichkeit, die bereits bei UV-Autokorrelationen diskutiert wurde. Selbstreferenzierende Varianten von SPIDER lassen sich im UV wegen der benötigten Summenfrequenzbildung<sup>22</sup> praktisch nicht einsetzen.



**Abbildung 3.8.:** Prinzip eines Sonogramms. Beim Sonogramm wird der unbekannte Impuls spektral gefiltert und die zeitliche Entwicklung dieses gefilterten Impulses durch eine Kreuzkorrelation mit einem kurzen Impuls abgetastet. Dieser Impuls ist meist der unbekannte Impuls selbst. Die entsprechende Auftragung von Kreuzkorrelation gegen Frequenz des Filters bildet dann das Sonogramm.

Bei nichtlinearen Detektoren wie der hier vorgestellten TPA-empfindlichen Photomultipliierröhre liegt keine spektrale Information über das nichtlineare Korrelationssignal vor. Damit ist es nicht möglich, eine entsprechende SHG-FROG-Variante anzuwenden. Aus theoretischen Überlegungen geht hervor, dass zur Charakterisierung eines ultrakurzen Impulses mindestens ein zeitvarianter Filter (z. B. Verschluss auf der Zeitskala des Impulses) und ein zeitlich invarianter Filter (z. B. Spektrometer / Spektralfilter) gebraucht werden.<sup>[95]</sup> Im FROG wirkt zunächst die zeitvariante Wechselwirkung z. B. in Form einer Intensitäts-Autokorrelation zweiter Ordnung. Das so erhaltene Signal durchläuft anschließend das Spektrometer als zeitinvarianten Filter. Kehrt man die Reihenfolge der beiden Filter um, sodass der zeitinvariante Spektralfilter zuerst wirkt und anschließend der

<sup>22</sup>Für die im SPIDER notwendige spektrale Scherung der beiden Pulsrepliken muss eine Summen- oder Differenzfrequenzmischung eingesetzt werden. Im Fall selbstreferenzierender Methoden reduziert sich dies auf die Summenfrequenzbildung. SFG-Prozesse im UV sind aber mit den bereits erwähnten Einschränkungen (Phasen Anpassung, Vakuum-UV) behaftet sodass selbstreferenzierende SPIDER Messungen im UV schwierig sind.

zeitvariante Verschluss durchlaufen wird, bezeichnet man die erhaltene Messung als Sonogramm. Bei Sonogrammen handelt es sich demnach um Kreuzkorrelationen eines spektral gefilterten Impulses mit einem zeitlich kurzen Impuls. Im Fall einer sehr schmalbandigen Filterfunktion ist es möglich, einen nichtiterativen Algorithmus zu verwenden, um die spektrale Phase aus dem Sonogramm zu rekonstruieren.<sup>[133]</sup> Diese Herangehensweise führt jedoch zu erheblichen Empfindlichkeitseinschränkungen durch den Filter und limitiert die Methode auf einfache Phasenfunktionen.

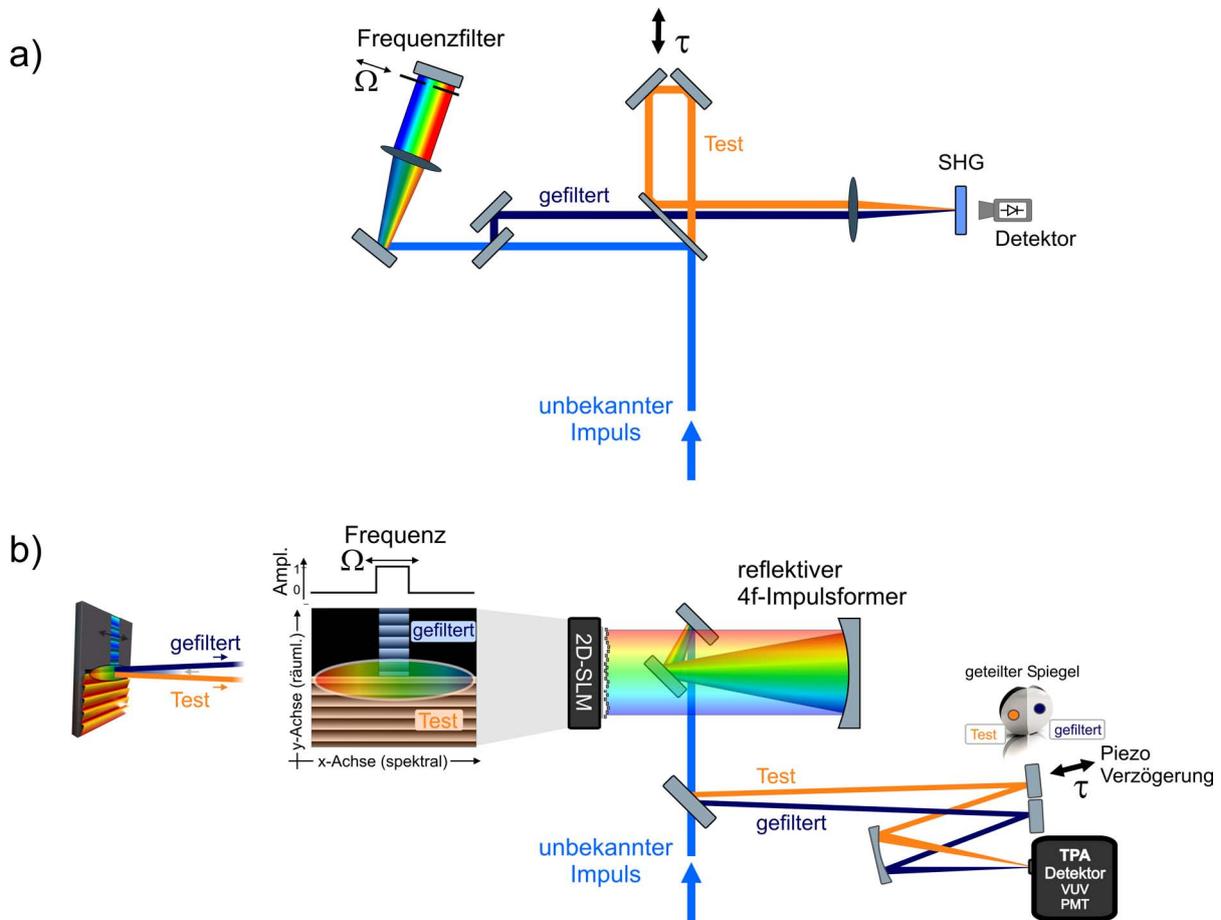
Wong und Walmsley konnten 1997 zeigen, dass auch auf Basis von Sonogrammen mit größeren Filterbandbreiten die experimentelle Rekonstruktion eines ultrakurzen Impulses durch iterative Algorithmen möglich ist.<sup>[134]</sup> Erst diese Methode erlaubt die Rekonstruktion komplexerer Phasenfunktionen und erreicht durch die größere Filterbandbreite eine deutlich höhere Empfindlichkeit. Im Vergleich zur FROG-Methode basierend auf Summenfrequenzerzeugung hat dieser Ansatz keine Uneindeutigkeit bezüglich des Vorzeichens beim linearen Chirp.<sup>[134]23</sup>

Die konventionelle experimentelle Methode zur Aufnahme von Sonogrammen basiert auf einem Autokorrelatoraufbau, bei dem in einem Arm des Systems ein spektraler Filter, eingebaut wird (vgl. Abb. 3.9(a)). Idealerweise sollte der hier verwendete Filter dispersionsfrei sein. Eine statische Dispersionsfunktion des Filters wird additiv mit der realen Phase des Impulses überlagert. Kann der Filter also nicht dispersionsfrei aufgebaut werden, so muss dessen Phase experimentell oder durch Simulation bestimmt werden. Ein durchstimmbarer Filter mit frei wählbarer Bandbreite lässt sich z. B. durch einen reflektiven 4f-Aufbau erreichen, in dessen Fourier-Ebene ein Spalt eingebracht wird<sup>[134]</sup> (vgl. Abb. 3.9(a)). Da der Filter analog zu einem SLM-Aufbau konstruiert ist, stellt dessen Justage die gleichen Ansprüche wie ein entsprechender Impulsformer. Im Vergleich zu einem FROG-Aufbau, bei dem ein Autokorrelator lediglich um ein Spektrometer erweitert wird, wird hier die Zahl der justagepflichtigen Freiheitsgrade somit deutlich erhöht.

Der in Abschnitt 3.2 diskutierte Kreuzkorrelator auf Basis des Impulsformers bietet eine ideale Grundlage, die Aufnahme von Sonogrammen drastisch zu vereinfachen. Nutzt man den Kreuzkorrelatoraufbau wie beschrieben und erzeugt in einem Arm einen spektralen Filter so ist ohne Änderung am Aufbau die Messung eines Sonogramms möglich. Das Prinzip dieser Impulsformer-unterstützten Sonogramm-Aufnahme ist in Abbildung 3.9(b) gezeigt. Wird von Seiten des Experiments ein entsprechender Impulsformer bereits benötigt, ist mit diesem Aufbau die vollständige Vermessung von Femtosekunden-UV-Impulsen auf einfachem Weg möglich. Die hier vorgestellte Methode kommt ohne externe Referenz aus und ist aufgrund der hohen Empfindlichkeit des nichtlinearen Photomultipliers für die

---

<sup>23</sup>In der Näherung eines schmalbandigen Filters zeigt die Kreuzkorrelation die Verzögerungen, mit der die spektralen Komponenten eintreffen. Beim positiv gechirpten Impuls treffen zunächst rote, dann blaue Frequenzen ein, beim negativen Chirp ist dies umgekehrt. Sonogramme besitzen daher keine inhärente Symmetrie, die beiden Fälle lassen sich also im Sonogramm unterscheiden. Da bei der Autokorrelation im SHG-FROG die beiden korrelierten Strahlen identisch sind, ist die Unterscheidung dort nicht möglich, die erhaltene Messung ist immer symmetrisch zum Zeit-Nullpunkt.



**Abbildung 3.9.:** Aufbauten zur Messung von Sonogrammen. (a) Klassischer Aufbau zur Messung eines Sonogramms. Die Grundlage des Aufbaus bildet ein Intensitäts-Autokorrelator, in dessen einen Arm ein Frequenzfilter eingebaut wurde. In der üblichen Realisierung ist dies ein 4f-Aufbau ohne Modulator, sondern mit verstellbarer Apertur in der Fourier-Ebene. (b) Aufbau zur 2D-Impulsformer-unterstützten Aufnahme von Sonogrammen. Die Kreuzkorrelationsmethode vom vorherigen Abschnitt wird hier durch Einfügen eines spektralen Filters zur Sonogrammmessung modifiziert. Dies entspricht einer Erweiterung von XAC-Messungen zur vollständigen Phasenrekonstruktion per Software-Update.

Vermessung schwacher, geformter Impulse im Bereich von wenigen nJ geeignet.<sup>24</sup>

### 3.3.1. Eigenschaften von Sonogrammen und Phasenrekonstruktion

Bei Verfahren zur vollständigen Impulscharakterisierung sind die Algorithmen zur Phasenrekonstruktion aus den gemessenen Daten integraler Bestandteil der Methode. Da im

<sup>24</sup>Bei den im Verlauf des Abschnitts gezeigten Messungen wurden die gemessenen Phasen durch den MEMS-Modulator selbst erzeugt. Hierbei wurden gefilterter Impuls und Testimpuls mit derselben Phasenfunktion belegt.

Gegensatz zu Algorithmen für die Rekonstruktion von FROG-Daten für Sonogramme keine Programmpakete verfügbar sind, ist eine eigene Implementierung der entsprechenden Algorithmen notwendig. Zur Rekonstruktion der spektralen Phase aus Sonogrammen werden hier zwei Algorithmen implementiert, die konzeptionell aufeinander aufbauen. Beide Algorithmen wurden im Rahmen der Arbeit unter der Programmierumgebung LabView implementiert und erfolgreich zur Phasenrekonstruktion eingesetzt. Die Algorithmen werden in Anhang A ausführlich diskutiert. Die Phasenrekonstruktion erfolgt dort durch wechselnde Anwendung verschiedener experimenteller Restriktionen in Form von Projektionen. Diese Klasse von Rekonstruktionsalgorithmen wird allgemein als „Generalized Projection“ (GPA) bezeichnet. Durch Anwendung einer auf Matrix-Operationen aufbauenden Variante eines GPA-Algorithmus konnte eine besonders schnelle und stabile Phasenrekonstruktion implementiert werden. Für die Rekonstruktion von gemessenen Sonogrammen wurde aufgrund des dramatischen Geschwindigkeitsvorteils praktisch ausschließlich dieser Ansatz verwendet. Dieser Algorithmus wird im folgenden mit dem Akronym PCGPA (Principle Components Generalized Projections Algorithm) bezeichnet.

An dieser Stelle erfolgt nun eine kurze Darstellung der mathematischen Form eines Sonogramms und der zur Rekonstruktion notwendigen Näherungen.

### Theoretische Beschreibung eines Sonogramms

Die folgende mathematische Beschreibung von Sonogrammen orientiert sich an der Arbeit von Wong et al.<sup>[134]</sup> Ein Sonogramm  $S(\tau, \Omega)$  entspricht einer Kreuzkorrelation zwischen einem kurzen Testimpuls  $I_{Test}(t)$  und einem unbekanntem, spektral gefilterten Impuls  $I_f(t)$ . Letzterer ergibt sich durch Anwendung der spektralen Filterfunktion  $H(\omega, \Omega)$  mit der Zentralfrequenz des Filters  $\Omega$  auf das elektrische Feld des Testimpulses  $E_{Test}(t)$ :

$$I_f(t) = \left| \int d\omega E_{Test}(\omega) H(\omega, \Omega) \exp(-i\omega t) \right|^2. \quad (3.1)$$

Betrachtet man nun die Intensitäts-Kreuzkorrelation zwischen  $I_{Test}(t)$  und  $I_f(t)$

$$S(\tau, \Omega) = \int dt I_{Test}(t - \tau) I_f(t), \quad (3.2)$$

so erhält man durch Einsetzen von Gl. 3.1 folgende Formulierung für die Entstehung eines Sonogramms:

$$S(\tau, \Omega) = \int dt I_{Test}(t - \tau) \times \left| \int \omega E_{Test}(\omega) H(\omega, \Omega) \exp(-i\omega t) \right|^2. \quad (3.3)$$

Das Sonogramm stellt also eine zeitliche Faltung des gefilterten Impulses mit dem Abtastimpuls dar. Wird nun der Spektralfilter schmalbandig genug gewählt, sodass der gefilterte Impuls deutlich länger wird als der Testimpuls, kann letzterer als Deltaimpuls angenähert werden. Diese Deltafunktion projiziert nur den Ausdruck in den Betragszeichen aus Gleichung 3.3 an Position  $\tau$  heraus:

$$S(\tau, \Omega) \approx \left| \int \omega E_{Test}(\omega) H(\omega, \Omega) \exp(-i\omega\tau) \right|^2. \quad (3.4)$$

Diese Beschreibung der Sonogrammentstehung liegt allen hier vorgestellten Verfahren zur Impulsrekonstruktion zugrunde. Für ein einfaches, intuitives Verständnis der Signalform im Sonogramm kann eine weitere Näherung eingeführt werden (diese ist jedoch nicht Grundlage der hier gezeigten Algorithmen).<sup>[133, 134]</sup> Bei der Wahl einer sehr geringen Filterbandbreite kann dem elektrischen Feld innerhalb der Bandbreite des Filters eine konstante Amplitude zugewiesen werden. Die Amplitude des E-Feldes kann dann vor das Integral in Gl. 3.4 gezogen werden. Ferner kann die Phase des Feldes innerhalb der Filterbandbreite durch einen rein linearen Term  $\phi(\omega) = \phi'\omega t$  beschrieben werden. Diese lineare Phase entspricht nach der Fourier-Transformation lediglich einer Verschiebung der Antwortfunktion des Filters  $h(\tau)$  um die Verzögerung der durch den Filter selektierten spektralen Komponente. Das so vereinfachte Sonogramm kann daher wie folgt formuliert werden:

$$S(\tau, \Omega) \approx |E_{Test}(\Omega)|^2 |h(\tau - \phi'_\Omega)|^2. \quad (3.5)$$

Da das elektrische Feld des Testimpulses hier nur noch im Betragsquadrat vorkommt, steckt im so erhaltenen Sonogramm keine Phaseninformation dieses Impulses außer der Verzögerung einzelner Spektralkomponenten  $\phi(\Omega)'$ . In erster Näherung kann ein Sonogramm also als eine Darstellung der Verzögerungen einzelner Spektralkomponenten des unbekanntes Impulses interpretiert werden. Diese Näherung erlaubt zwar, wie eingangs diskutiert, einen einfachen iterationsfreien Algorithmus, aber verlangt, durch die Annahme von konstanter Amplitude und linearer Phase innerhalb der Filterbandbreite, einen extrem schmalbandigen Spektralfilter.

### 3.3.2. Möglichkeiten und Grenzen der Sonogramm-Methode - Anwendung auf simulierte Datensätze

Der in Anhang A vorgestellte PCGPA-Algorithmus wird hier mittels simulierter Sonogramm-Datensätze im Hinblick auf Rekonstruktionsvermögen und numerische Stabilität getestet. Insbesondere soll die Bandbreite des Filters als einstellbarer Parameter der Sonogramm-Messung untersucht werden. Neben dem Einfluss der Filterbandbreite wird ferner die Rekonstruktion in Anwesenheit von Rauschen und die Charakterisierung verschiedener Impulsformen untersucht.

Den hier dargestellten simulierten Datensätzen wurden zwei Rauschbeiträge (additiv

(Detektion) und multiplikativ (Signal)) hinzugefügt.<sup>25</sup> Die angegebenen Fehler  $\Delta S_{Sono}$  des Sonogramms wurden, analog zum entsprechenden Wert bei Rekonstruktionen von FROG-Messungen, wie folgt berechnet:<sup>[97]</sup>

$$\Delta S_{Sono} = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum |I_{Sono,Sim.}(\tau, \Omega) - I_{Sono,Messung}(\tau, \Omega)|^2}. \quad (3.6)$$

Für die hier betrachteten Datensätze erreicht der PCGPA-Algorithmus eine Geschwindigkeit von maximal 35 Iterationen pro Sekunde für ein Gitter mit  $256 \times 256$  Datenpunkten. Bei einem Raster von  $64 \times 64$  Datenpunkten können momentan bis zu 500 Iterationen pro Sekunde erzielt werden.<sup>26</sup>

Die Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen die Rekonstruktion der Sonogramme eines linear gechirpten Impulses. Diese Datensätze wurden mittels eines simulierten 45-fs-Impulses mit einem linearen Chirp von  $\phi' = 1000 \text{ fs}^2$  generiert. Es werden hier zwei Fälle betrachtet: in Abbildung 3.10 zunächst ein ideales Sonogramm, in Abbildung 3.11 hingegen eine Simulation nahe an einem realen Datensatz.

Beim idealen Sonogramm wird die Kreuzkorrelation mittels eines Deltaimpulses erzeugt, d. h. einer Signalentstehung folgend wie sie von Gleichung 3.4 beschrieben wird. Das so erzeugte Sonogramm ist in Abbildung 3.10(b) gezeigt.<sup>27</sup> Dieser Fall entspricht genau der Näherung, die auch für den Rekonstruktionsalgorithmus gemacht wird (vgl. Gl. 3.4). Hier lässt sich demzufolge die höchste Genauigkeit der Rekonstruktion erwarten. Dies spiegelt sich in der in Abbildung 3.10(a) gezeigten Konvergenzkurve des Rekonstruktionsfehlers wieder: Nach ca. 300 Iterationen des PCGPA-Algorithmus werden mittlere Fehler pro Datenpunkt (vgl. Gl. 3.6) von ca.  $4 \times 10^{-14}$  erreicht.<sup>28</sup> Das vom PCGPA-Algorithmus rekonstruierte Sonogramm (Abb. 3.10(c)) lässt sich vom Originaldatensatz nicht unterscheiden. Spektrale Phase und Amplitude des E-Feldes werden vom Algorithmus exakt zurück geliefert (Abbildung 3.10(d)). Neben dem elektrischen Feld des gesuchten Impulses liefert

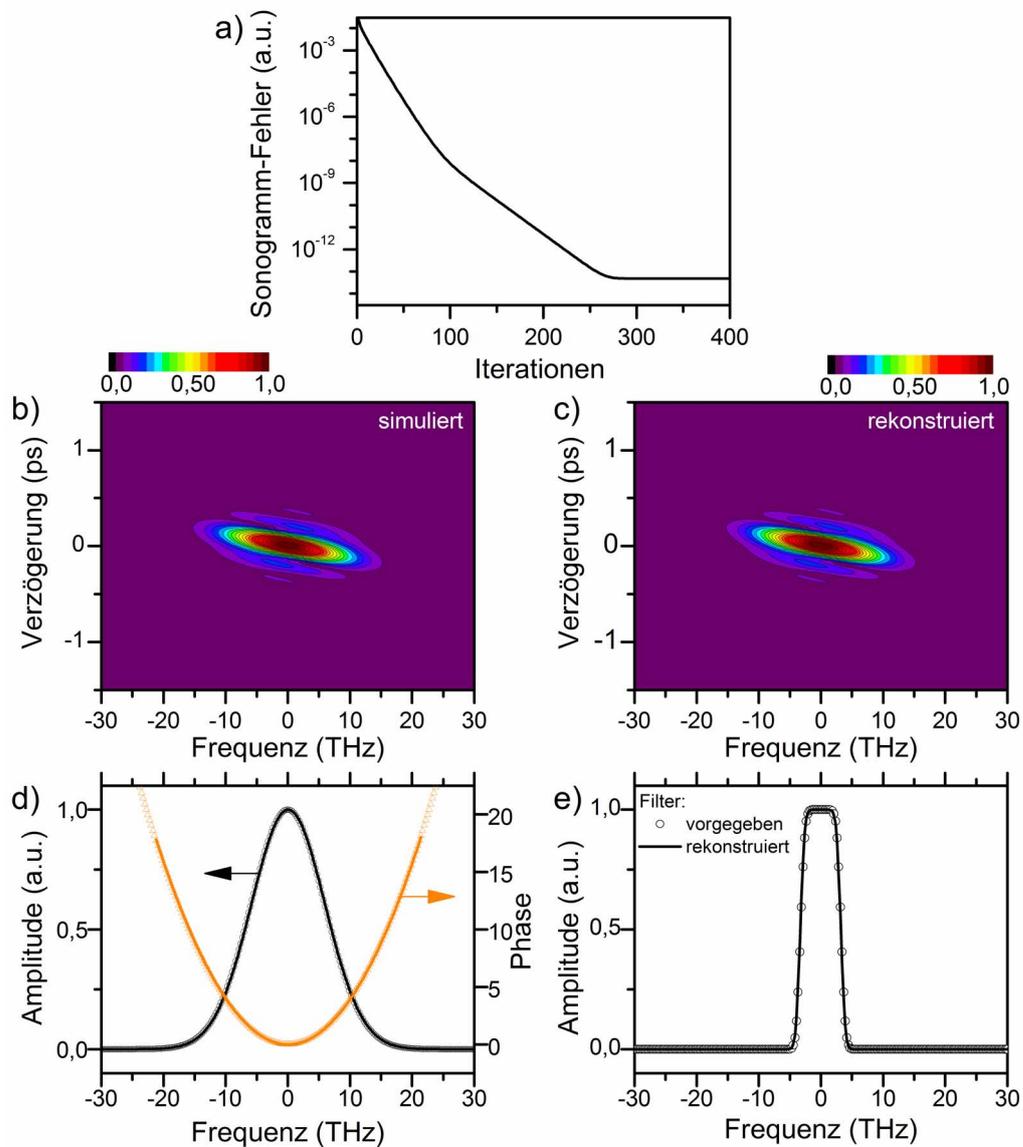
---

<sup>25</sup> Da dem hier betrachteten Rauschen viele Quellen mit komplexer Statistik zugrunde liegen, wird eine mit gaußförmigem Profil im Frequenzraum abfallende Rauschfunktion verwendet. Um diese Frequenzverteilung im 2D-Rauschen zu simulieren, erfolgt eine inverse Fourier-Transformation über eine Rauschfunktion, welche mit einem 2D-Gaußprofil gefiltert wurde. Die mehrfache Verwendung z. B. eines eindimensionalen 1/f-Rauschgenerators zur direkten Erzeugung eines simulierten Rauschens ergibt weniger realistische Resultate, da so nur entlang einer Projektionsrichtung 1/f-Statistik erreicht wird. Entlang der anderen Achse folgt das Rauschen dann einem mehr, wenn auch nicht vollständig, gleich verteilten Leistungsspektrum.

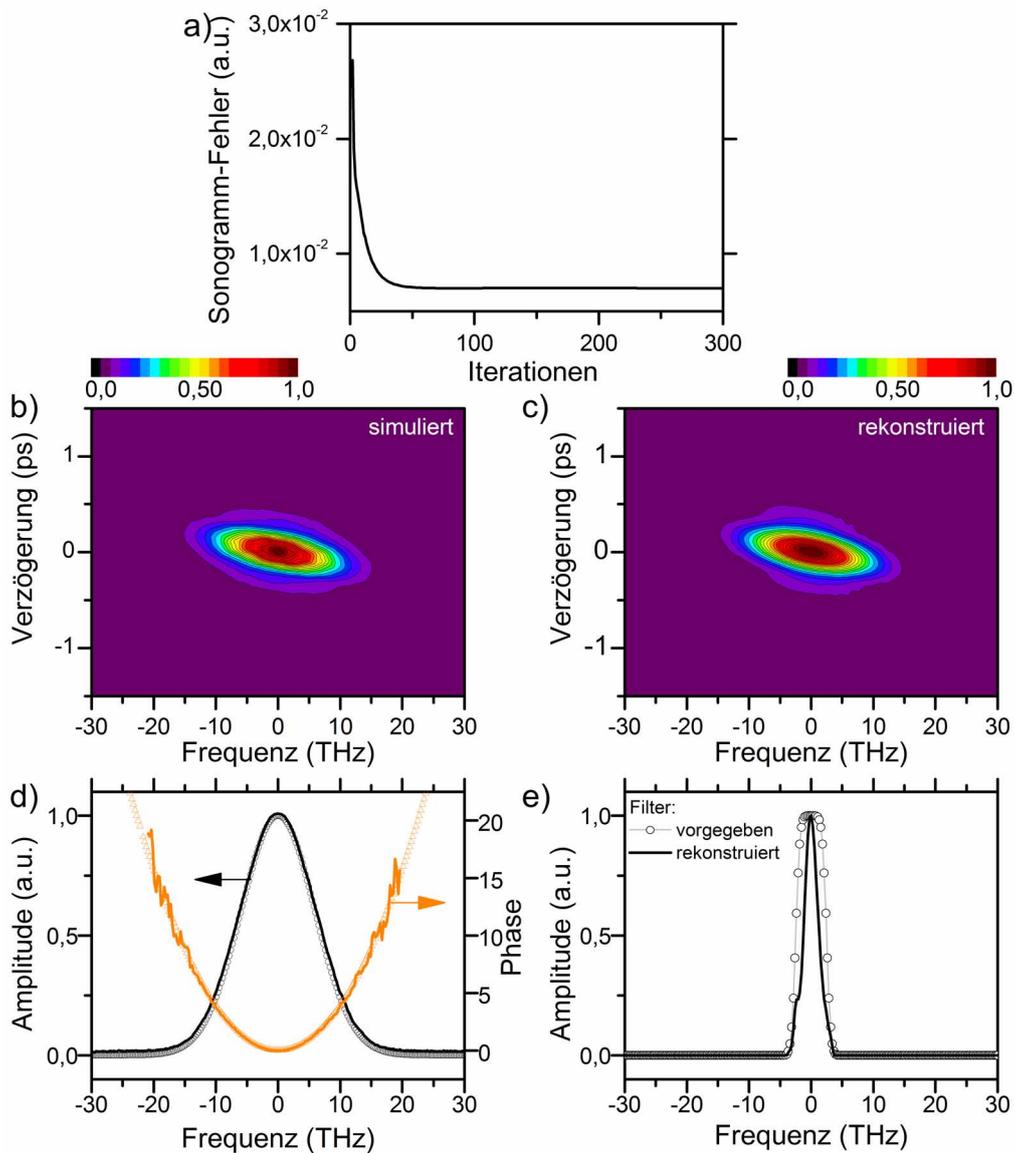
<sup>26</sup> Der aktuelle Code ist noch nicht besonders geschwindigkeitsoptimiert. So ist die Ausführung momentan noch nicht parallelisiert, was auf aktuellen CPUs wie der hier verwendeten Doppelkern-CPU weitere Geschwindigkeitsvorteile liefern sollte. Ansatzpunkte für eine einfache Parallelisierung wären z. B. die voneinander unabhängigen schnellen Fourier-Transformationen (FFT) entlang der  $\tau$ - bzw  $\omega$ -Achse. Entsprechende Konzepte liefern Ansatzpunkte für eine deutliche Geschwindigkeitssteigerung, was z. B. für Echtzeitbeobachtung der Phasen während der Justage von Nutzen sein könnte. Deutliche Geschwindigkeitsvorteile könnten sich auch durch Implementierung des Codes auf Grafikprozessoren (GPUs) ergeben, die für die parallele Bearbeitung von 2D-Datensätzen optimiert sind.

<sup>27</sup> Die hier gezeigten Sonogramme sind als Amplituden des elektrischen Feldes wiedergegeben. In dieser Darstellung lassen sich Abweichungen im Bereich kleiner Werte besser als in einer Intensitätsskala erkennen.

<sup>28</sup> Das Sonogramm ist hierbei normiert auf den Maximalwert



**Abbildung 3.10.:** *Rekonstruktion eines Sonogramms, dessen Abtastimpuls einer Deltafunktion entspricht. (a) Zeigt die Konvergenz des Rekonstruktionsfehlers. Der Fehler verringert sich innerhalb von weniger als 400 Iterationen auf einen Wert von  $1E-14$ . (b) Das simulierte Sonogramm eines linear gec chirpten Impulses und (c) der daraus rekonstruierte Datensatz. (d) Ein Vergleich zwischen Phase und Amplitude des elektrischen Feldes (Punkte: simulierte Eingangswerte, Kurven: Rekonstruktion) in der Frequenzdomäne zeigt, dass das Feld vollständig rekonstruiert wurde. (e) Der Filter wurde ebenfalls korrekt wiedergefunden.*



**Abbildung 3.11.:** Simulation eines Sonogramms mit Rauschen und unter Faltung mit der Impulsdauer. (a) Die Konvergenz ist innerhalb von weniger als 50 Iterationen nahezu abgeschlossen und verläuft hier unterhalb einer Größenordnung. (b) Das simulierte Sonogramm erscheint durch die Faltung entlang der Verzögerungsachse deutlich strukturärmer. (c) Die Rekonstruktion ist bis auf die Rauschbeiträge in guter Übereinstimmung mit der Simulation. (d) Auch in diesem Fall ist die Rekonstruktion von Phase und Amplitude von guter Qualität, wenn auch, wie zu erwarten, nicht mehr mit vollständiger Übereinstimmung zur Simulation. (e) Die Rekonstruktion des Filters zeigt eine verringerte Bandbreite gegenüber der simulierten Bandbreite.

der Algorithmus ebenfalls die verwendete Filterfunktion<sup>29</sup> zurück. Im Fall eines idealen Sonogramms zeigen simulierte und rekonstruierte Filterfunktion eine vollständige Übereinstimmung (Abb. 3.10(e)). Die Strukturierung des Sonogramms ergibt sich durch die relativ steilen Kanten der Filterfunktion und würde im Fall eines scharfkantigen Rechteckfilters noch deutlicher ausfallen. Für dieses ideale Sonogramm ist der PCGPA-Algorithmus demnach in der Lage, eine vollständige Rekonstruktion des Datensatzes durchzuführen.

Im nächsten Schritt wird ein simuliertes Sonogramm untersucht, das einem experimentellen Datensatz nahe kommt. Der Datensatz von Abbildung 3.11 verwendet eine Signalerzeugung entsprechend der in Gleichung 3.3 beschriebenen Form. Die Fourier-Transformierte des Produktes aus Filterfunktion und Testimpuls wird numerisch mit der Intensität des Testimpulses gefaltet, was eine Abtastung des Impulses mit sich selbst modelliert. Ferner wird das simulierte Signal mit einem Rauschen überlagert, um ein realistisches Signal nachzubilden.<sup>30</sup> Das so erzeugte Sonogramm ist durch die Faltung deutlich weniger strukturiert als das nicht gefaltete Sonogramm in Abbildung 3.10.

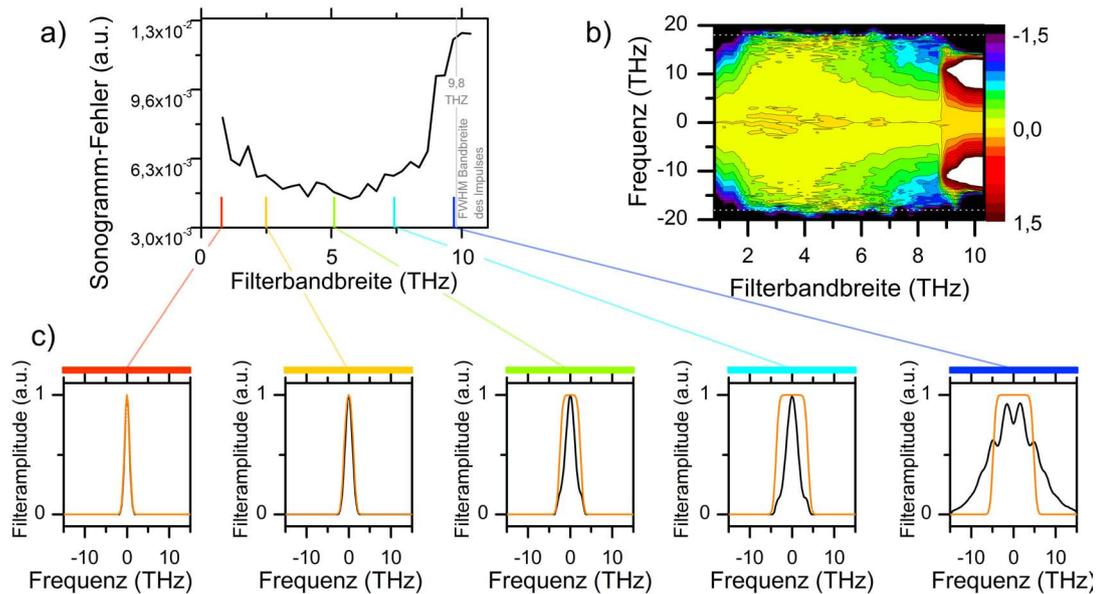
Die Rekonstruktion (Abb. 3.11) zeigt eine sehr gute aber nicht vollständige Übereinstimmung mit dem simulierten Datensatz. Dies ist für den angenommenen Rauschbeitrag auch nicht möglich. Dementsprechend konvergiert der Algorithmus zu einem deutlich größeren mittleren Sonogrammfehler (Abb. 3.11(a)). Hierbei fällt auf, dass schon nach 50 Iterationen eine vollständige Konvergenz erreicht wurde, da Rauschen bzw. die Faltung des Signals limitierend auf die Qualität der Rekonstruktion wirken. Die Impulsdauer des simulierten Impulses liegt bei ca. 130 fs, der gefilterte Impuls (Filter auf Zentralfrequenz) kommt ebenfalls auf einen Wert von ca. 130 fs. Die Annahme eines Deltaimpulses für die Abtastung stößt demnach hier bereits an ihre Grenzen. Die Rekonstruktion der Phase und Amplitude unter diesen Bedingungen zeigt jedoch noch immer eine gute Übereinstimmung zu den vorgegebenen Werten in Abb. 3.11. Dies verdeutlicht, dass auch unter nicht idealer Signalerzeugung die Phasenrekonstruktion innerhalb bestimmter Grenzen robust im Hinblick auf die Näherung ist, die für Gleichung 3.4 gemacht wurde. Erst bei sehr kleinen Amplituden des E-Feldes treten Fluktuationen der Phase zutage. Vergleicht man auch hier die rekonstruierte Filterfunktion mit der Vorgabe (Abb. 3.11(e)), so fällt auf, dass die Bandbreite unterschätzt wird. Dieses Verhalten des Algorithmus kompensiert teilweise die fehlende Berücksichtigung der zeitlichen Faltung bei der Rekonstruktion: Ein schmalbandigerer Filter führt zu einem längeren Signal in der Kreuzkorrelation. Einen analogen Effekt hat die zeitliche Faltung mit dem Abtastimpuls. Das Unterschätzen der Filterbandbreite ist also ein mögliches diagnostisches Kriterium für den Beitrag durch die Nichtberücksichtigung der Faltung. Die Auswirkung verschiedener Filterbandbreiten wird daher im nächsten Abschnitt diskutiert.

Abbildung 3.12 untersucht den Einfluss der Filterbandbreite auf die Rekonstruktion des Signals. Die hier verwendete Simulation ist, abgesehen von der Filterbandbreite, identisch

---

<sup>29</sup>In den hier vorgestellten Simulationen wird der Frequenzfilter durch eine Rechteckfunktion, die mit einer Gaußfunktion gefaltet wurde (vgl. Abb. 3.10(d)), simuliert.

<sup>30</sup>Der simulierte Datensatz wurde mit einem multiplikativen Rauschen („Laserrauschen“) von 20% (maximale Amplitude) und einem additiven Rauschanteil („Detektorrauschen“) von 2% überlagert. Der Datensatz wurde auf einem Raster mit  $256 \times 256$  Datenpunkten berechnet und hat eine zeitliche Schrittweite von 15 fs.



**Abbildung 3.12.:** Einfluss der Filterbandbreite auf die Phasenrekonstruktion. (a) Der Rekonstruktionsfehler zeigt einen weitgehend stetigen Verlauf mit einem Minimum im Bereich der halben Impulsbandbreite. Für Filterbandbreiten nahe der Halbwertsbreite bricht das Rekonstruktionsergebnis schlagartig ein. (b) Spektral aufgelöster Fehler der Phasenrekonstruktion. Die Phasenamplitude wird im Bereich funktionierender Rekonstruktion (kleiner 9 THz) generell unterschätzt.

mit dem in Abbildung 3.11 analysierten Datensatz. Der bei der Rekonstruktion des Sonogramms auftretende Fehler (vgl. Abb. 3.12 (a)) zeigt ein schwach ausgeprägtes Minimum im Bereich der halben Impulsbandbreite (ca. 5 THz). Bemerkenswert ist, dass bei kleineren Bandbreiten ebenfalls der Rekonstruktionsfehler ansteigt. Gerade für kleine Filterbandbreiten wird jedoch die Annäherung der Abtastung durch einen Deltaimpuls zunehmend besser. Dies wird auch deutlich, wenn man die Rekonstruktion der Filterbandbreiten betrachtet (Abb. 3.12 (c)): Je schmalbandiger der Filter gewählt wird, desto besser wird dieser auch vom Algorithmus wiedergefunden. Nach dem bereits diskutierten Mechanismus unterschätzt PCGPA jedoch zu großen Bandbreiten hin systematisch die Filterbandbreite, um den Effekt der Faltung auszugleichen. Beim Überschreiten eines kritischen Grenzwertes kollabiert dann die Rekonstruktion und die gefundene Filterbandbreite wird schlagartig breiter (vgl. Filter bei 7,5 und 9,8 THz in Abb. 3.12(c)).

Abbildung 3.12(b) untersucht die Abweichung der rekonstruierten Phasenfunktion gegenüber der vorgegebenen Phase in Abhängigkeit der Filterbandbreite. Das Minimum des Phasenfehlers scheint mit ca. 3,5 THz leicht gegenüber dem Minimum des Sonogrammfehlers verschoben zu sein. Der Phasenfehler zeigt dabei über fast alle Filterbandbreiten einen stetigen Verlauf. Im Allgemeinen neigt der Algorithmus bei suboptimalen Filterbandbreiten zum Unterschätzen der Phasenfunktion. Es zeigt sich jedoch eine gute numerische Stabilität, die erst bei einer Filterbandbreite von ca. 9 THz zusammenbricht. Dieser Punkt eines schlagartigen Wechsels des Phasenfehlers korreliert mit dem Anstieg des Rekon-

struktionsfehlers in Abb. 3.12(a) und markiert so die Grenze der Rekonstruktionsmethode.

Basierend auf den Daten von Abb. 3.12 wären Filterbandbreiten vor allem im Bereich von der Hälfte bis zu einem Drittel der Impuls-Halbwertsbreite empfehlenswert. Im Fall komplexer Phasenfunktionen kann jedoch eine zu breite Filterfunktion die korrekte Rekonstruktion der Phase verhindern. Bei Sinusphasen zur Erzeugung von Multiimpulsen gelingt eine Rekonstruktion nur bei Filterbandbreiten von weniger als einem Drittel der Impulsbandbreite. Der größte Nachteil solcher schmalen Filterbandbreiten im Experiment ist der deutliche Verlust von Empfindlichkeit durch die zunehmend schwächer werdende Intensität des gefilterten Impulses. Wong et al. schlagen eine Filterbandbreite von einem Drittel der Impulsbandbreite als idealen Wert vor.<sup>[134]</sup> Diese Empfehlung leitet sich vom generellen Problem ab, dass in Zeit-Frequenz-Messungen immer eine Unschärferelation zwischen beiden Variablen existiert. Wong et al. verweisen auf die analoge Betrachtung in FROG-Messungen: Wenn der Abtastimpuls beim XFROG sich einem Deltaimpuls annähert, so wird maximale Information entlang der Verzögerungsachse erhalten. Das zeitliche Intensitätsprofil des Impulses ist somit vollständig bekannt, entlang der Frequenzachse geht durch das Spektrum des Deltaimpulses jedoch jegliche Information verloren. Um unter realen Bedingungen in einer Zeit-Frequenz-Messung eine erfolgreiche Impulsrekonstruktion zu erzielen, muss also immer ein Mittelweg zwischen Zeit- und Frequenzauflösung gewählt werden. Andernfalls ist durch experimentelle Einschränkungen wie der Auflösung die zur Phasenrekonstruktion notwendige Information entlang einer Achse des Spektrogramms nicht mehr ausreichend.

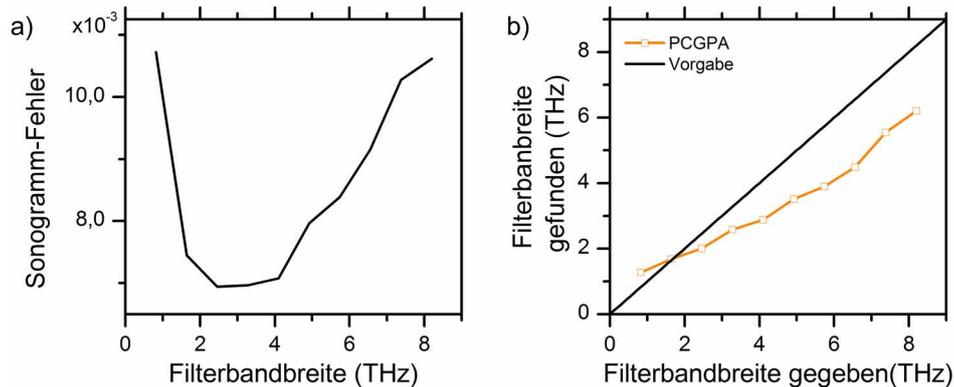
Um unter realitätsnahen Bedingungen diese Empfehlung zu überprüfen, wird mit denselben Parametern, die zur Erzeugung von Abb. 3.12 verwendet wurden, eine statistische Analyse mit 27 verschiedenen Phasenfunktionen durchgeführt.<sup>31</sup> Abbildung 3.13(a) zeigt hierbei im Mittel über verschiedene Phasen die Abhängigkeit des Rekonstruktionsfehlers von der Filterbandbreite. Hier tritt tatsächlich ein Minimum im Bereich von etwa 3 THz auf, in etwa also bei einem Drittel der simulierten Impulsbandbreite von 9,8 THz. Das gefundene Minimum fällt ferner mit dem minimalen Phasenfehler bei der Rekonstruktion eines linear gechirpten Impulses zusammen (vgl. Abb. 3.11(b)).

Als Startwert zur Messung einer unbekannt Phase wäre demzufolge eine Filterbandbreite von ca. 1/3 Impulsbandbreite empfehlenswert. Im Fall komplexerer Phasen muss auf Basis einer Simulation entschieden werden, ob gegebenenfalls eine kleinere Filterbandbreite gewählt werden muss, um eine Rekonstruktion zu ermöglichen. Ein zu breiter Frequenzfilter führt bei vielen Phasenfunktionen zu einem Unterschätzen der rekonstruierten Phase. Keinen Einfluss scheint die Breite jedoch auf die Auflösung spektraler Details der Phasenfunktion zu haben: Ein  $\pi$ -Phasensprung z. B. wird immer spektral scharf rekon-

---

<sup>31</sup> Hierzu wurden spektrale Zufallsphasen aus niederfrequentem Rauschen erzeugt und die entsprechenden Sonogramme simuliert. Die Rekonstruktion der Daten mittels PCGPA wurde unter Variation der Filterbandbreite wie in Abbildung 3.12 getestet. Bei jeweils verändertem Rauschen des Sonogramms wird der mittlere erreichte Sonogramm-Fehler nach 15 PCGPA-Durchläufen mit 200 Iterationen für jede Filterbandbreite ermittelt. Es wurden jeweils 10 Filterbandbreiten getestet und so die Abhängigkeit der Rekonstruktionsqualität von der Filterbandbreite untersucht. Diese Prozedur wurde für 27 verschiedene Zufallsphasen wiederholt. Über alle Auftragungen „Fehler gegen Filterbandbreite“ wurde zur Erzeugung von Abbildung 3.13(a) gemittelt.

struiert, solange der Algorithmus überhaupt noch in der Lage ist, den Phasensprung zu erkennen. Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt der Abbildungen 3.13(a) und 3.12 ist der Anstieg des Fehlers für kleine Filterbandbreiten. Dies unterstreicht die eingangs geführte Argumentation, dass jede Kreuzkorrelation eines Sonogramms mehr Informationen enthält als nur die „instantane Frequenz“. Der Filter muss demnach breit genug sein, um die Information des zeitlichen Intensitätsprofils nicht zu überdecken.



**Abbildung 3.13.:** Einfluss der Filterbandbreite auf die Rekonstruktion von Sonogrammen bei zufälligen Phasenfunktionen. (a) Der Rekonstruktionsfehler zeigt in Abhängigkeit der Filterbandbreite ein Minimum bei einem Drittel der Impulsbandbreite (diese beträgt für den simulierten Impuls ca. 9,8 THz). (b) Der Trend, die Bandbreite des Frequenzfilters bei einem gefalteten Sonogramm mit zunehmender Filterbandbreite zu unterschätzen, wird bei zufälligen Phasenfunktionen ebenfalls bestätigt.

Zur Rekonstruktion komplexer Phasenfunktionen kann theoretisch die nachfolgend beschriebene Prozedur vor die Messung des Sonogramms geschaltet werden. Die Bedingungen für das in Abbildung 3.10 rekonstruierte ideale Sonogramm mögen zunächst artifiziell erscheinen. Bei der Impulsformer-unterstützten Sonogramm-Aufnahme kann dieser Fall jedoch näherungsweise realisiert werden, indem der Referenzimpuls zunächst durch einen iterativen Algorithmus komprimiert wird (vgl. Kapitel 5). Hierzu kann z. B. das Zweiphotonensignal des Photomultipliers als Rückkopplung dienen. Wichtig ist hierbei, dass es nicht notwendig ist, eine vollständige Kompression zu erzielen. Es ist ausreichend, wenn nach der Kompression die Näherung von Gleichung 3.4 erfüllt wird.

Die hier durchgeführten Simulationen zeigen auf, dass die Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen einen nützlichen Weg zur Messung von Impulsphasen darstellt. Da hierbei keine spektral aufgelöste Information über das Ausgangssignal der nichtlinearen Wechselwirkung zur Verfügung stehen muss, ist sie eine ideale Ergänzung zu Methoden spektral aufgelöster Korrelationsmessungen wie den FROG-Methoden. Im nachfolgenden Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse zur Phasenmessung an UV-Impulsen vorgestellt.

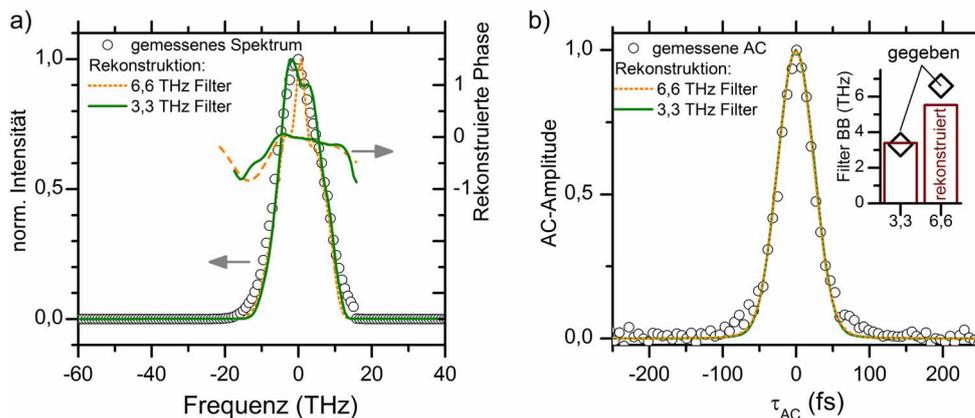
### 3.3.3. Experimentelle Phasenmessung von UV-Impulsen durch Sonogramme

Die Erzeugung der notwendigen Amplitudenformung für den spektralen Filter wurde bereits als Beispiel in Abbildung 2.13 gezeigt. Aufbauend darauf soll hier an zwei Beispielen die Anwendung von Sonogrammmessungen zur Charakterisierung von UV-Impulsen demonstriert werden.

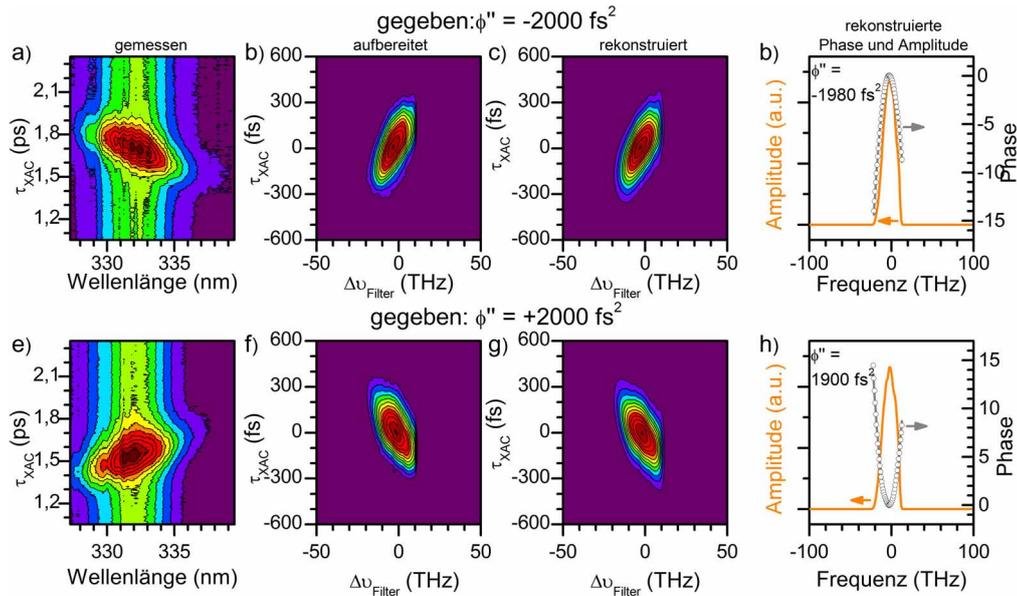
Zunächst erfolgt die Charakterisierung von transformlimitierten Impulsen durch die Sonogramm-Methode. Abbildung 3.14 zeigt die Rekonstruktionen von zwei derartigen Messungen. Die beiden Messungen unterscheiden sich durch die verwendete Filterbandbreite von 3,3 THz (24% der Impulsbandbreite) und 6,6 THz (47% der Impulsbandbreite). Abbildung 3.14(a) zeigt die Rekonstruktion von spektraler Phase und Intensität. Für beide Filterfunktionen wird eine vergleichbare Phasenfunktion rekonstruiert. Diese erscheint stabil, auch bei vergleichsweise hohen Filterbandbreiten. Grundsätzlich zeigt sich auch eine gute Übereinstimmung zwischen rekonstruierter und gemessener Intensität. Einzig bei der größeren Filterbandbreite zeigen sich erste Abweichungen zum gemessenen Spektrum. Auf die darauf aufbauende Simulation einer Autokorrelation hat diese Abweichung jedoch kaum Auswirkungen (vgl. Abb. 3.14(b)). Ein Unterschied zwischen beiden Filterbandbreiten ist hier praktisch nicht erkennbar und beide zeigen eine gute Übereinstimmung mit der durch den UV-Autokorrelator vermessenen AC-Kurve.

Der kleine Graph in Abbildung 3.14 zeigt einen Vergleich zwischen gegebener und rekonstruierter Filterbandbreite für die beiden Fälle in der Abbildung. Beim schmalbandigeren Filter wird durch den PCGPA-Algorithmus die korrekte Filterbandbreite zurückgegeben. Die Bandbreite des 6,6-THz-Filters hingegen wird unterschätzt. Diese Beobachtung korreliert gut mit der in Abbildung 3.12 gezeigten Simulation.

Abbildung 3.15 zeigt die Daten einer UV-Sonogrammmessung von linear gechirpten



**Abbildung 3.14.:** Sonogramm-Rekonstruktion eines TL-Impulses. (a) Ein Vergleich der Rekonstruktion des elektrischen Feldes in der Frequenzdomäne für zwei Filterbandbreiten mit dem gemessenen Spektrum. (b) Zeigt für beide Filterfunktionen die Simulation einer Autokorrelation und vergleicht diese mit einer gemessenen AC.



**Abbildung 3.15.:** Sonogramme von linear gechirpten Impulsen und deren Rekonstruktion. Von links nach rechts sind zunächst die gemessenen Rohdaten (a) und (e) dargestellt. Oben wurde ein linearer Chirp von  $-2000 \text{ fs}^2$  und unten einer von  $2000 \text{ fs}^2$  vorgegeben. Die nächste Spalte ((b) und (f)) zeigt die aufbereiteten Datensätze nach Basislinienkorrektur und Tiefpassfilter zur Rauschunterdrückung. In der dritten Spalte ((c) und (g)) sind die durch PCGPA rekonstruierten Sonogramme wiedergegeben. In der letzten Spalte ((d) und (h)) findet sich das rekonstruierte elektrische Feld der gechirpten Impulse in der Frequenzdomäne.

Impulsen. Der MEMS-Impulsmodulator wird hier verwendet, um definierte Impulsformen zu erzeugen, die durch Rekonstruktion des Sonogramms zurückgelesen werden. Hier prägt der Modulator sowohl dem Testimpuls als auch dem zu vermessenden Impuls die gleiche quadratische Phase (linearer Chirp) auf. Im aktuellen Fall wird eine quadratische Phase von  $2000 \text{ fs}^2$  mit positiven und negativen Vorzeichen vermessen. Im Gegensatz zu SHG-FROG-Messungen kann durch den Verlauf des gemessenen Sonogramms den in Abbildungen 3.15(a) und (e) deutlich zwischen positivem und negativem linearem Chirp unterschieden werden. Zur Rekonstruktion der Daten werden diese mittels Basislinienkorrektur (Einfluss der Filterposition auf den Hintergrund des Signals) und Tiefpassfilterung zur Entfernung des Rauschens aufbereitet (Abb. 3.15(b) und (f)). Durch Anwendung des PCGPA-Algorithmus ergibt sich eine gute Rekonstruktion der entsprechenden Daten (Abb. 3.15(c) und (g)). Diese Rekonstruktion findet die gegebenen spektralen Phasen mit einer Toleranz von 5% wieder. Die verwendete Filter-Bandbreite ist hier mit 6,6 THz im Hinblick auf die Diskussion im vorherigen Abschnitt deutlich breiter als der empfohlene Wert von einem Drittel der Impulsbandbreite. Dies zeigt jedoch, dass die verwendete Methode auch unter experimentellen Bedingungen robust gegenüber hohen Filterbandbreiten ist.

### 3.3.4. Zusammenfassung und Ausblick der Charakterisierungsmethoden

Die hier vorgestellten Charakterisierungsmethoden bauen alle auf dem in Abschnitt 3.1 vorgestellten UV-Autokorrelator auf. Die nächstkomplexere Methode mit erweitertem Informationsgehalt bildet dann die Impulsformer-unterstützte Kreuzkorrelation in Abschnitt 3.2. Diese geht aus der AC-Messung durch das Einschalten eines entsprechenden Phasenmusters auf dem Modulator und eine minimale Justage hervor. Die damit mögliche Messung der zeitlichen Intensitätsverteilung wurde exemplarisch zur erfolgreichen Charakterisierung von Doppelimpulsen und Phasenfunktionen dritter Ordnung genutzt.

Der Schritt vom Kreuzkorrelator zur Sonogrammmessung erlaubt dann schließlich die vollständige Charakterisierung des skalaren E-Feldes von UV-Impulsen. Dieser Schritt ist ausschließlich mit der Wahl einer geeigneten Maskenfunktion des Modulators, welche den spektralen Filter erzeugt, verbunden. Basierend auf den in Anhang A vorgestellten Phasenrekonstruktionsalgorithmen kann mit dieser Methode die Phase von Femtosekunden-UV-Impulsen ohne externe Referenz mit einer ausgezeichneten Empfindlichkeit bestimmt werden.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt ein Satz von drei Methoden vorgestellt, mit dem je nach experimenteller Fragestellung immer eine passende Charakterisierungsmethode zur Messung aller benötigter Informationen angeboten werden kann.



---

## 4. Zeitaufgelöste Spektroskopie an Cumarin und Umbelliferon

Nachdem bisher methodische Entwicklungen zur Erzeugung und Charakterisierung von UV-Impulsen im Mittelpunkt standen, soll in den verbleibenden Kapiteln die Anwendung dieser Impulse in spektroskopischen Experimenten vorgestellt werden. Dazu wird zunächst der Einsatz ungeformter Impulse in der zeitaufgelösten Spektroskopie diskutiert. Im darauffolgenden Kapitel erfolgt dann die Anwendung von geformten UV-Impulsen.

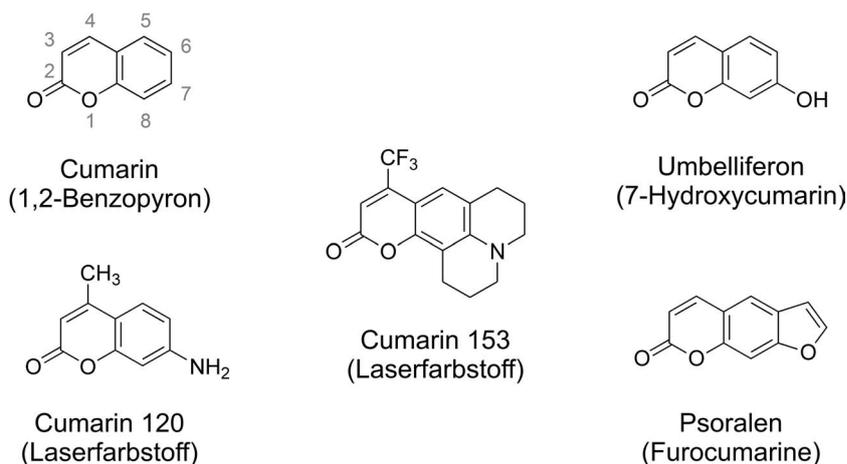
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der ultraschnellen Relaxationsdynamik von Cumarin. Trotz des breiten Vorkommens und Anwendungsbereichs von Cumarinen ist vor allem über die Photophysik der Stammverbindung Cumarin nach optischer Anregung wenig bekannt. Das Molekül weist hier jedoch, insbesondere im Kontrast zu seinen Derivaten, bemerkenswerte Abweichungen auf. So zeigt Cumarin, im Vergleich zu den meisten seiner Derivate, praktisch keine Fluoreszenz. Um die Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Cumarin zu seinen stärker fluoreszierenden Derivaten herauszuarbeiten, wird neben der Stammverbindung die Dynamik von Umbelliferon (7-Hydroxy-Cumarin) untersucht. Das System Cumarin eröffnet dabei prinzipiell die Möglichkeit, aufgrund der noch beherrschbaren Größe quantenchemische Simulationen mit hoher Qualität durchzuführen.

Als Methode zur zeitaufgelösten Messung kommt hier die spektral aufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie (TA) zum Einsatz. Ausgehend von einer Übersicht der zum Cumarin-System existierenden Resultate wird zunächst die zeitaufgelöste TA-Spektroskopie von Cumarin und Umbelliferon vorgestellt. Anschließend werden die Daten unter Zuhilfenahme von globalen Analysen, theoretischen Modellen und direkter Auswertung der Messwerte diskutiert. Weiter wird ein erstes Modell zum Relaxationsverhalten von Cumarin entwickelt und Vorschläge für dessen experimentelle Überprüfung unterbreitet.

### Allgemeines zu Cumarinen

Cumarin ist die Ausgangssubstanz einer weiten Molekülklasse von chemischer, biologischer und physikalischer Relevanz (vgl. Abb. 4.1 für einige Beispiele). Es ist, wie viele seiner Derivate, ein verbreiteter Naturstoff und ist aromagebender Stoff in Pflanzen wie Klee, Waldmeister, aber auch Datteln.<sup>[135]</sup> In hohen Konzentrationen findet sich Cumarin vor allem in der Tonkabohne, aus der es zuerst isoliert wurde. Von deren lateinischer Bezeichnung „*Coumarouna odorata*“ wurde auch der Name der Verbindung abgeleitet.<sup>[135]</sup>

Cumarine zeigen interessante photophysikalische und -chemische Eigenschaften. Ein Beispiel ist die Phototoxizität der vom Psoralen (vgl. Abb.4.1) abgeleiteten Furocumarine, die durch elektrozyklische 2+2-Addition an DNA-Basen hervorgerufen wird.<sup>[135]</sup> Dieser Prozess führt beim Kontakt mit manchen Pflanzen zu starken Hautreaktionen bei gleich-

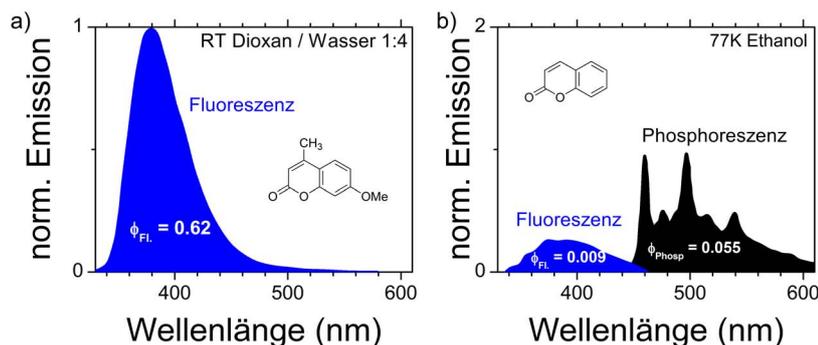


**Abbildung 4.1.:** Cumarin und einige Derivate dieser Verbindung. Durch Substitution der 7-Position gelangt man zu einer weiten Klasse biologisch und physikalisch interessanter Verbindungen. Sowohl Umbelliferon (Cumarin-Metabolit) als auch die Psoralene (Pflanzentoxine) sind hierbei biologisch relevant. Die Coumarine 120 und 153 sind Beispiele für stark fluoreszierende Laserfarbstoffe, welche durch Aminosubstitution der 7-Position zugänglich sind.

zeitiger Exposition mit Sonnenlicht. Diese Reaktion, die über die 3-4-Doppelbindung des Laktanrings abläuft, ist typisch für Coumarine und führt auch zur Ausbildung von Homodimeren der Coumarinderivate unter Bildung eines Cyclobutanringes.<sup>[136]</sup> Bemerkenswert ist der schalterartige Charakter der Dimerisierungsreaktion: Da durch die Dimerisierung der Konjugationsgrad der Verbindung abnimmt, ist die niederenergetische Absorptionsbande des Coumarindimers zu höheren Energien (270 nm) gegenüber Coumarin (310 nm) verschoben.<sup>[137]</sup> Da die Rückreaktion ebenfalls photochemisch ausgelöst werden kann, steht somit ein „Dimerisierungs-Photoschalter“ zur Verfügung. Eine vielversprechende Anwendung dieser Reaktion wurde von Kim et al. entwickelt: Durch Anregung der Cycloreversion des Dimers mittels eines Zweiphotonenprozesses können Coumarinderivate zur photochemischen Freisetzung von Medikamenten z. B. in einer Intraokularlinse verwendet werden.<sup>[137, 138]</sup>

## 4.1. Photophysikalische Eigenschaften von Coumarin - Status Quo

Dieser Abschnitt fasst den aktuellen Stand der Forschung am Coumarin-System im Hinblick auf dessen Photophysik zusammen. Dabei werden vor allem die linearen Emissions- und Absorptionseigenschaften, der Einfluss des Lösungsmittels und die elektronische Struktur des Systems betrachtet. Auch wird das Modellbild der elektronischen Struktur von Coumarin basierend auf spektroskopischen Daten, wie z. B. Fluoreszenzlebensdauermessungen, vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Resultate an vergleichbaren Systemen bildet den Abschluss dieses Abschnitts.



**Abbildung 4.2.:** Fluoreszenz von Cumarin-Derivaten. (a) Im Vergleich zum Cumarin (dargestellt in Abb. (b)) zeigt das derivatisierte Cumarin Fluoreszenz mit hoher Quantenausbeute bereits bei Raumtemperatur. Die in der Abbildung gezeigten Daten stammen aus der Literatur.<sup>[139, 140]</sup>

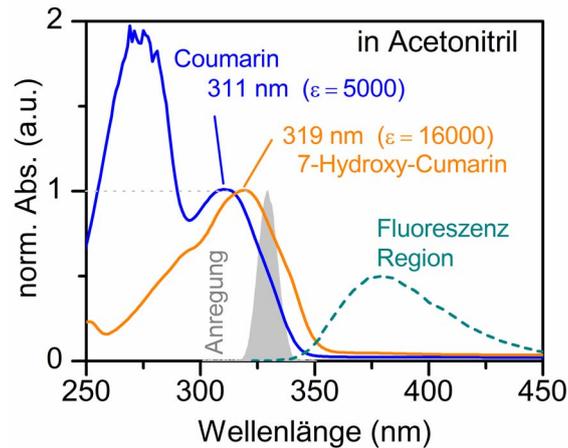
### Lineare Emission und Absorption

Ein breites Anwendungsfeld von Cumarinderivaten sind Fluoreszenzfarbstoffe mit entsprechend großer Fluoreszenzquantenausbeute. Als Beispiel für ein solches System ist das Fluoreszenzspektrum eines 4-Methoxy-Cumarin-Derivates, mit einer Quantenausbeute von über 60%, in Abbildung 4.2(a) dargestellt. Für Cumarin hingegen lässt sich bei Raumtemperatur praktisch kaum Fluoreszenz nachweisen (0,03% in Cyclohexan<sup>[139]</sup>), bei tiefen Temperaturen kann ein Spektrum wie in Abbildung 4.2(b) dargestellt gemessen werden.

Um die Unterschiede im Deaktivierungsverhalten zu untersuchen, wird hier Cumarin gegenüber einem Prototypsystem für die stark fluoreszierenden Cumarine untersucht. Hierzu wurde eines der einfachsten Cumarine dieser Klasse, das 7-Hydroxy-Cumarin, auch als Umbelliferon bezeichnet (vgl. Abb. 4.1), gewählt. Dieses System kann z. B. in Glycerin eine Fluoreszenzquantenausbeute von 50% erreichen.<sup>[141]</sup>

Das lineare Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 4.3) von Cumarin wird durch zwei Banden, mit Maxima bei 311 nm und ca. 270 nm bestimmt. Beim Umbelliferon ist die niederenergetische Bande auf 319 nm verschoben. Im Folgenden werden die Eigenschaften der langwelligen Bande diskutiert, auf der auch die Anregung im Experiment stattfindet.

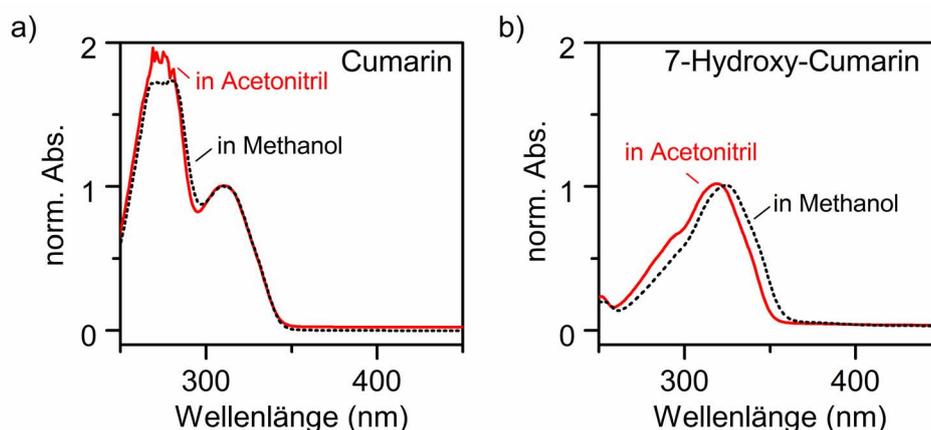
Im Cumarin zeigt diese Bande ein Extinktionskoeffizient von ungefähr  $5000 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , die äquivalente Bande des Umbelliferons erreicht hier sogar ca.  $16000 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Über Auswahlregeln deutet die Größenordnung der Extinktionskoeffizienten die Symmetrie der am Übergang beteiligten Molekülorbitale an. Große Werte wie diese zeigen, dass es sich bei den hier beobachteten Banden um einen Übergang mit  $\pi - \pi^*$ -Charakter handeln muss, da ein  $n - \pi^*$ -Übergang typischerweise  $\epsilon$ -Werte im Bereich einiger  $100 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  zeigen würde.<sup>[142]</sup>



**Abbildung 4.3.:** Lineare Absorptionsspektren von Coumarin und 7-Hydroxy-Coumarin (Umbelliferon). (a) Der rote Flügel der linearen Absorptionsspektren von Coumarin und seinem Hydroxyderivat sind um ca. 8 nm verschoben. Umbelliferon weist dabei einen deutlich höheren Extinktionskoeffizienten auf als Coumarin, zeigt dafür aber praktisch keine Bande bei 270 nm.

### Einfluss des Lösungsmittels

Cumarine zeigen eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit ihrer photophysikalischen Eigenschaften, z. B. der Fluoreszenzquantenausbeuten. So kann beim Methylether des Umbelliferons eine Zunahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute von 3,3% in Methanol auf 51% in einer wässrigen Lösung beobachtet werden.<sup>[141]</sup> Die Stammverbindung Coumarin hingegen erreicht auch in sehr polaren Lösungsmitteln keine signifikante Fluoreszenzquantenausbeute (z. B. 0,2% in 1:4 Dioxan:Wasser Mischung).<sup>[139]</sup> Eine Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die hier betrachteten Kurzzeitdynamiken ist daher viel-



**Abbildung 4.4.:** Lineare Absorption von Coumarin und 7-Hydroxy-Coumarin (Umbelliferon) in verschiedenen Lösungsmitteln. (a) Bei Coumarin findet praktisch keine solvatochrome Verschiebung von Acetonitril zu Methanol statt. (b) Beim Wechsel des Lösungsmittels in Umbelliferon hingegen wird eine Verschiebung sichtbar.

versprechend. Die TA-Messungen von Cumarin und Umbelliferon finden im Folgenden zum großen Teil in zwei Lösungsmittelsystemen statt: zum einen im polar aprotischen Lösungsmittel Acetonitril und außerdem im polar protischen Solvens Methanol. Für Cumarin wurde ferner noch Cyclohexan als Beispiel für ein apolares System mit schwachen Solvationseigenschaften getestet.

Ein aus photophysikalischer Sicht relevanter Vergleich dieser Lösungsmittel lässt sich über den von Reichardt aus Betrachtung der Solvatochromie abgeleiteten Mikrosolvationsparameter „ $E_t(30)$ “ ziehen. Normiert auf Werte zwischen 0 (Vakuum) und 1 (Wasser) erreicht Methanol hier einen Wert von 0,762 und Acetonitril einen von 0,46.<sup>[143]</sup> Das weiterhin getestete Cyclohexan erreicht auf dieser Skala mit 0,006 einen der niedrigsten möglichen Werte. Mit den drei verwendeten Lösungsmitteln wird so für einen qualitativen Vergleich ein großer Bereich verschiedener Solvens-Chromophor-Wechselwirkungen abgedeckt.

Eine deutliche solvatochrome Verschiebung der energetisch niedrigsten Absorptionsbande zeigt nur das Umbelliferon (vgl. Abb. 4.4). Hier wird die energieärmste Absorption um ca. 6 nm bzw.  $590\text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel von Acetonitril zu Methanol zu roten Wellenlängen hin verschoben.

### Bestimmung der elektronischen Struktur aus Fluoreszenzlebensdauer-Messungen

Aus den Extinktionskoeffizienten der linearen Absorption konnte abgeleitet werden, dass die energieärmsten Absorptionsbanden beider Verbindungen einem  $\pi - \pi^*$ -Übergang entsprechen. Daraus folgt, dass nach Anregung mit 330-nm-Laserimpulsen (vgl. Abb.4.3), wie sie für die nachfolgenden zeitaufgelösten Experimente verwendet werden, zunächst der energetisch niedrigste  $\pi - \pi^*$ -Zustand besetzt wird. Hinsichtlich der elektronischen Relaxation des Systems stellt sich die Frage, ob dieser Zustand auch die Quelle der Fluoreszenz in den einfachen Cumarinen ist.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Charakters fluoreszierender Zustände ergibt sich durch die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer. Die rein strahlende Lebensdauer<sup>1</sup> von Cumarin z. B. in Dioxan wird von Seixa de Melo et al. mit ca. 250 ns abgeschätzt.<sup>[139]</sup> Die Autoren argumentieren, dass eine derartig lange Fluoreszenzlebensdauer (geringe Rate) nur durch Emission aus einem optisch verbotenen Übergang, im Fall der planaren Symmetrie von Cumarin von einem  $n - \pi^*$ -Zustand aus, zu erklären ist. Die Argumentation stützt sich hierbei weitgehend auf einen Vergleich mit einer Abschätzung der zu erwartenden Lebensdauer bei einer Emission aus dem direkt populierte  $\pi - \pi^*$ -Zustand. Diese Abschätzung basiert auf einem Integral des linearen Absorptionsspektrums und fällt mit 4-8 ns deutlich kürzer aus als der experimentelle Wert von 250 ns. Im Gegensatz zu diesen Resultaten weisen ältere Arbeiten von Mantulin et al. dem fluoreszierenden Zustand als Resümee verschiedener Literaturdaten wie Polarisationsmessungen und Rechnungen eine  $\pi - \pi^*$ -Symmetrie zu.<sup>[140]</sup>

---

<sup>1</sup> Dies entspricht dem Quotienten von gemessener Lebensdauer der Fluoreszenz und der Fluoreszenz-Quantenausbeute. Die sich als Kehrwert ergebende Fluoreszenzrate ermöglicht so eine Aussage darüber, wie stark „erlaubt“ der entsprechende Übergang ist.

Im 7-Methoxy-4-Methylcumarin, welches gut mit dem hier betrachteten Umbelliferon verglichen werden kann, wird die strahlende Lebensdauer mit 9,1 ns in Dioxan angegeben.<sup>[139]</sup> Diese fällt vergleichbar mit dem dort abgeschätzten Wert der Lebensdauer von 2-6 ns aus. Bei protisch polaren Lösungsmitteln wie z. B. Wasser identifizieren die Autoren daher einen  $\pi - \pi^*$ -Zustand als niedrigsten angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ). Bei apolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan wird jedoch aufgrund der Lebensdauer von 71 ns unter Zuhilfenahme von Rechnungen auch hier ein  $n - \pi^*$ -Zustand als Fluoreszenzquelle vorgeschlagen.

7-Alkoxyumarine werden auch als Fluoreszenz-Indikator für die Polarität des umgebenden Mediums eingesetzt. Die gerade beschriebene lösungsmittelabhängige Inversion von  $n - \pi^*$  und  $\pi - \pi^*$ -Zuständen wird als Erklärung für deren Funktionsprinzip herangezogen.<sup>[144]</sup> Wird die Lösungsmittelpolarität erhöht, werden in diesen Systemen die  $n - \pi^*$ -Zustände energetisch angehoben und  $\pi - \pi^*$ -Zustände abgesenkt. Dadurch kann der  $S_1$ -Zustand mit steigender Solvens-Polarität von  $n - \pi^*$  nach  $\pi - \pi^*$  wechseln. Bei geringer Polarität ist so die Fluoreszenzquantenausbeute aufgrund des Symmetrieverbotes niedrig. Wechselt der Charakter des  $S_1$ -Zustands, so liegt kein Symmetrieverbot mehr vor und die Fluoreszenzquantenausbeute steigt dramatisch an.

Auf Basis linearer Methoden wie zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen, konnte nur eine Obergrenze der Lebensdauer für Cumarin identifiziert werden, wobei die von Seixas de Melo et al. gefundene Lebensdauer mit <100 ps die geringste ist. Rückschlüsse auf Basis dieser Lebensdauerdaten sind unter Umständen kritisch zu betrachten, sollte die Dynamik deutlich schneller als die Auflösung der Messung ablaufen. Eine Fluoreszenzlebensdauer von weniger als 100 ps macht Cumarin jedoch zu einem interessanten Kandidaten zur Untersuchung von Dynamiken im Pikosekunden- und sub-Pikosekundenbereich, da ultraschnelle Deaktivierungsprozesse zu erwarten sind.

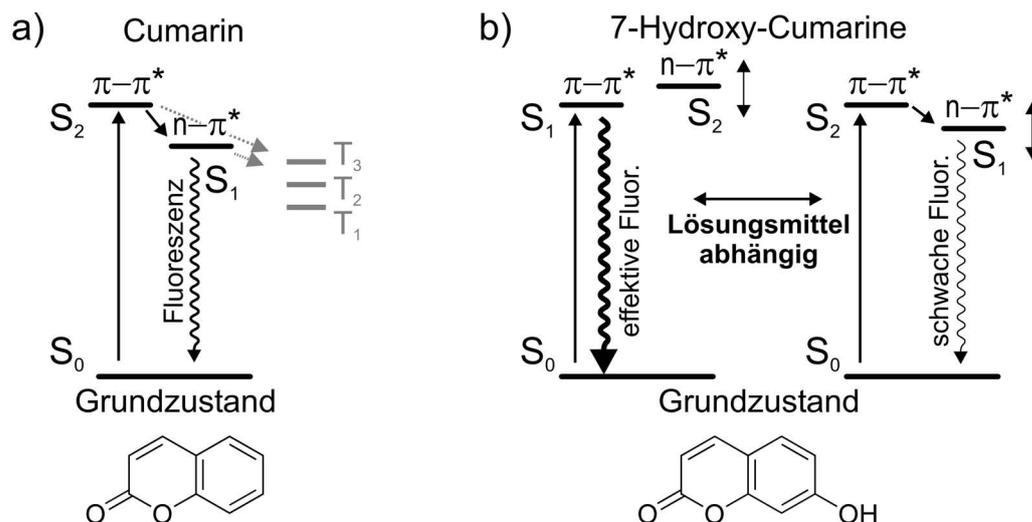
Abbildung 4.5 resümiert die elektronische Struktur für Cumarin und Hydroxy-Cumarine, welche sich aus der Literatur ergibt. Die Anregung findet in allen Systemen zunächst in einen  $\pi - \pi^*$ -Zustand statt. Die schwache Fluoreszenz von Cumarin wird durch Emission aus einem symmetrieverbotenen  $S_1$ - $S_0$ -Übergang erklärt. So ordnen Seixas de Melo et al. dem  $S_1$ -Zustand im Cumarin  $n - \pi^*$ -Symmetrie zu.<sup>2</sup> Im Allgemeinen sind die beobachteten Quantenausbeuten von Emissionsprozessen hier gering, woraus folgt, dass strahlungslose Konversionsprozesse die Dynamik dominieren.

Für Umbelliferon-Derivate lässt sich zusammenfassend eine lösungsmittelabhängige Zustandsreihenfolge beschrieben. Je nach Polarität des Lösungsmittels erfolgt eine effektive Fluoreszenz aus dem  $\pi - \pi^*$ -Zustand, der in diesem Fall auch der  $S_1$  ist (stark polare Lösungsmittel). In apolaren Lösungsmitteln kann die gleiche Situation wie im Cumarin beobachtet werden, die Fluoreszenz ist daher ineffektiv. Für Umbelliferon lassen sich Quantenausbeuten bis zu 50% beobachten, was strahlungslose Prozesse jedoch in den meisten Medien immer noch zum primären Dynamikkanal macht.

Zur energetischen Reihenfolge von elektronischen Zuständen, ob aus dem Experiment oder aus theoretischen Ergebnissen, ist aufgrund deren parametrischer Abhängigkeit von der Molekülgeometrie Folgendes anzumerken: Im Verlauf der Strukturrelaxation, ausge-

---

<sup>2</sup> Ältere Arbeiten diskutieren auch einen  $\pi - \pi^*$ -Zustand als möglicher Ursprung der Fluoreszenz.



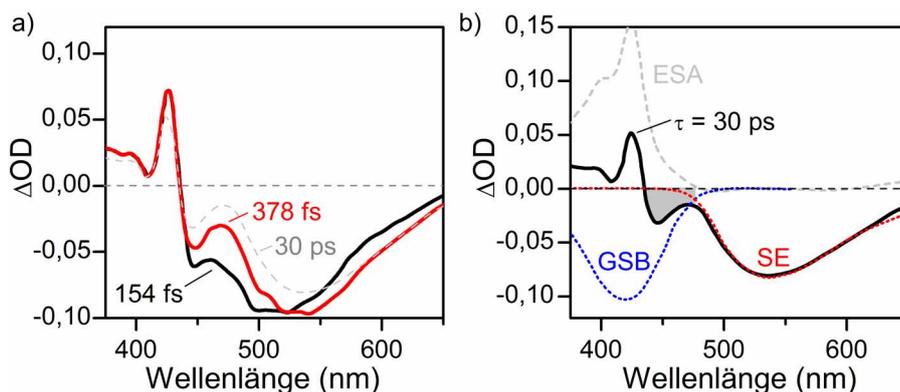
**Abbildung 4.5.:** Das Photophysik-Modell der Cumarine, welches sich aus der Literatur zusammenfassen lässt. (a) Im Cumarin wird ein  $n - \pi^*$ -Zustand beschrieben, der durch interne Konversion aus dem anfangs angeregten  $\pi - \pi^*$ -Zustand populierte wird. Da der Fluoreszenz-Übergang symmetrieverboten ist, findet auch keine effektive Fluoreszenz statt. (b) In Umbelliferon kann die Position des  $n - \pi^*$ -Zustands durch Lösungsmittelleffekte soweit verschoben werden, dass er oberhalb oder unterhalb des anfänglich angeregten Zustands liegt. Daraus ergibt sich je nach Lösungsmittel entweder eine effektive oder eine schwache Fluoreszenz.

hend von der Franck-Condon-Region, kann über eine konische Durchschneidung (CI) durchaus ein elektronisch angeregter Zustand unterhalb des ehemaligen  $S_1$ -Minimums erreicht werden. Um daraus resultierende Schwierigkeiten mit der Nomenklatur zu umgehen, werden elektronische Zustände ( $S_1 - S_n$ ) im Folgenden immer nach ihrer energetischen Reihenfolge beim senkrechten Übergang benannt.

### Eigenschaften der Triplett-Zustände

Cumarin zeigt in Ethanol bei 77 K eine sechsmal höhere Quantenausbeute für die Phosphoreszenz als für die Fluoreszenz, deren Quantenausbeute unter einem Prozent liegt.<sup>[140]</sup><sup>3</sup> In Acetonitril-Lösung erreicht das Intersystem-Crossing (ISC) eine Quantenausbeute von ca. 1%, die über 5-10% in Wasser auf bis zu 30% in Trifluorethanol ansteigen kann.<sup>[145]</sup> Mantulin et al. schreiben dabei dem energetisch niedrigsten Triplett-Zustand, unter anderem auf Basis von Lebensdauer- und Polarisationsmessungen, einen  $\pi - \pi^*$ -Charakter zu.<sup>[140]</sup> Für das in Abb. 4.5 skizzierte Modell folgt so, dass für die betrachteten Lösungsmittel Intersystem-Crossing keinen signifikanten Einfluss auf die strahlungslose Relaxation zu haben scheint.<sup>[139]</sup> Doch zeigt sich auch hier eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Die Dimerbildung von Cumarin über einen Cyclobutanring verläuft laut neueren Arbeiten

<sup>3</sup> Interessant ist in diesem Zusammenhang noch die Erwähnung von Psoralen, das bei allgemein höheren Emissions-Quantenausbeuten eine siebenmal größere Phosphoreszenz ( $\phi_{Phos} = 13\%$ ) als Fluoreszenz ( $\phi_{Fluo} = 2\%$ ) in Ethanol (77 K) aufweist.<sup>[140]</sup> Dieses Verhältnis wächst bei vergleichbaren Quantenausbeuten sogar auf einen Faktor 13 in 8-Methoxypsoralen an.



**Abbildung 4.6.:** *Transiente Absorption des 7-Aminocumarins C153 in Acetonitril (die Daten stammen aus der Literatur<sup>[148]</sup>). (a) Zeigt die TA-Spektren von C153 für frühe Verzögerungen. In dieser Zeitskala bestimmt ein Kühlungsverhalten die Dynamik. (b) Die Zerlegung des TA-Spektrums bei einer Verzögerung von 30 ps in seine Komponenten. Es wird eine fast vollständige Überlappung der Absorption des angeregten Zustands (ESA) und des Grundzustandsbleichens (GSB) beobachtet. Die grau markierte Region zeigt einen Bereich, in dem jedoch der GSB-Beitrag dominiert.*

vollständig über die Triplett-Zustände des Systems.<sup>[145]</sup>

In einer Vergleichsstudie verschiedener Cumarin- und Psoralenderivate wurden von Becker et al. unter anderem die Thioanaloga dieser Verbindungen untersucht.<sup>[146]</sup> Dort kann durch verstärktes Intersystem-Crossing eine Triplett-Quantenausbeute von über 75% beobachtet werden. Hervorgerufen wird dies durch die Spin-Bahn-Kopplungswirkung des zusätzlichen Schweratoms.

### Vergleichbare Systeme und Studien

Eine umfangreiche Studie zur elektronischen Deaktivierung der Fluoreszenzfarbstoffe, die zu den 7-Amino-substituierten Cumarinen gehören, wurde von Rechthaler et al. durchgeführt.<sup>[147]</sup> Diese Systeme weisen allgemein meist eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100% auf. Hier wird der  $S_1$ -Zustand als ein stark polarer  $\pi - \pi^*$ -Zustand bezeichnet. Im Gegensatz zu den 7-Hydroxy-Cumarinen beobachtet man bei den Aminen deutlich geringere Lösungsmiteinflüsse auf die Quantenausbeute. Hier werden auch in apolaren Lösungsmitteln meist Quantenausbeuten von 100% erreicht. Die 7-Aminocumarine wären daher mögliche Kandidaten für einen Vergleich mit der hier betrachteten Umbelliferondynamik.

Für das Cumarin Derivat C153 (Struktur vgl. Abb. 4.1) existieren bereits TA-Daten mit Femtosekunden-Zeitauflösung.<sup>[148]</sup> Die dort beobachtete Dynamik wird im Verlauf des Kapitels zum Vergleich mit der Umbelliferondynamik herangezogen. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 4.6 einige TA-Spektren aus der Arbeit von Kovalenko et al. zusammengefasst.<sup>[148]</sup> Der Vergleich von C153 insbesondere mit der Dynamik von Umbelliferon erlaubt es, Unterschiede zwischen den extrem effizient fluoreszierenden Aminocumarinen ( $\phi_{Fluor} \approx 100\%$ ) und dem in dieser Hinsicht stärker variablen Umbelliferon

( $\phi_{Fluor} = < 1\% - 50\%$ ) herauszuarbeiten.

## 4.2. Zeitaufgelöste Messungen an Cumarin und Umbelliferon

Der folgende Abschnitt stellt die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen transienten Absorptionsdaten von Cumarin und Umbelliferon vor. In dieser Messreihe wurden zwei Cumarine (Cumarin und Umbelliferon) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Beim Umbelliferon wurden als Lösungsmittelsysteme Methanol und Acetonitril, beim Cumarin zusätzlich noch Cyclohexan getestet. Die Reihenfolge, in der die Systeme vorgestellt werden, beginnt hier mit dem Umbelliferon, da dessen Dynamik weniger komplex ausfällt als die des unsubstituierten Systems. Die Dynamik des Cumarins wird anschließend im Vergleich diskutiert.

Für alle gezeigten Systeme erfolgte die Anregung mit Impulsen einer Zentralwellenlänge von 330 nm. Die Abfrage erfolgte mit einer breitbandigen  $\text{CaF}_2$ -Weißlichtquelle. Da die im Folgenden gezeigten Daten mit paralleler Polarisation von Anregung und Abfrage aufgenommen wurden, können Beiträge durch Rotationsrelaxation die gemessene Lebensdauer der Zustände beeinflussen. Einflüsse dieses Beitrags zum TA-Signal werden in Anhang C.3 diskutiert. Eine vollständige Darstellung der experimentellen Parameter findet sich in Anhang B.1.

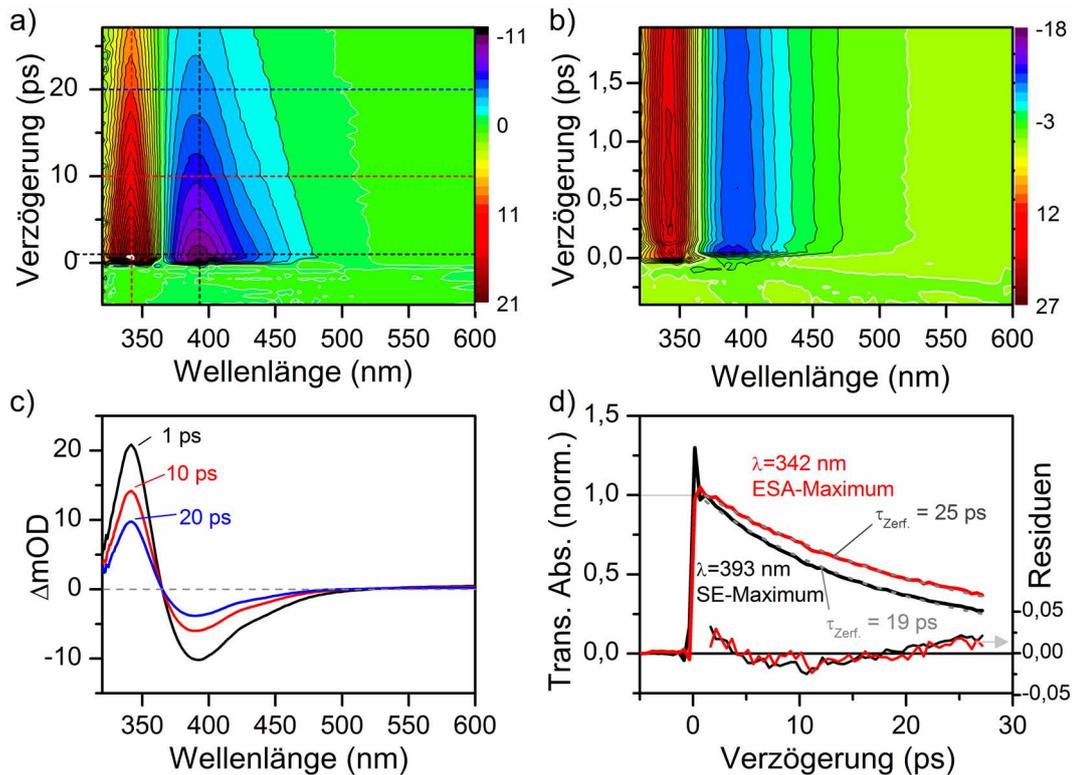
### 4.2.1. Transiente Absorption des Umbelliferons

#### Umbelliferon in Acetonitril

Abbildung 4.7 zeigt die spektral aufgelösten Daten einer transienten Absorptionsmessung (TA) von Umbelliferon in Acetonitril für Zeitskalen im ps-Bereich und die dazugehörigen Schnitte. Bei allen gezeigten TA-Signalen entsprechen negative Werte einer Zunahme der Transmission durch stimulierte Emission (SE) oder Ausbleichen des Grundzustandes (GSB). Positive Signalanteile sind demzufolge Signaturen einer Absorption angeregter Zustände (ESA).

Auffällig an Abbildung 4.7(a) ist zunächst die Abwesenheit eines GSB-Signals. Das lineare Absorptionsspektrum (Abb. 4.3) lässt erwarten, dass unterhalb von ca. 350 nm ein entsprechendes negatives TA-Signal zunehmend relevant wird. Bis zur Grenze des betrachteten Spektralbereichs dominiert jedoch eine ESA-Bande mit einem Maximum von 342 nm das Signal. Neben diesem ESA-Signal zeigt das TA-Spektrum von Umbelliferon eine stimulierte Emission als zweiten Hauptbeitrag. Das Maximum dieser SE-Bande findet sich bei 393 nm. Auf der Zeitskala unterhalb von 2 ps (vgl. Abb. 4.7(b)) lassen sich keine weiteren ultraschnellen Beiträge ausmachen.

Abbildung 4.7(d) zeigt drei spektrale Schnitte durch das TA-Spektrum von Umbelliferon zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten (vgl. gepunktete Linien in Abb. 4.7). Bei 368 nm deutet sich zwischen positiven ESA- und negativen SE-Beiträgen ein isosbestischer Punkt an. Da der Punkt durch eine Überschneidung von ESA- und SE-Bande erzeugt wird, ist



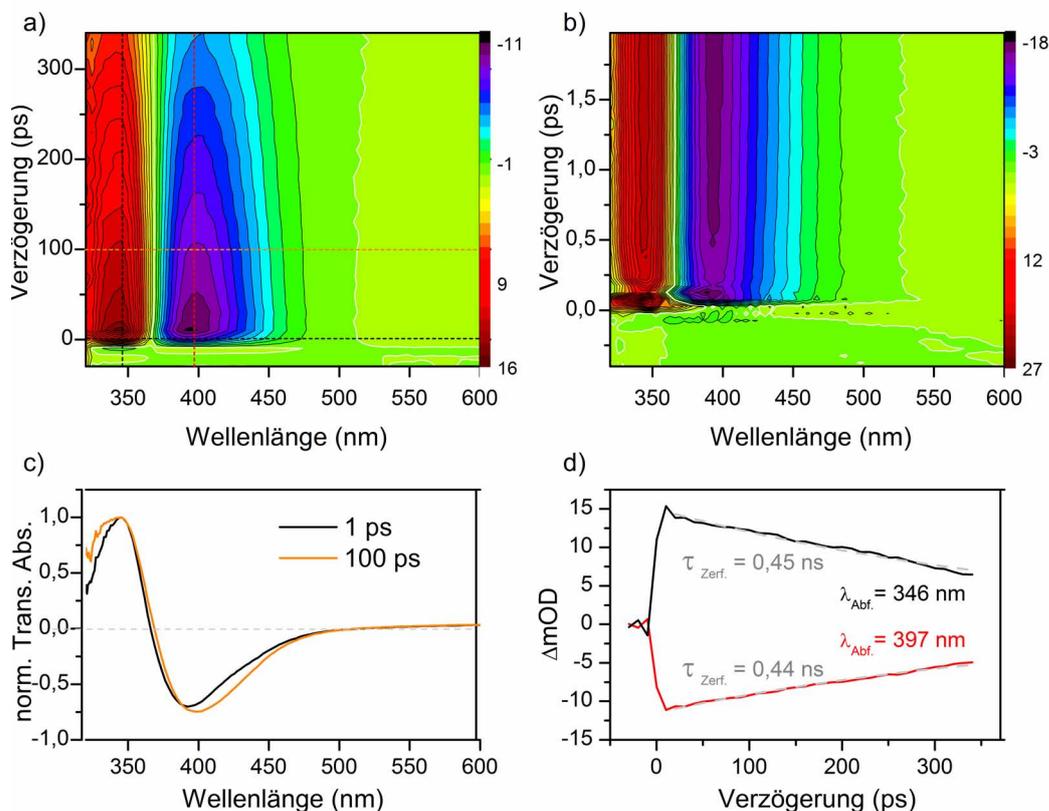
**Abbildung 4.7.:** Transiente Absorptionsdaten von Umbelliferon in Acetonitril. (a) Spektral aufgelöste TA-Daten als Konturplot. Die weiße Konturlinie zeigt die Nullgrenze an. Auf den ersten Blick ergibt sich der parallele Zerfall der Absorption eines angeregten Zustands (ESA) (positives Signal - warme Farbtöne) und eines stimulierten Emissionssignals (SE) (negatives Signal - kalte Farben). Auffällig ist die Abwesenheit eines Bleichens des Grundzustandes im Bereich von ca. 330 nm, dieses wird vollständig von der ESA überdeckt. (b) Die Kurzzeitdynamik unterhalb von 2 ps ist unauffällig. (c) Transiente Spektren. Der Punkt bei 368 nm erscheint als isobestischer Punkt. Genauere Betrachtungen zeigen jedoch ein von dieser Beschreibung abweichendes Verhalten. Dies wird insbesondere deutlich, wenn die Zerfallszeiten von ESA- und SE-Banden miteinander verglichen werden: (c) Normierte Transienten entlang der Maxima von SE- und ESA-Banden (die SE-Transiente ist daher positiv). Für beide finden sich abweichende Zerfallskonstanten. Dies deutet darauf hin, dass die hier beobachtete Dynamik nicht ausschließlich mit einem einfachen elektronischen 2-Niveau-System erklärt werden kann. Bei Anpassungen von monoexponentiellen Zerfallsfunktionen an die Daten zeigen sich die im unteren Abbildungsteil wiedergegebenen strukturierten Residuen.

eine Analyse der Zerfallszeiten beider Banden aufschlussreich. Im Fall eines isobestischen Punktes, bzw. eines reinen Zweiniveausystems, wären gleiche Zerfallszeiten zu erwarten. Hierbei ist wichtig zu beachten, dass zwei Gaußbanden mit entgegengesetztem Vorzeichen und einer Zerfallszeitabweichung von fast 50% in einer vergleichbaren Darstellung immer noch den Eindruck eines isobestischen Punktes erwecken. Abbildung 4.7(c) zeigt die normierten Transienten entlang der Maxima der beiden Banden. Die Analyse des Zerfalls zeigt deutlich, dass ESA- und SE-Banden mit unterschiedlichen Zeitkonstanten abklingen.

Das ESA-Maximum zerfällt mit ca. 26 ps signifikant langsamer als das SE-Maximum (ca. 19 ps). Beide Abklingzeiten wurden durch Anpassung einer monoexponentiellen Funktion gewonnen. Hierbei wird eine gute, allerdings keine perfekte Anpassung der Transienten erreicht. Betrachtet man die Residuen dieser Anpassung (ebenfalls dargestellt in Abb. 4.7(c)), so zeigt sich eine deutliche und für beide Transienten gleichartige Struktur.

### Umbelliferon in Methanol

In Abbildung 4.8 ist die Dynamik von Umbelliferon in Methanol zusammengefasst. Ein erster Vergleich zur Dynamik in Acetonitril zeigt keine grundsätzlichen Abweichungen bei den 2D-TA-Daten (Abbildungsteile (a) und (b)). Die bis über 300 ps aufgenommene Verzögerung in Abbildung 4.8(a) deutet eine wesentlich langsamere Dynamik in diesem Lösungsmittel an.



**Abbildung 4.8.:** Übersicht über die Dynamik von Umbelliferon in Methanol. (a) Das spektral aufgelöste TA-Signal ist qualitativ ähnlich zur Situation in Acetonitril, zeigt jedoch eine deutlich langsamere Dynamik. (b) Die Kurzzeitdynamik zeigt keine weiteren ausgezeichneten Signaturen. (c) Beim Vergleich der spektralen Schnitte bei Verzögerungen von 1 ps und 100 ps wird eine Kühlungsdynamik des Systems deutlich. (d) Die Zerfallszeiten beider Banden (ESA und SE) sind hier praktisch identisch ( $\tau_{\text{Zerf.}} \approx 450 \text{ ps}$ ).

Qualitativ betrachtet erscheinen auch die spektralen Schnitte (vgl. Abb. 4.8(c)) äquivalent

zum beobachteten Signal in Acetonitril. Ein Vergleich zwischen 1 und 100 ps Verzögerung in Abb. 4.8(c) zeigt ferner eine signifikante Rotverschiebung der SE-Bande zu späteren Zeiten. Für die ESA-Bande ergibt sich hingegen eine Verbreiterung im blauen Flügel. Die Maxima von SE- und ESA-Bande zeigen in Methanol gegenüber Acetonitril eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen von ca. 5 nm. Nach Abschluss der Kühlungsdynamik kann in Methanol ab ca. 30 ps ein isosbestischer Punkt bei 372 nm vermutet werden.

In Abbildung 4.8(d) sind wiederum Transienten entlang der Extrema beider Banden dargestellt. Die hier gemessenen Abklingzeiten fallen mit ca. 450 ps um einen Faktor 20 länger aus als in Acetonitril. In Methanol lässt sich praktisch keine Abweichung der Zerfallszeiten von ESA- und SE-Bande ausmachen, die hier beide im Bereich von 450 ps liegen.<sup>4</sup>

### Zusammenfassung und Diskussion der Umbelliferondynamik

Für Umbelliferon findet sich in beiden Lösungsmitteln zunächst eine qualitativ vergleichbare Dynamik, in Methanol ergibt sich jedoch ein deutlich langsamerer Ablauf. Die Dynamik wird dabei durch ein vergleichbares Abklingen von einem ESA- und einem SE-Beitrag dominiert. Die TA-Spektren von Umbelliferon in Acetonitril in Abb. 4.7(b) zeigen einen nahezu konstanten, jedoch nicht vollständig isosbestischen Punkt bei 368 nm. In Methanol, wo für beide Banden das gleiche Abklingverhalten beobachtet wird, zeigt sich nach Abschluss der Kühlungsdynamik dagegen ein isosbestischer Punkt bei 372 nm. Für ESA- und SE-Bande werden in Acetonitril abweichende Zeitkonstanten bestimmt, in Methanol sind beide Zeitkonstanten gleich.

Die Dynamik wird in beiden Systemen durch den Zerfall eines in seiner Form größtenteils konstanten TA-Spektrums dominiert. Für Umbelliferon wird ferner im betrachteten Spektralbereich eine vollständige Überlagerung der GSB-Region mit einer dominierenden ESA-Bande beobachtet.<sup>5</sup> Im aktuellen Spektralbereich der TA-Messungen ist es daher nicht möglich, die Abnahme des Grundzustandsbleichens zu beobachten.

Neben der deutlich langsameren Zerfallszeit von Umbelliferon in Methanol sind dort zwei weitere Unterschiede auffällig: Die in Abbildung 4.8(c) beobachteten spektralen Bewegungen beider TA-Banden deuten auf eine Kühlungsdynamik innerhalb der Vibrationsniveaus des Systems hin. Eine entsprechende Dynamik war in Acetonitril hingegen nicht zu beobachten. Hierbei sollte jedoch angemerkt werden, dass in Methanol durch solvatochrome Rotverschiebung ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  mehr Überschussenergie zur Verfügung steht, da beide Systeme mit demselben Anregungsspektrum untersucht wurden. Als weiterer Unterschied wurden in Methanol übereinstimmende Zerfallszeiten für beide Banden

---

<sup>4</sup> Eine Messung gleicher Zerfallszeiten für diese deutlich längeren Lebensdauern kann ferner als interne Referenz für eine korrekte Messung in Acetonitril dienen und sollte mögliche Fehler z. B. durch Schienenjustage ausschließen.

<sup>5</sup> Dies macht es unmöglich, durch Anpassung die Stärke des Grundzustandsbleichens zu ermitteln, da hier eine unterbestimmte Linearkombination das Signal des entsprechenden Spektralbereichs hervorruft. Anders gesprochen würde z. B. eine Veränderung der Amplitude des Grundzustandsbleichens nur zu einer entsprechenden Anpassung des ESA-Spektrums führen. Welche Skala beide Beiträge haben, ließe sich nur durch spektrale Anpassung von nicht überlagertem Grundzustandssignal in anderen Frequenzbereichen oder durch Kenntnis des ESA-Extinktionskoeffizienten ermitteln.

gemessen.

Welches Zerfallsmodell lässt sich aus der direkten Diskussion der TA-Spektren für Umbelliferon ableiten? Ein exakter isosbestischer Punkt spräche für den Zerfall eines elektronischen Zweiniveausystems. Auch die gleichbleibende Form der TA-Spektren in beiden Lösungsmitteln spricht für den Zerfall eines einzigen Zustandes, aus dem ESA- und SE-Signalbeitrag stammen. In Kombination mit einem Kühlungsverhalten sollte sich so die Zerfallsdynamik von Umbelliferon in Methanol näherungsweise beschreiben lassen. Ein vollständiges Modell für Umbelliferon muss jedoch auch die unterschiedliche Dynamik von SE- und ESA-Bande in Acetonitril erklären. Triplett-Zustände, die in Abschnitt 4.2.3 diskutiert werden, liefern weitere schwache Signalbeiträge, verändern die hier getroffenen Aussagen jedoch nicht. Eine weiterführende Diskussion des Systems erfolgt unter Verwendung von globaler Anpassung in Abschnitt 4.3.

### 4.2.2. Transiente Absorption des Cumarins

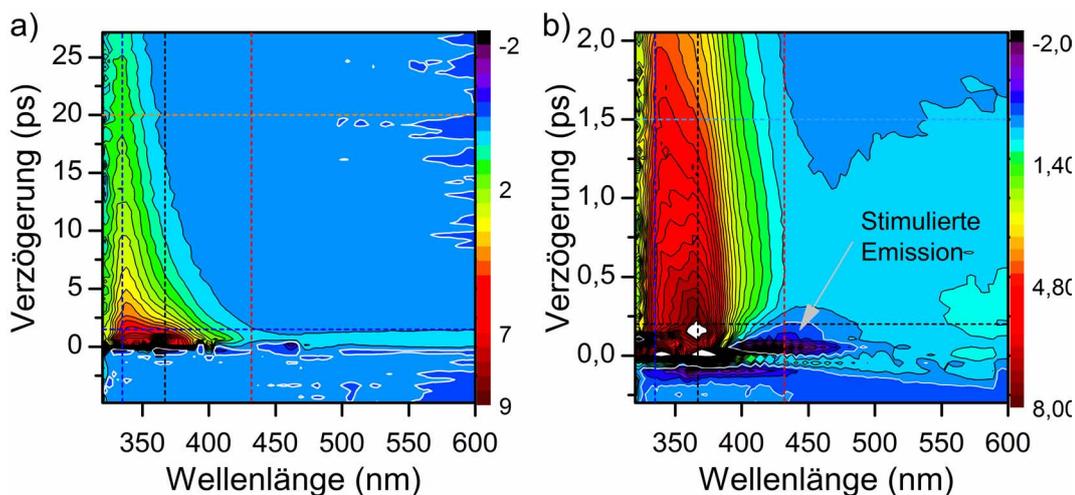
Der nun folgende Abschnitt stellt Messungen der Dynamik von Cumarin vor. Wie eingangs diskutiert, weist die Stammverbindung Cumarin praktisch keine messbare Fluoreszenz bei Raumtemperatur auf. Zumindest im Hinblick auf die SE-Beiträge zum TA-Signal lässt sich daher ein deutlich vom Umbelliferon abweichendes Verhalten erwarten. Die Abbildungen zeigen Daten aus spektral aufgelösten TA-Messungen von Cumarin in Acetonitril, Methanol und Cyclohexan.

#### Cumarin in Acetonitril

Abbildung 4.9 zeigt das spektral aufgelöste TA-Signal von Cumarin in Acetonitril. Wie im Umbelliferon überdeckt auch hier eine ESA-Bande vollständig die negative GSB-Signalkomponente im betrachteten Spektralbereich. Die Zeitskala des ESA-Zerfalls erscheint in Abb. 4.9(a) vergleichbar mit der von Umbelliferon in Acetonitril. Im Gegensatz zum Umbelliferon ist jedoch auf der ps-Zeitskala keinerlei Signalbeitrag durch stimulierte Emission zu erkennen.

Um die initiale Dynamik von Cumarin zu untersuchen, wurden die ersten 2 ps nach der Anregung mit einer zeitlichen Schrittweite von 50 fs vermessen. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 4.9(b) wiedergegeben. Auffälligstes Merkmal des Signals ist ein transient auftretendes SE-Signal zwischen 400 und 500 nm direkt nach der Anregung. Diese spektrale Verteilung liegt im Bereich der Fluoreszenz des Cumarins (vgl. Abb. 4.2). Innerhalb der ESA-Bande des Cumarins lässt sich eine deutliche Verschiebung zu blauen Wellenlängen bei längeren Verzögerungen ausmachen. Die Struktur des TA-Signals deutet dabei an, dass die beobachtete ESA-Region aus mehreren, unterschiedlich zerfallenden Banden zusammengesetzt ist.

Um die spektralen Details des TA-Signals von Cumarin besser einordnen zu können, wurden in Abbildung 4.10(a) spektrale Schnitte bei 200 fs, 1,5 ps und 20 ps aufgetragen. Die Schnitte in Abbildung 4.10(a) für spätere Zeiten zeigen deutlich, dass im ESA-Bereich zwei Banden existieren, von denen die blauere Bande (335 nm) eine signifikant längere Lebensdauer aufweist. Eine weitere Bande hat ein Maximum bei 370 nm und zerfällt



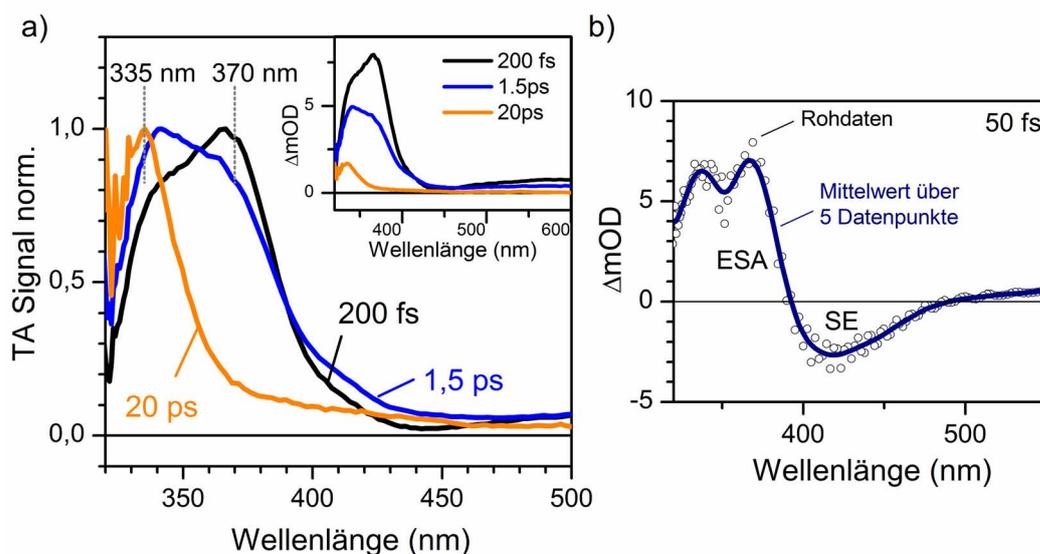
**Abbildung 4.9.:** 2D-TA-Messungen von Cumarin in Acetonitril. (a) Dynamik auf der ps-Zeitskala. Wie beim Umbelliferon ist auch hier kein Grundzustandsbleichen auszumachen, da es vollständig von einer ESA-Bande überlagert wird. Im Gegensatz zum Umbelliferon ist auch keine stimulierte Emission auf dieser Zeitskala erkennbar. Die eingezeichneten Linien entsprechen spektralen oder zeitlichen Schnitten, die weiter unten aufgetragen sind. (b) Dynamik  $< 2$  ps. Der negative Signalbeitrag zwischen 400 und 500 nm zeigt eine stimulierte Emission für sehr kurze Verzögerungen an. Direkt nach der Anregung wird also bei Cumarin ein Zustand populiert, der durchaus in der Lage ist, effektiv zu fluoreszieren. Die vertikalen Linien stellen die Wellenlängen entsprechender Schnitte dar, die in den nachfolgenden Graphen aufgetragen werden.

deutlich schneller, was die Bandbreitenabnahme im roten Flügel der ESA-Region erklärt, die sich in Abbildung 4.9(a) andeutet.

Das Auftreten des SE-Signals sollte sich ebenfalls in den TA-Spektren verifizieren lassen. Das TA-Spektrum bei 200 fs zeigt zwar kein negatives Signal im Bereich von 400-500 nm, dem Bereich der SE laut Abb. 4.10(b), es wird jedoch ein Minimum sichtbar, das bei einer Verzögerungszeit von 1,5 ps verschwunden ist. Viel deutlicher wird der SE-Beitrag für sehr kurze Verzögerungszeiten. Das in Abbildung 4.10(b) gezeigte Spektrum entspricht einer Verzögerung von 50 fs. Hierbei ist zu beachten, dass diese Verzögerung noch innerhalb des kohärenten Artefaktes liegt und daher nur qualitativ betrachtet werden sollte. Zusammenfassend konnten in den TA-Spektren damit vorrangig drei ausgezeichnete Wellenlängen identifiziert werden: je eine ESA-Bande bei 335 und 370 nm und ein SE-Beitrag zwischen 400-450 nm.<sup>6</sup>

Abbildung 4.11 zeigt Transienten entlang der drei gerade identifizierten Wellenlängen. Wie schon aus den spektralen Schnitten ersichtlich, zerfällt die Bande bei 370 nm deutlich schneller als die bei 335 nm (vgl. Abb. 4.11(a)). Für keine der beiden Banden kann mit der aktuellen Zeitauflösung eine durch das Molekül hervorgerufene Anstiegsdynamik beobachtet

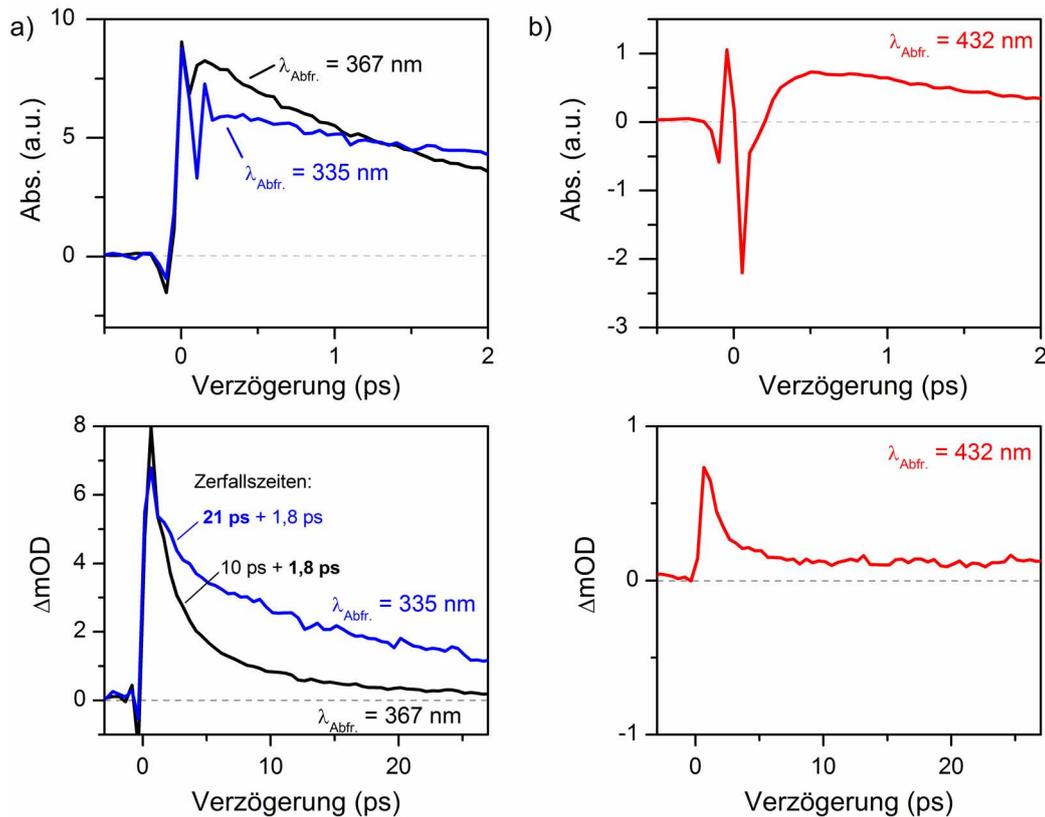
<sup>6</sup> Obwohl zwischen verschiedenen Lösungsmitteln und auch abhängig von der Verzögerung verschiedene Zentralwellenlängen für die beiden ESA-Banden gefunden werden, wird einheitlich jeweils die Bezeichnung 335- und 370-nm-Bande verwendet.



**Abbildung 4.10.:** *Spektrale Schnitte durch das transiente Absorptionsspektrum von Cumarin in Acetonitril. (a) Spektrale Schnitte nach Verzögerungen von 200 fs, 1,5 ps und 20 ps. Bei 200 fs ist im Bereich der stimulierten Emission bereits wieder eine ESA-Bande dominierend und das Signal somit positiv. Der Beitrag der SE lässt sich jedoch durch ein spektrales Minimum bei ca. 440 nm erkennen, das bei 1,5 ps nicht mehr vorhanden ist. Die ESA-Region zeigt zu frühen Zeiten ein Maximum bei 370 nm, bei späteren Zeiten zerfällt dieses Maximum schneller als eine weitere Bande der ESA bei 335 nm. Letztere zeigt ein deutliches Kühlverhalten, wie sich aus der deutlichen Blauverschiebung dieser Bande zwischen den Spektren bei 1,5 und 20 ps ablesen lässt. (b) Spektraler Schnitt 50 fs nach dem Zeitnullpunkt, noch innerhalb des kohärenten Artefakts.*

tet werden. Die Transiente im Bereich der stimulierten Emission (4.11(b)) zeigt vor allem durch das asymmetrische kohärente Artefakt den schnellen Abfall einer anfangs starken SE-Bande an. Die Dynamik der Transiente wird in dieser Zeitskala weiter durch einen ESA-Anteil bestimmt (vgl. Abb. 4.11(c)). Interessant ist die Beobachtung, dass in keiner der beiden ESA-Banden bei 335 nm oder 370 nm ein zur Dynamik der SE-Transiente passendes Verhalten gefunden werden kann. Beide Transienten zeigen zumindest innerhalb dieser qualitativen Betrachtung keine ultraschnelle Dynamik auf der Zeitskala unterhalb 500 fs.

Neben der Dynamik im Bereich unterhalb von 2 ps ist im Cumarin vor allem die innerhalb einer Zeitskala von 30 ps stattfindende Relaxation der ESA-Beiträge von Interesse (vgl. Abb. 4.11 (c)). Entlang der beiden ESA-Banden zeigt sich ein nicht monoexponentielles Abklingverhalten. Beide Banden überlappen also zumindest mit jeweils einem weiteren Beitrag. Um die relevanten Zeitkonstanten besser abschätzen zu können, wird ein einfaches lokales Zerfallsmodell an die TA-Daten angepasst. Die ESA-Banden des Cumarin-TA-Spektrums können mit einer Summe aus zwei Zerfallsfunktionen angepasst werden. Dabei wird eine kurze Zeitkonstante von 1,8 ps gefunden, welche die Bande bei 370 nm dominiert. Die dominierende Zerfallszeit der 335-nm-Bande liegt bei 21 ps. In



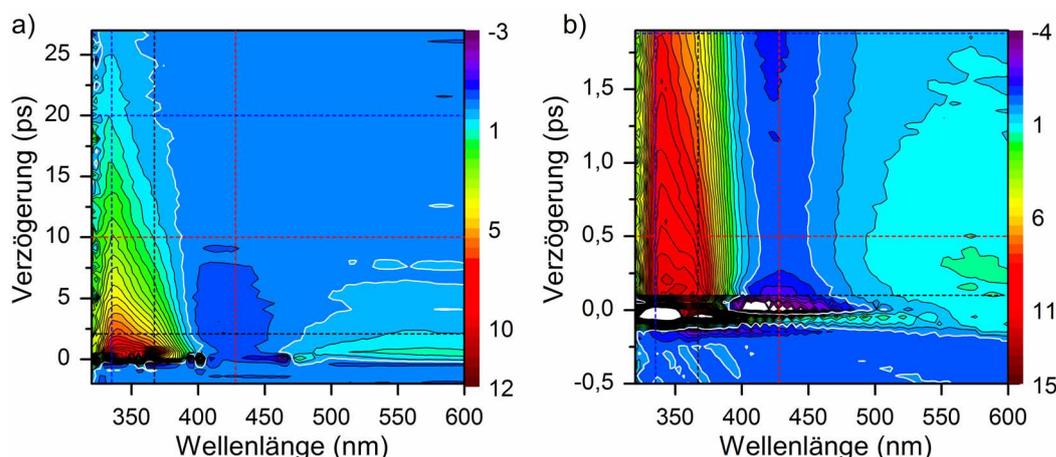
**Abbildung 4.11.:** Transienten der Cumarindynamik in Acetonitril. (a) Zerfallsverhalten der beiden ESA-Banden (vgl. senkrechte Linien in Abb. 4.9 und 4.10) auf der sub-2-ps-Zeitskala. Die 370-nm-Bande zerfällt deutlich schneller als die Bande bei 335 nm, beide zeigen jedoch keine mit der aktuellen Zeitaufösung darstellbare molekulare Anstiegsdynamik. (b) Dynamik entlang des SE-Maximums. Die ausgeprägte zeitliche Asymmetrie des kohärenten Artefakts im Bereich der SE entsteht durch die Überlagerung mit einer anfangs starken, aber schnell abklingenden SE, deren „Rest“ sich in der dargestellten Anstiegsdynamik der Transiente widerspiegelt. (c) Die beiden ESA-Banden auf der Zeitskala unterhalb von 30 ps. (d) Die Transiente bei 429 nm zeigt einen unterhalb von 30 ps nicht zerfallenden Beitrag.

beiden Banden lässt sich wechselseitig ein Beitrag der jeweils anderen identifizieren, wobei der langsame Beitrag zur 335-nm-Bande mit ca. 10 ps schneller zerfällt. Die Durchführung einer lokalen Anpassung zwischen beiden ESA-Banden zeigt eine lineare Abnahme der Zeitkonstante von 21 bis 10 ps zwischen den beiden Banden.

Für die Dynamik der SE-Region entlang einer Transiente bei 429 nm findet sich ebenfalls ein bemerkenswertes Verhalten bei späteren Zeiten: Diese klingt auf einen eindeutig von Null verschiedenen Wert ab, der innerhalb der Zeitskala kein weiteres Relaxationsverhalten mehr zeigt. Das Fehlen eines Abklingverhaltens legt als Interpretation die Beteiligung eines Triplett-Zustandes nahe, dessen Abklingzeiten weit oberhalb der hier betrachteten Zeitskalen liegen.

### Cumarin in Methanol

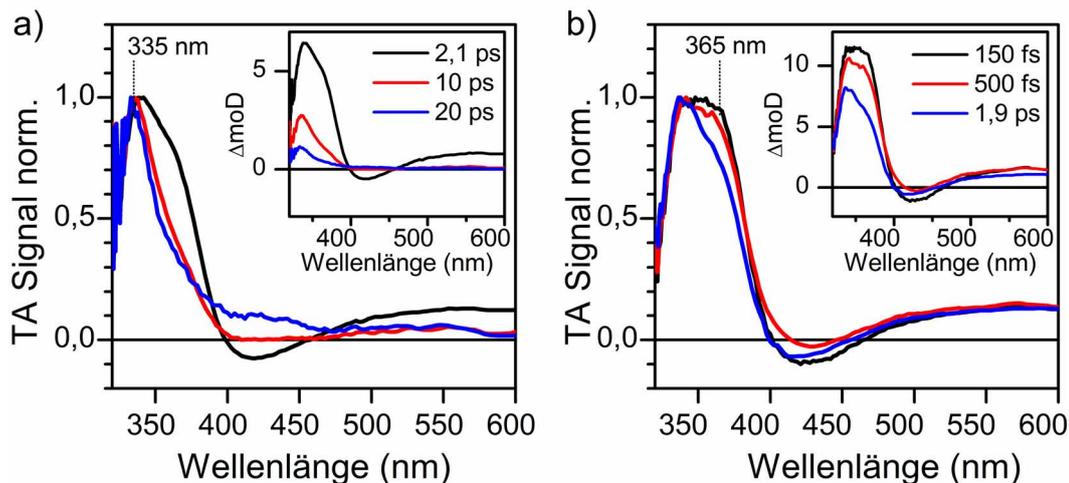
Wie schon im Zusammenhang der Umbelliferonmessung erläutert, ist bei Cumarinen grundsätzlich von einer starken Lösungsmittelabhängigkeit der Dynamik auszugehen. Im Umbelliferon äußert sich diese primär durch eine Zunahme der Lebensdauer um einen Faktor 20 beim Wechsel von Acetonitril auf Methanol. Im Folgenden wird nun der Einfluss des Lösungsmittels auf die Dynamik des nicht substituierten Cumarins beim Wechsel von Acetonitril auf Methanol untersucht.



**Abbildung 4.12.:** *Transiente Absorption von Cumarin in Methanol. (a) Relaxationsdynamik bis 27 ps. Auffällig ist in beiden Messungen, dass neben dem hier ebenfalls beobachtbaren ultraschnellen Abklingen der primären stimulierten Emission ein weiterer negativer SE-Beitrag mit einem Maximum im Bereich von 2,5 ps zu beobachten ist. (b) Die Kurzzeiddynamik unterhalb von 2 ps.*

Abbildung 4.12 stellt die spektral aufgelöste TA-Messung von Cumarin in Methanol als Konturplot dar. Aufseiten der ESA-Bande zeigt sich wieder eine deutliche Bandbreitenabnahme im roten Flügel hin zu späteren Zeiten (vgl. Abb. 4.12(a)). Auffällig ist dabei zunächst, dass hier keine signifikante Verlängerung der Lebensdauern auftritt, wie dies im System Umbelliferon-Methanol zu beobachten war. Der signifikanteste Unterschied zur Dynamik in Acetonitril ist ein deutlich langlebigerer SE-Beitrag zwischen 400-450 nm. Auf der Zeitskala unterhalb von 2 ps (Abb. 4.12 (b)) ergibt sich für diese Region zunächst wie in Acetonitril eine anfangs schnell zurückgehende stimulierte Emission. Nach einem Minimum steigt das Signal dann zu einem Maximum bei ca. 2,5 ps an. Das Verhalten von ESA- und SE-Region wird im Folgenden durch spektrale Schnitte (4.13) und Transienten (4.14) genauer betrachtet.

Die Struktur der ESA-Region ist in Methanol nicht ganz so stark ausgeprägt (vgl. Abb. 4.13(a)), wie im entsprechenden Acetonitrilspektrum. Aber auch hier sind eindeutig zwei Banden mit unterschiedlichem Zerfallsverhalten angelegt. Beim Blick auf die Transienten in Abbildung 4.14(a) und (c) lässt sich auch in Methanol für die Banden bei 335 und 370 nm kein Anstiegsverhalten auflösen, das von der Impulsantwort des TA-Aufbaus abweicht. Auch hier zerfällt die 370-nm-Bande deutlich schneller als die bei 335 nm. Die



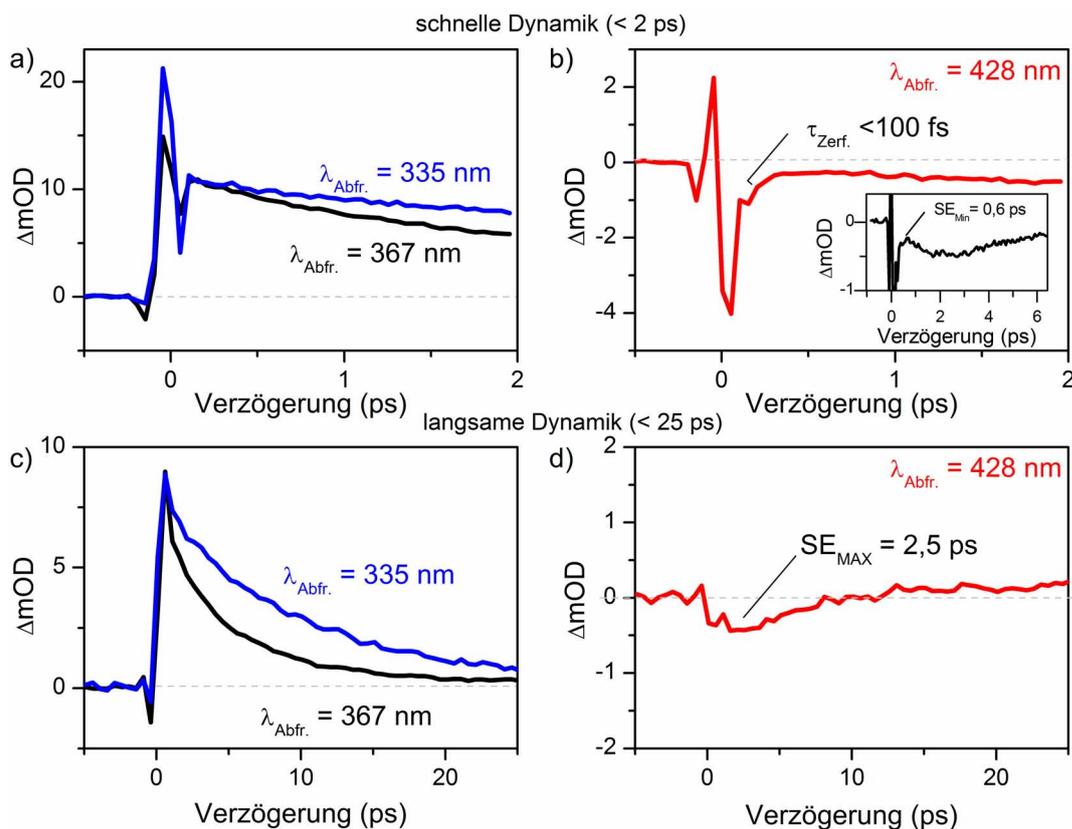
**Abbildung 4.13.:** *Transiente Absorptionsspektren von Cumarin in Methanol. (Die hier gezeigten Schnitte für die jeweilige Zeitskala sind in Abbildung 4.12 als gestrichelte Linien eingetragen.) (a) Wie in Acetonitril zeigt sich innerhalb der ersten 20 ps der relativ zur blauen ESA-Bande schnelle Zerfall der zweiten ESA-Bande bei 335 nm. Weiter fällt im normierten Datensatz eine neue Absorptionsbande in der Region der SE im TA-Spektrum bei 20 ps auf. (b) Die dargestellten TA-Spektren der initialen Dynamik des Systems zeigen, dass zwischen den deutlich negativen SE-Beiträgen (400-450 nm) bei 150 fs und 1,9 ps ein TA-Spektrum bei 500 fs fast ohne negativen Signalbeitrag existiert.*

Dynamik beider Banden lässt sich wieder durch ein biexponentielles Verhalten anpassen. Dabei wird die 335-nm-Bande von einer Zeitkonstante von ca. 11 ps dominiert, die Bande bei 370 nm durch eine Zeitkonstante von 2,9 ps. Anteile beider Zeitkonstanten finden sich jedoch in beiden Banden. Qualitativ zeigt die ESA-Region damit ein zum Acetonitril analoges Verhalten. Ein weiterer schwacher ESA-Beitrag kann sowohl in Acetonitril als auch in Methanol oberhalb ab ca. 460 nm identifiziert werden. Die Diskussion dieses Signals findet vergleichend zwischen verschiedenen Systemen in Anhang C.4.1 statt.

Für den Bereich der SE-Region deutete die Diskussion von Abbildung 4.12 ein komplexes Verhalten an. Nach einem schnellen Abfall des SE-Signals unterhalb von 500 fs wird ein zweites Maximum bei einer Verzögerung von ca. 2,5 ps erreicht. Diese Beobachtung findet sich auch in den spektralen Schnitten von Abb. 4.13(b). Im Bereich zwischen 400 und 470 nm ergibt sich bei 150 fs und 1,9 ps ein negatives Signal. Zunächst lässt sich so in Methanol eindeutig ein SE-Signal außerhalb des kohärenten Artefakts identifizieren.<sup>7</sup> Bemerkenswert ist, dass die beiden TA-Spektren bei ca. 500 fs von einer minimalen SE-Amplitude getrennt werden.

Das Verhalten kann entlang einer Transiente der SE-Region bei 425 nm näher betrachtet werden (vgl. Abb. 4.14(b) und (d)). Hier findet sich zunächst wie in Acetonitril ein schnelles Abklingen des SE-Signals zu frühen Zeiten mit einer Zeitkonstante von unter 100 fs hin zu einem Minimum der Signalamplitude bei ca. 600 fs. Daran anschließend bildet sich das

<sup>7</sup> Das Signal ist spektral weit von möglichen GSB-Beiträgen entfernt, sodass ein negatives Signal eindeutig stimulierte Emission anzeigt.

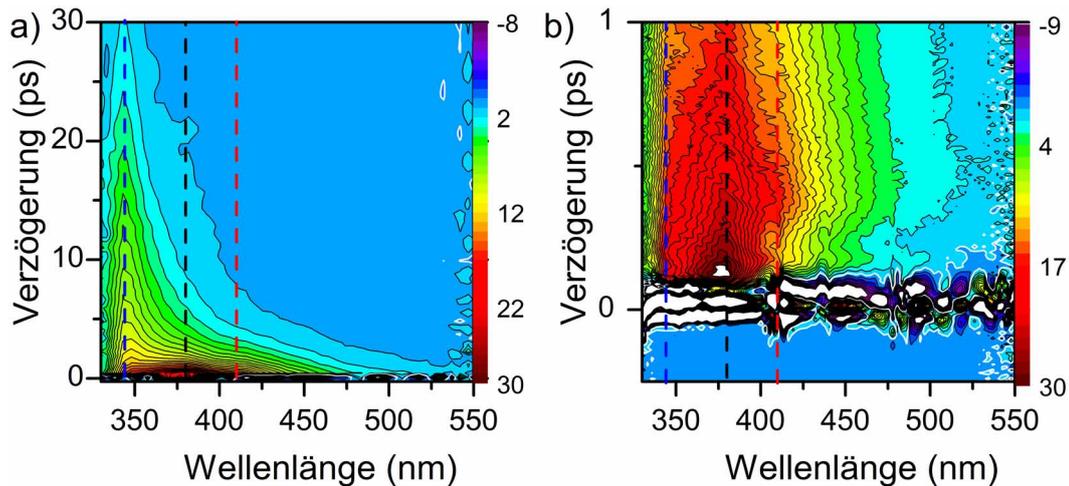


**Abbildung 4.14.:** Transienten von Cumarin in Methanol. Abbildungsteile (a) und (c) zeigen jeweils die schnelle (sub-ps) und langsame Dynamik entlang der beiden Maxima des ESA-Signals. Das Maximum der stimulierten Emission wird entsprechend in den Abbildungen (b) und (d) verfolgt. Es wird deutlich, dass sich nach einem schnellen Zerfall der SE-Bande ein Minimum der SE herausbildet (die Position des Minimums ist im kleinen Graph von Abb. (b) gut erkennbar und liegt bei ca. 600 fs). Auf der langen Zeitskala zeigt sich ein späteres Maximum der SE bei 2,5 ps und ein langlebiger Signalanteil, der die Transiente für Verzögerungen oberhalb von 10 ps dominiert.

zweite Maximum bei ca. 2,5 ps aus. Für Zeiten >10 ps dominiert ein positives Signal in diesem Spektralbereich, welches auch schon in den spektralen Schnitten identifiziert wurde. Das entsprechende Signal zeigt auch zu deutlich späteren Zeiten kein Abklingverhalten. Eine Diskussion dieses langlebigen Beitrags findet sich in Abschnitt 4.2.3.

### Cumarin in Cyclohexan

Aufgrund der deutlichen Änderung des photophysikalischen Verhaltens von Cumarin beim Wechsel der Lösungsmittel, insbesondere in der SE-Region, wird nachfolgend mit Cyclohexan ein weiteres Lösungsmittel getestet. Cyclohexan wurde dabei als Referenz für ein apolares, schwach solvatisierendes Lösungsmittel gewählt. Abbildung 4.15 fasst die



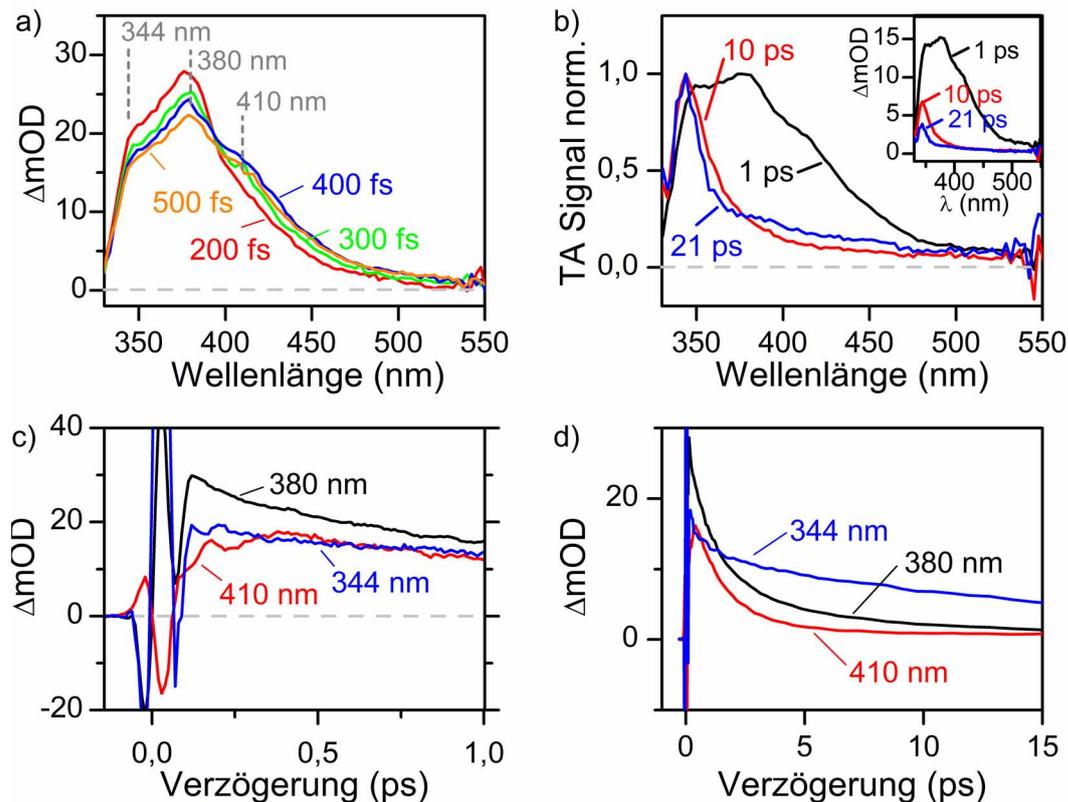
**Abbildung 4.15.:** *Transiente Absorption von Cumarin in Cyclohexan. (a) Spektral aufgelöste TA unterhalb von 1 ps. (b) TA im Bereich bis zu 30 ps. In beiden Fällen ist keine stimulierte Emission zu beobachten. In der kurzen Zeitskala fällt jedoch das Ansteigen eines positiven Signals in diesem Bereich auf.*

Resultate der TA-Messungen von Cumarin in Cyclohexan zusammen.<sup>8</sup>

Die Abbildungen 4.15(a) und (b) zeigen die spektral aufgelöste TA-Messung des Systems. Auch hier ist wieder im zugänglichen GSB-Bereich kein negatives Signal auszumachen. Auffällig ist im Vergleich zu den beiden anderen Lösungsmitteln (Abbildungen 4.12 und 4.9(b)), dass keinerlei negative Signalbeiträge durch SE auftauchen. Dadurch erscheint in Abbildung 4.15(a) die ESA-Region durchgängig bis unterhalb von 500 nm. Auch auf der kurzen Zeitskala in Abb. 4.15(b) können keine Beiträge durch eine stimulierte Emission ausgemacht werden. Auffällig ist allerdings die Ausdehnung der ESA-Bande zu längeren Wellenlängen hin bei einer Verzögerung von ca. 250 fs. Zur detaillierteren Betrachtung der Cyclohexan-Datensätze erfolgt im Anschluss eine Diskussion der Dynamik anhand der in Abbildung 4.16 gezeigten spektralen und zeitlichen Schnitte.

Die schon in Acetonitril und Methanol identifizierte ESA-Banden bei 370 und 335 nm werden auch hier wieder aufgefunden. Für beide Banden ergeben sich in Cyclohexan jedoch leicht verschobene Wellenlängen von ca. 344 nm und 380 nm Zentralwellenlänge (vgl. Abb. 4.16(a)). Auch hier zerfällt die energieärmere der beiden Banden deutlich schneller (wichtigste Komponente:  $\tau_{Zerf.1} \approx 1$  ps; 2. Komponente:  $\tau_{Zerf.2} \approx 8$  ps), wie sich anhand der 2D-Daten (Abb. 4.15(b)), der TA-Spektren (4.16(b)) und der Transienten (4.16(f)) gut nachvollziehen lässt. Die energiereichere ESA-Bande zerfällt bei Anpassung mit zwei Zerfallskomponenten primär mit einer Zeitkonstante von 18 ps, zeigt aber auch einen Anteil des 1-ps-Beitrags. In dieser Hinsicht verhalten sich die Banden vergleichbar zur Situation in den beiden anderen Lösungsmitteln, die schnelle Zeitkonstante zeigt hier mit 1 ps das schnellste Abklingverhalten der betrachteten Lösungsmittel. Auch in

<sup>8</sup> Abweichend von den bisher vorgestellten Daten wurde diese Messung mit dem Aufbau für die weiter unten diskutierten globalen Analysen aufgenommen (vgl. Anhang B.1).



**Abbildung 4.16.:** TA-Spektren und Transienten von Cumarin in Cyclohexan. (a) Und (b) zeigen spektrale Schnitte bei verschiedenen Verzögerungen ((a)  $\leq 500$  fs und (b)  $\leq 21$  ps). Hierbei sind drei Banden in der ESA-Region auszumachen, die mit 344, 380 und 410 nm markiert sind. (c) Und (d) stellen Transienten entlang dieser ausgewählten ESA-Banden dar.

Cyclohexan kann für die ESA-Beiträge bei 344 und 380 nm im Rahmen der aktuellen Zeitauflösung keine molekulare Anstiegsdynamik aufgelöst werden (vgl. Abb. 4.16(c)). In Abbildung 4.16(b) wird im TA-Spektrum bei 21 ps wieder der Absorptionsbeitrag eines langlebigen Signals ab ca. 370 nm deutlich.

Bei Betrachtung der spektralen Schnitte in der Region, in der eine SE erwartet würde, auf der Zeitskala der ersten 400 fs nach der Anregung (vgl. Abb. 4.16(a)) zeigt sich der Anstieg einer Schulter bei 410 nm. Der Anstieg lässt sich sowohl im 2D-Graph (Abb. 4.15(b)) als auch in den entsprechenden spektralen Schnitten (4.16(a)) sehr gut verfolgen. Auch die entsprechende Transiente in Abbildung 4.16(c) bei 410 nm zeigt das molekulare Anstiegsverhalten nach dem kohärenten Artefakt deutlich. Das Anstiegsverhalten führt zu einem Maximum bei ca. 400 fs. Beim Zerfall der Transiente ergibt sich eine ungefähre Zeitkonstante von 1,5 ps.

### Zusammenfassung und Diskussion der Cumarin-Dynamik

An dieser Stelle sollen die bisherigen Ergebnisse für Cumarin in den drei betrachteten Lösungsmitteln noch einmal kurz zusammengefasst werden. Das einheitlichste Bild existiert aufseiten der beiden ESA-Banden, die sich vergleichbar in allen drei Lösungsmittelsystemen identifizieren lassen. Dabei zerfällt die 370-nm-Bande immer schneller als die Bande bei 335 nm. Für keine der beiden Banden konnte ein molekularer Beitrag zur Anstiegsdynamik abweichend von der Impulsantwort des TA-Spektrums aufgelöst werden.

Für die Region der stimulierten Emission zeigt sich in Cumarin ein komplexes Bild. Zunächst lässt sich in Methanol und Acetonitril ein ultraschnelles Abklingen eines SE-Signals auf einer Zeitskala unterhalb von 100 fs identifizieren. Beim Wechsel auf Cyclohexan konnte kein negativer Signalbeitrag direkt beobachtet werden. Beim Vergleich des typischen TA-Spektrums von Umbelliferon (Abb. 4.7(b)) mit dem TA-Spektrum von Cumarin in Acetonitril bei einer Verzögerung von 50 fs (Abb. 4.10(b)), fällt eine vergleichbare Spektrenform aus benachbartem ESA- und SE-Beitrag auf. Basierend darauf und auf den sehr ähnlichen Eigenschaften beider Verbindungen in quantenchemischen Rechnungen liegt die Arbeitshypothese nahe, dass sowohl im Umbelliferon als auch im Cumarin anfangs ein ähnlicher, fluoreszierender Zustand besetzt wird. Im Cumarin müssen allerdings sehr effektive strahlungslose Kanäle existieren, die diesen Zustand rasch entvölkern.<sup>9</sup>

Im Bereich oberhalb von 500 nm zeigen alle Systeme einen schwachen ESA-Beitrag. Ein Vergleich der Kinetik dieser Region mit den hier betrachteten Beiträgen erfolgt zusammen mit einer weitergehenden Diskussion in Anhang C.4.

Eine weitere Herausforderung für ein Modell der Relaxation von Cumarin ergibt sich durch das SE-Signal in Methanol. Dabei muss das Wiederauftauchen der stimulierten Emission mit einem Maximum bei 2,5 ps erklärt werden. Bemerkenswert ist dabei ferner, dass beide SE-Beiträge durch ein Minimum bei etwa 500 fs getrennt werden und nicht direkt z. B. als biexponentielles Signal ineinander übergehen. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte ein intermediäres Ansteigen eines weiteren ESA-Beitrages sein, der das entsprechende Minimum verursacht und mit einem eigentlich exponentiell abklingenden SE-Signal überlappt.

Weiterhin wurden langlebige Signalkomponenten vor allem im spektralen Bereich der SE identifiziert. Zur Abschätzung, ob es sich dabei um Signaturen von Triplettzuständen handelt, ist eine Messung über einen größeren Verzögerungsbereich notwendig. Eine entsprechende Diskussion findet sich in Abschnitt 4.2.3.

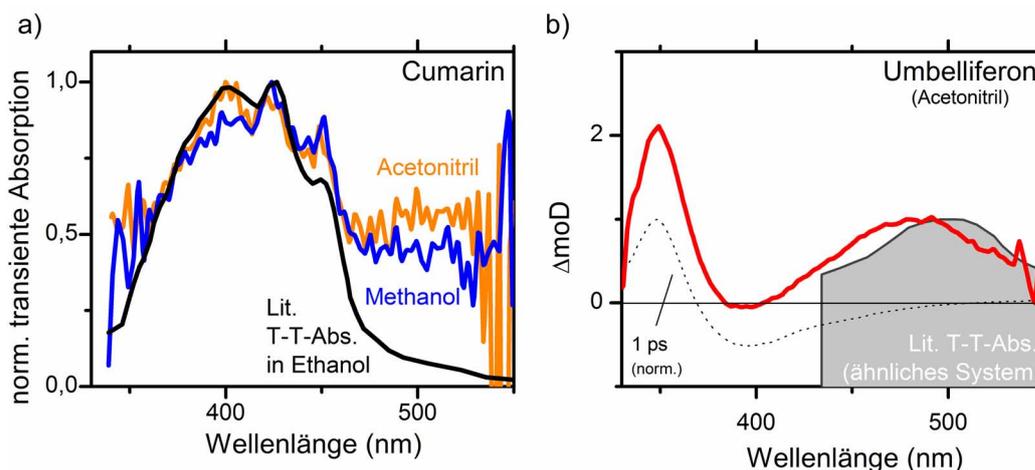
Allgemein wird deutlich, dass im hier betrachteten Abfrage-Spektralbereich in fast allen Regionen deutliche Überlappungen zwischen verschiedenen Komponenten stattfinden. Aufgrund der starken Überschneidung verschiedener Banden ist eine umfassende lokale Analyse von Transienten oder Spektren nicht empfehlenswert (vgl. z. B. SE-Transienten in Methanol in Abb. 4.14). Zur genaueren Interpretation der hier diskutierten Daten wird daher auf die weiter unten beschriebene globale Anpassung zurückgegriffen. Vorher erfolgt zunächst noch die gemeinsame Diskussion der Triplett-Beiträge in Cumarin.

---

<sup>9</sup> Alternativ ist auch ein ESA-Signal denkbar, das rasch ansteigt und das SE-Signal so überdeckt.

### 4.2.3. Triplettbeiträge zu den transienten Spektren

Wie bereits erwähnt, zeigt Cumarin in den betrachteten Lösungsmitteln einen langlebigen Beitrag, der besonders bei den Wellenlängen der stimulierten Emission auffällig ist. Innerhalb von 100 ps ist kein Abklingen dieses Signals zu beobachten. Damit existiert der Beitrag deutlich länger als alle anderen beobachteten Dynamiken. Eine Zuordnung dieses Signals zu einer Absorption innerhalb der Triplettzustände (T-T-Absorption) ist demnach naheliegend. In Abbildung 4.17(a) werden für Cumarin in Acetonitril und Methanol die transienten Spektren für Verzögerungen oberhalb von 95 ps gezeigt<sup>10</sup> Vergleicht man diese Spektren mit T-T-Absorptionsspektren, die z. B. von Uesuigi et al. vermessen wurden,<sup>[149]</sup> so zeigt sich deutlich, dass das beobachtete Spektrum aus einem Triplett-Zustand stammt. Die drei Maxima der Triplettstruktur bei 400, 425 und 450 nm werden von der Messung im aktuellen TA-Aufbau gut reproduziert. Auf der Mikrosekunden-Zeitskala, welche mit dem aktuellen Aufbau nicht zugänglich ist, wurden von Uesugi et al. noch zwei weitere spektrale Signaturen gefunden:<sup>[149]</sup> Die transiente Absorption des Radikal-Anions zeigt eine langlebige Bande mit einem Peak bei 368 nm. Ein weiterer Peak bei 345 nm wird dem Radikal-Kation des Cumarins zugeordnet.



**Abbildung 4.17.:** Identifikation der Triplett-Beiträge zu den TA-Spektren von Cumarin. (a) Gemittelte TA-Spektren von Cumarin in Methanol (blau) und Acetonitril (orange) für späte Abfrage-Verzögerungen (>95 ps). Der Vergleich mit einer Triplett-Triplett-Absorption (T-T-Abs., schwarze Kurve) aus der Literatur<sup>[149]</sup> zeigt deutlich, dass für späte Zeiten die Absorption des Triplettzustandes das Signal dominiert. (b) Die rote Kurve zeigt den Mittelwert der transienten Absorption von Umbelliferon bei Verzögerungen von 95-155 ps. Der Vergleich mit einem Literaturspektrum von 7-Hydroxy-4-Methylcumarin<sup>[150]</sup> (gemessen in Methyl-Cyclohexan), zeigt dass, auch hier die Annahme einer T-T-Absorption nahe liegt. Aufgrund der längeren Lebensdauer der Singulett-Zustände sind hier allerdings noch entsprechende Signalanteile im TA-Spektrum sichtbar. Ein normiertes Spektrum bei einer Verzögerungszeit von 1 ps ist zu Vergleichszwecken ebenfalls eingezeichnet.

Als mögliche Referenzdaten für die T-T-Absorption in Umbelliferon können Messun-

<sup>10</sup>Dargestellt sind die gemittelten transienten Spektren bei Verzögerungszeiten von 95-150 ps.

gen der Verbindung 4-Methyl-Umbelliferon in apolaren Lösungsmitteln herangezogen werden.<sup>[150]</sup> In Abbildung 4.17(b) zeigt sich in der Region  $>450$  nm eine gute Übereinstimmung der gemessenen TA-Spektren mit der T-T-Absorption aus der Literatur. Bei der beobachteten spektralen Verschiebung ist zu berücksichtigen, dass hier nur ähnliche Verbindungen verglichen werden, die zudem noch in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen wurden. Region und Form der T-T-Absorption deutet jedoch eindeutig auf ein vergleichbares Signal hin.

In beiden Verbindungen konnten demnach Triplett-Beiträge identifiziert werden. Bei Betrachtung des Anteils der langlebigen Signalanteile zu den Transienten des vorherigen Abschnitts wird jedoch deutlich, dass der absolute Beitrag der Triplett-Spektren zu den TA-Signalen im Allgemeinen gering ausfällt. Die geringen Quantenausbeuten des Intersystem-Crossing in Cumarin bei den betrachteten Lösungsmitteln deckt sich mit dieser Beobachtung.<sup>[145]</sup>

### 4.3. Target-Analyse von Cumarin und Umbelliferon

Die bisherige Auswertung der TA-Daten zeigt, dass sich im betrachteten Abfrage-Spektralbereich gerade im Cumarin in fast allen spektralen Regionen deutliche Überlagerungen verschiedener Beiträge ergeben. Eine Möglichkeit, derartige Spektren effektiv zu beschreiben, liegt in der Anpassung des gesamten TA-Spektrums mit einem einzigen Satz von kinetischen und spektralen Parametern im Rahmen einer globalen Analyse.<sup>[151–153]</sup> Hierbei wird die Kinetik des Systems für alle betrachteten Wellenlängen durch eine geringe Anzahl monoexponentieller Zerfallsprozesse beschrieben. Die spektralen Gewichte dieser Zerfallsfunktionen werden als „Decay Associated Spectra“ oder DAS bezeichnet. Diese Modellierung gibt dabei Aufschluss über die notwendige Anzahl von Zuständen, die zur Beschreibung eines Systems erforderlich ist. Zustände im Sinn dieser Analyse müssen keine abgegrenzten elektronischen Zustände sein, es können durch zwei Zustände z. B. auch Strukturrelaxationen (Kühlungsprozesse) beschrieben werden.<sup>11</sup>

Die globale Analyse kann zur „Target-Analyse“ ausgeweitet werden, wenn anstelle parallel zerfallender Zustände ein komplexes kinetisches Netzwerk angenommen wird.<sup>[151, 153, 154]</sup> Entspricht dieses Netzwerk einer korrekten Beschreibung der Kinetik des Systems, so sind die erhaltenen Spektren, auch als SAS (Species Associated Spectra) bezeichnet, reale Signaturen der beteiligten Zustände. Die Bewertung der erhaltenen Spektren nach physikalischen Kriterien erlaubt es, die Plausibilität des angenommenen Netzwerkes zu überprüfen. Eine korrekte Target-Analyse liefert demnach die Ratenkonstanten des Kinetiknetzwerkes und die Spektren der beteiligten Zustände.

Die notwendigen Algorithmen und die Software, welche zur Durchführung der globalen Analysen und Target-Analysen im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurden, werden in Anhang C.1 vorgestellt. Um beide Analysemethoden effektiv einsetzen zu können,

---

<sup>11</sup> Im hier verwendeten Kompartiment-Modell der Kinetik können keine dynamischen Verschiebungen von Spektren, wie sie z. B. durch dynamische Stokes-Verschiebung auftreten, direkt modelliert werden. Um einen solchen Prozess zu modellieren, sind daher zwei Zustände nötig, die sequenziell zerfallen.

wurde im Rahmen der Arbeit dazu eine entsprechende Anpassungsumgebung unter der Programmiersprache LabView und des Programmpaketes "TIMP"<sup>[155]</sup> entwickelt.

Target-Analysen basieren meist auf der Annahme eines Kinetiknetzwerkes, welches basierend auf Vorwissen über das betrachtete System aufgestellt wird. Im Fall von Umbelliferon wäre dies z. B. die Annahme, dass die Dynamik primär durch den direkten Zerfall eines angeregten Singulett-Zustands in den Grundzustand bestimmt wird. Aufbauend darauf können dann zusätzliche Beiträge wie z. B. die Absorption des Triplets betrachtet werden. Schließlich kann so ein hypothetisches Kinetik-Netzwerk entwickelt werden, dessen Eigenschaften im Rahmen einer Target-Analyse getestet werden. Für Cumarin ergibt sich anhand der bisherigen Auswertung der TA-Daten noch kein naheliegendes Kinetiknetzwerk. Im Folgenden wird versucht, durch Vergleich verschiedener Netzwerke wie sequentieller und paralleler Kinetik weitere Argumente für einen bestimmten Mechanismus zu entwickeln.

### **Globale Analysen der Cumarin- und Umbelliferondynamik**

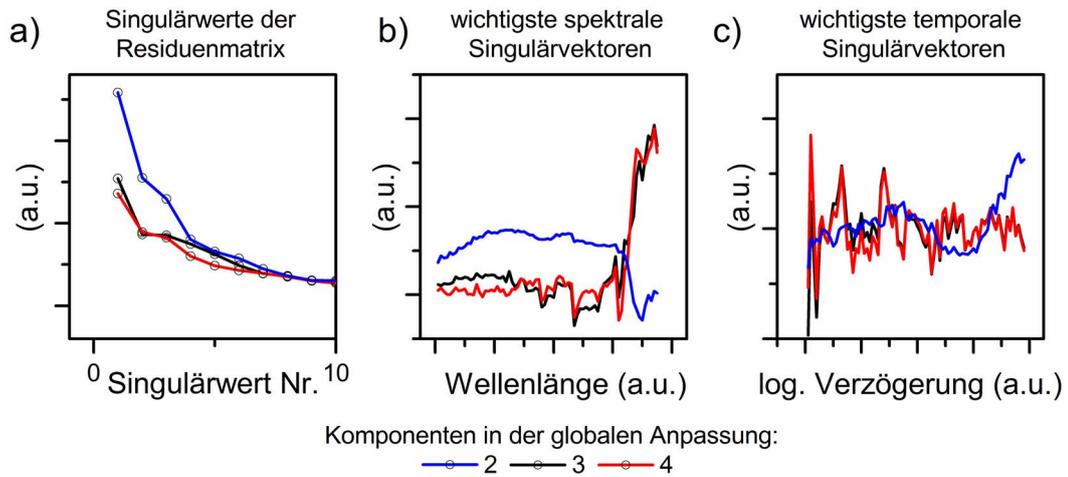
Globale Analysen bilden die Grundlage für die Anpassungen mittels Target-Analyse, da hiermit Informationen über die minimale Zahl der notwendigen Zustände gewonnen werden können. Um einen unabhängigen Startpunkt für eine Target-Analyse ohne weitere einschränkende Annahmen zu erhalten, wird daher zunächst mittels globaler Analyse die Zahl der Zustände bestimmt, mit der sich eine vollständige Beschreibung der Kinetik erzielen lässt. Eine Target-Analyse kann ohne den Einsatz von Einschränkungen durch physikalisches Vorwissen nicht mehr Zeitkonstanten anpassen als die entsprechende globale Analyse, die zu einer vollständigen Beschreibung des Systems führt. Für alle globalen Anpassungen (auch Target-Analysen) wird der Verzögerungsbereich des kohärenten Artefaktes ausgespart.

Der beste Ausgangspunkt zur Bewertung der Anpassung durch eine globale Analyse ist die Analyse der Residuenmatrix. Zeigt diese Differenzmatrix zwischen Anpassung und Experiment eine deutlich vom Rauschen abweichende Struktur, so ist die Dynamik noch nicht vollständig modelliert. Eine mathematische Beurteilung der Residuen-Struktur kann durch Singulärwertzerlegung (SVD) geschehen.<sup>[152]</sup> Diese identifiziert Beiträge, welche sowohl in Zeit- als auch Wellenlängenachsen eine signifikante Struktur aufweisen.<sup>12</sup> Dabei werden drei Komponenten zurückgegeben: spektrale und temporale Singulärvektoren und die Singulärwerte, die eine Gewichtung der Vektorpaare vornehmen. Zeigen beide Vektoren eines Singulärvektorpaares eine vom Rauschen abweichende Form, zeigt dies eine Struktur des Residuums an. Auch ein Vergleich der Singulärwerte zeigt, ob eine dominierende Komponente in der Singulärwertzerlegung existiert.

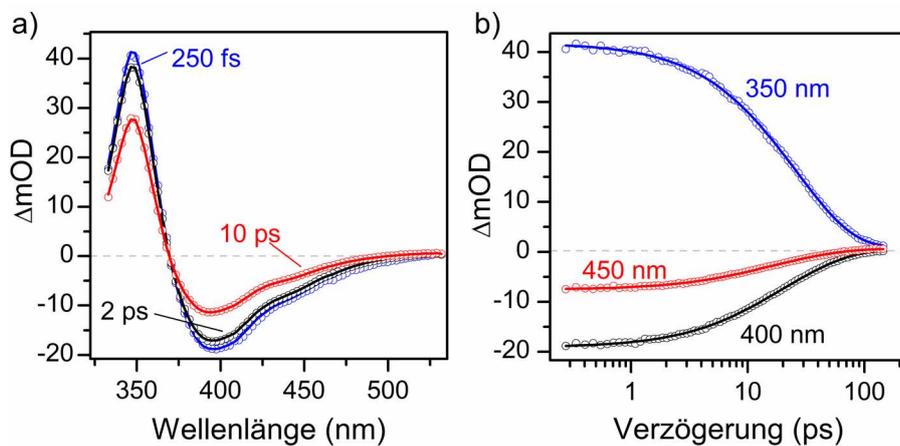
Eine entsprechende Analyse ist in Abbildung 4.18 für die globale Analyse von Umbelliferon in Acetonitril dargestellt. Dabei wurde die SVD-Analyse der Residuenmatrix für eine globale Anpassung mit zwei, drei und vier Komponenten wiederholt. Bei zwei Kompen-

---

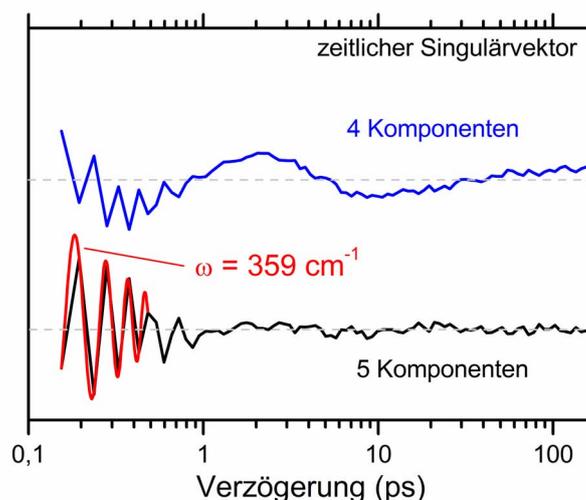
<sup>12</sup>Eine Singulärwertzerlegung teilt eine Eingangsmatrix in eine Linearkombination von Matrizen auf, die sich als äußere Produkte zweier Vektoren konstruieren lassen. Die Gewichte ergeben sich dabei durch den sogenannten Singulärwert. Die SVD erlaubt es so, auf mathematischem Weg die Strukturierung der Residuenmatrix zu untersuchen.



**Abbildung 4.18.:** Singulärwertzerlegung der Residuenmatrix von Umbelliferon in Acetonitril bei Anpassung mit einer unterschiedlichen Komponentenanzahl. Bei zwei Komponenten ergibt sich noch eine deutliche Strukturierung der Vektoren. Zwischen drei und vier Komponenten lässt sich kaum mehr ein Unterschied ausmachen und die zeitlichen Singulärvektoren entsprechen dem Rauschen.



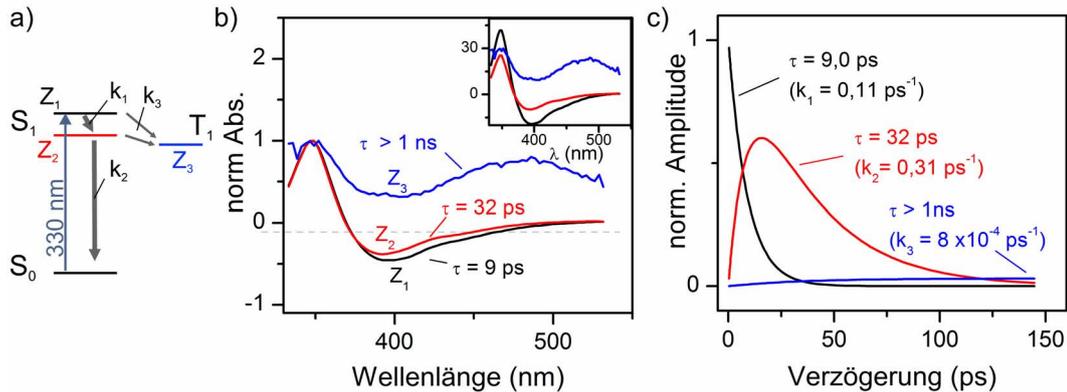
**Abbildung 4.19.:** Beispiel für die Qualität der Anpassung, die bei allen dargestellten globalen Analysen und ebenfalls bei den Target-Analysen erreicht wurde. Die Datenpunkte zeigen die Messung, die durchgezogenen Kurven die Anpassung. Die Daten stammen aus der Anpassung der Umbelliferondynamik in Acetonitril mit drei Komponenten.



**Abbildung 4.20.:** Vergleich der zeitlichen Singulärvektoren der Residuenmatrix bei Anpassung der Dynamik von Cumarin in Acetonitril. Die globale Analyse mit vier Komponenten zeigt einen deutlich strukturierten Singulärvektor auch für späte Zeiten. Bei Anpassung mit fünf Komponenten verbleibt nur ein oszillierendes Signal, das innerhalb einer Pikosekunde abklingt.

ten zeigen sich ein dominierender erster Singulärwert und eine deutliche Struktur beider Singulärvektoren. Die Anpassung mit drei Komponenten zeigt vor allem im zeitlichen Singulärvektor (vgl. Abb. 4.18(c)) praktisch gar keine vom Rauschen abweichende Struktur mehr. Bei Verwendung von vier Komponenten ist kaum eine Veränderung der SVD erkennbar. Damit ist auf mathematischem Weg gezeigt, dass die Qualität der Anpassung bei drei Komponenten ein Limit erreicht hat. Weitere Komponenten erzielen demnach keine Verbesserung der Anpassung mehr. Bei einem Modell mit mehr als drei Komponenten ohne weitere Einschränkungen z. B. der Spektrenform liegt demnach eine Überanpassung vor. Als Beispiel für die erzielte Anpassungsqualität ist in Abbildung 4.19 die zeitliche und spektrale Anpassung des gerade diskutierten Umbelliferon-Acetonitril-Datensatzes mit drei Komponenten dargestellt. Eine hier gezeigte Anpassungsqualität wird für alle hier beschriebenen globalen Analysen (auch Target-Analysen) erreicht.

Eine entsprechende globale Analyse wurde auch im Cumarin-System durchgeführt. In Abbildung 4.20 sind die zeitlichen Singulärvektoren der Residuen-SVD gezeigt. Bei vier Komponenten zeigt sich ein deutlich vom Rauschen abweichendes Verhalten des Vektors für alle Zeiten. Die Verwendung von fünf Komponenten hingegen erzeugt praktisch keine Beiträge mehr für Zeiten oberhalb von 1 ps. Für kurze Zeiten zeigt sich ein abklingender oszillierender Beitrag, der bei Anpassung durch eine gedämpfte Sinusfunktion eine Frequenz von  $359 \text{ cm}^{-1}$  ergibt. Acetonitril zeigt eine Raman-aktive Mode bei  $379 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[156]</sup> die auch im reinen Lösungsmittel durch impulsive Raman-Anregung mit dem verwendeten Pump-Impuls einen deutlichen Oszillationsbeitrag zum TA-Signal erzeugt. Die leichte Verschiebung der Wellenzahl sollte in der zu geringen Abtastfrequenz der Verzögerungsachse begründet liegen, die im aktuellen Experiment nicht auf die Bestimmung von Moden, sondern auf das Verfolgen von Populationsdynamiken optimiert war.



**Abbildung 4.21.:** Target-Analyse der Umbelliferondynamik in Acetonitril. (a) Kinetisches Modell, das in der Target-Analyse angepasst wird. ( $Z_{1-3}$  markieren die Zustände und  $k_{1-3}$  die Ratenkonstanten der Anpassung). (b) Normierte SAS-Spektren der einzelnen Komponenten. Der kleine Graph zeigt die Originaldaten. (c) Populationsdichten in den einzelnen Komponenten sowie Raten- bzw. Zeitkonstanten.

Durch das rein oszillatorische Residuum wird deutlich, dass die Anpassung mittels fünf Zerfallsfunktionen vollständig ist und eine weitere Erhöhung der Basisfunktionsanzahl das Fit-Ergebnis des Populationssignals nicht mehr verbessern sollte. Die Isolation von Oszillationsbeiträgen im Singulärvektor deutet ferner eine interessante Anwendungsrichtung der globalen Anpassung an. Sollen Vibrationswellenpakete aus einer spektral aufgelösten TA-Messung isoliert werden, so bietet es sich an, zunächst eine globale Anpassung durchzuführen. Anschließend können die Oszillationen in der Residuenmatrix mittels FFT-Analyse betrachtet werden. Gegenüber der üblichen Vorgehensweise durch Anpassung des Populationsbeitrags einzelner Transienten ergibt sich hier der Vorteil einer deutlich einheitlicheren Betrachtung des Populationsbeitrages über den gesamten Wellenlängenbereich. Gerade bei der Interpretation niederfrequenter Moden könnte diese Vorgehensweise vielversprechend sein.

Zusammenfassend ergeben sich aus den globalen Analysen folgende Ergebnisse als Grundlage der Target-Analysen: Für die Target-Analyse von Umbelliferon in Acetonitril sind drei Komponenten ausreichend. Umbelliferon in Methanol wird hier aufgrund seiner sehr langen Zerfallszeiten nicht näher betrachtet. Für Cumarin werden in beiden Lösungsmitteln fünf Komponenten benötigt, um zu einer korrekten Beschreibung der Dynamik zu gelangen.

### Target-Analyse des Umbelliferons

Für die Target-Analyse von Umbelliferon wird zunächst ein einfaches Zerfallsmodell unter Bezug auf die bisher über das System gewonnenen Erkenntnisse entwickelt. Innerhalb der Zeitskala des Abklingens der ESA-Bande treten bei Umbelliferon in Acetonitril keine deutlichen Änderungen der TA-Spektren auf. Es wird jedoch eine relative Abnahme der SE-Intensität gegenüber der ESA-Bande beobachtet. Für den Zerfall des Singulett-

Systems werden dementsprechend mindestens zwei Zustände benötigt. Weiterhin konnte in Abschnitt 4.2.3 ein Triplett-Beitrag zum TA-Spektrum identifiziert werden. Die globale Analyse des Systems zeigt ebenfalls, dass drei Zustände zur Beschreibung des Systems notwendig sind.

Ein naheliegendes Kinetik-Modell für die Target-Analyse basiert daher auf einem sequenziellen Zerfall zweier Zustände ( $Z_1$  und  $Z_2$ ) im Singulett-System. Durch diesen sequentiellen Anteil können in einem Kompartiment-Modell auch z. B. Struktur-Relaxationen innerhalb eines elektronischen Zustandes beschrieben werden, die mit einer kontinuierlichen Veränderung der Spektralform einhergehen. Ausgehend von beiden Zuständen wird das Triplett ( $Z_3$ ) mit gleicher Rate ( $k_3$ ) populiert. Das entsprechende Kinetikmodell ist in Abbildung 4.21(a) dargestellt. Aus dem Triplett-Zustand findet innerhalb der betrachteten Zeitskala kein Zerfall mehr statt, sodass hier keine Zerfallskonstante berücksichtigt wird.

Auf Basis dieses Modells wurde eine Target-Analyse mit drei freien Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt: Die Relaxation innerhalb der Singulett-Zustände wurde mit zwei Zeitkonstanten ( $k_1$  und  $k_2$  in Abb. 4.21) parametrisiert, wobei eine die beiden angeregten Zustände verbindet und die andere die Relaxation des zweiten Zustandes in den Grundzustand beschreibt. Ein direkter Übergang des ersten angeregten Zustands in den Grundzustand ist nicht auszuschließen, sondern wird in Form der Fluoreszenz direkt beobachtet. Die entsprechende Zeitkonstante kann jedoch nicht aus den vorliegenden Daten berechnet werden.<sup>13</sup> Die hier bestimmte Zeitkonstante entspricht daher einer effektiven Relaxation über wahrscheinlich zwei parallele Kanäle.

Da beim Umbelliferon die Bande des GSB mit einer ESA-Bande vollständig überlappt und beide mit gleicher Zeitkonstante zerfallen, ist es nicht möglich, das GSB-SAS-Spektrum und den Populationsverlauf aus der Anpassung zu bestimmen. Der Grund hierfür ist, dass beliebig viele Spektrenpaare von ESA-Bande und Grundzustandsspektrum existieren, die eine Anpassung unter diesen Bedingungen erlauben.<sup>14</sup> Hier wird der GSB-Beitrag zum TA-Spektrum vernachlässigt. Bei Wellenlängen oberhalb von 350 nm ist kein GSB-Beitrag mehr zu erwarten, bei Wellenlängen <350 nm können jedoch Fehler durch eine fehlende Berücksichtigung des GSB auftreten. So sollte das Maximum der 335-nm-Bande bei Berücksichtigung des GSB weiter ins Blaue verschoben sein.

Die Resultate der Target-Analyse von Umbelliferon sind in Abbildung 4.21 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt die SAS-Spektren (Abb. 4.21(a)) und die Populationen (Abb. 4.21(b)) der drei Zustände in der Target-Analyse. Die beiden Zustände des sequen-

---

<sup>13</sup>Hierfür müssten Daten über die Repopulation des Grundzustandes vorliegen (vgl. Diskussion im nächsten Absatz).

<sup>14</sup>Da das Spektrum des Grundzustandsbleichens mit dem linearen Absorptionsspektrum identisch ist, kann hier durch Erzwingen der spektralen Form des Grundzustandssignals die Zahl der notwendigen Freiheitsgrade reduziert werden. Im vorliegenden Fall tritt jedoch an keiner Stelle eine eindeutige spektrale Signatur des Grundzustandes zutage, an welche das Spektrum eindeutig angepasst werden kann. Dadurch verbleibt ein unbekannter Skalierungsparameter, der sich aus der vorliegenden Messung nicht direkt bestimmen lässt. Auch die Annahme etwa gleicher Übergangsdipolmomente für den Grundzustandsübergang und die ESA-Bande führt hier nicht weiter, da das Übergangsdipolmoment der ESA-Bande, wie direkt aus den TA-Spektren ersichtlich ist, deutlich größer ausfällt. Die Ausweitung des Spektralbereichs der Messung auf eine Region, in dem der GSB den Hauptbeitrag stellt, sollte eine Anpassung des linearen Spektrums ermöglichen und so den unbekannt Parameter identifizieren.

tiellen Zerfalls im Singulett-System erreichen Lebensdauern<sup>15</sup> von 9 ps ( $Z_1$ ) und 32 ps ( $Z_2$ ). Daraus ergeben sich die in Abbildung 4.21(b) gezeigten Populationsdichten. Die SAS-Spektren der beiden Singulett-Zustände unterscheiden sich nur geringfügig durch die relative Abnahme der SE-Amplitude im Vergleich zur ESA-Region. Für die nicht zerfallende Triplett-Komponente ( $Z_3$ ) erhält man ein rein absorptives (positives) Spektrum, welches wie zu erwarten eine deutliche Übereinstimmung mit der in Abbildung 4.17(b) dargestellten Absorption innerhalb der Triplettzustände zeigt.

Für das Umbelliferon-Methanol-System wurde im vorherigen Abschnitt ein zur Dynamik in Acetonitril qualitativ äquivalentes Verhalten gefunden. Da hier ESA und SE mit gleichen Zeitkonstanten zerfallen, stellt sich die Dynamik noch weiter vereinfacht dar. Ferner kann hier, aufgrund der Singulett-Zerfallszeiten von ca. 0,5 ns, mit dem aktuellen Aufbau keine Bestimmung des Triplett-Beitrages durchgeführt werden, da die verwendete Verzögerungsschiene die notwendigen langen Verzögerungen nicht unterstützt. Aufgrund dessen wird für dieses System keine globale Anpassung durchgeführt.

Neben der hier vorgestellten Analyse wurde unter anderem ein Modell getestet, bei dem das Äquivalent zu  $Z_2$  deutlich schwächer populierte wird (die Zuflussrate  $k_1$  ist kleiner als die Abflussrate  $k_2$ ). In diesem Modell wird das SAS-Spektrum von  $Z_2$  zum größten Teil von einem ESA-Beitrag dominiert, der mit der SE-Region überlappt. Die relative Abnahme des SE-Beitrags wird hier also durch diese ESA-Bande hervorgerufen. Um eine physikalisch sinnvolle SAS-Spektrenform zu erzielen, muss in diesem Modell allerdings das SAS-Spektrum von  $Z_2$  unterhalb von 370 nm auf Null gesetzt werden, was die Qualität der Anpassung verschlechtert. Das entsprechende Modell wird hier daher, gerade auch im Hinblick auf die weitere Diskussion, nur erwähnt, jedoch nicht vollständig vorgestellt. Um eine bessere Anpassung zu erzielen, müsste möglicherweise ein weiterer Zustand berücksichtigt werden. Zur physikalischen Rechtfertigung dieses Vorgehens sind jedoch weitere Messungen zur unabhängigen Bestimmung der  $S_1$ -Lebensdauer notwendig.

Zusammenfassend zeigt sich bei der Target-Analyse von Umbelliferon eine hohe Ähnlichkeit der Singulett-SAS-Spektren von  $Z_1$  und  $Z_2$ . Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der geringen Änderung der TA-Spektrenform bei verschiedenen Verzögerungen (vgl. Abb. 4.7). Auffällig ist das Fehlen einer spektralen Verschiebung zwischen beiden SAS-Spektren. Letzteres könnte als Indiz für eine Strukturrelaxation als Ursprung des beobachteten SE-Intensitätsverlustes gewertet werden. Als Ausblick für eine alternative Modellvorstellung, bei dem eine zusätzliche ESA-Bande die Abnahme hervorruft, kann zusätzlich noch das zuletzt erwähnte Modell berücksichtigt werden.

### Target-Anpassung von Cumarin

Für Cumarin werden an dieser Stelle zwei prinzipielle Formen einer möglichen Kinetik getestet: ein sequentieller Zerfall (**Modell 1**) oder eine parallele Entwicklung über zwei Kanäle (**Modell 2**). In Anhang C.4 wird weiterhin eine Variante von Modell 2 getestet. An

---

<sup>15</sup>Die Zeitkonstanten in Target-Analysen entsprechen inversen Ratenkonstanten. Nur für reine Exponentialzerfälle ist die entsprechende Zeitkonstante direkt im Zerfall der Besetzung ablesbar. Grundsätzlich lassen sich Zeitkonstanten jedoch besser aus TA-Spektren ablesen und sind als Größe eher geläufig, sodass diesen hier der Vorzug gegenüber Raten gegeben wird.

dieser Stelle soll betont werden, dass die gesamte Anpassungsqualität der Modelle gleich ist, d. h., die betrachteten Modelle lassen sich nicht durch die Fehlerquadratsumme der Anpassung oder durch die Struktur der Residuen bewerten. Da über das zeitliche Verhalten des Cumarin-Systems auf der fs-Zeitskala wenig bekannt ist, können zunächst auch keine spektralen Einschränkungen an die SAS-Spektren angelegt werden.<sup>16</sup>

Auch für dieses System wurde zunächst durch globale Analyse die Anzahl der benötigten Anpassungsfreiheitsgrade untersucht. Basierend auf dieser Untersuchung verwenden alle getesteten Modelle fünf Zustände. Nur die Verknüpfung der Zustände, die Startwerte der Zeitkonstanten und deren initiale Population unterscheiden sich zwischen den einzelnen Target-Analysen. Aus der globalen Analyse, wie auch aus der Diskussion von Abschnitt 4.2.3 lässt sich ferner ableiten, dass ein Triplet-Zustand zur Beschreibung der Dynamik benötigt wird.

Der erste Mechanismus, welcher hier einer Target-Analyse zugrunde gelegt wird, ist eine sequentielle Relaxation über vier (Singulett-) Zustände (**Modell 1**). Weiter wird ein, auf der betrachteten Zeitskala nicht zerfallender Triplet-Zustand angenommen. In diesem Zerfallsmodell wird das Triplet ausschließlich aus dem ersten Zustand der Zerfallskette populiert.<sup>17</sup> In allen Target-Analysen des Cumarins wurde die ins Triplet führende Rate auf einen festen Wert fixiert. Der jeweilige Wert ist in den Abbildungen der Modelle angegeben.

Abbildung 4.22 zeigt die Resultate der Target-Analyse von Cumarin mit sequentiellem Zerfalls-Netzwerk. Die gefundenen DAS-Spektren der Triplet-Zustände 4.22(b) zeigen in allen drei Lösungsmitteln eine mit der Triplet-Absorption (vgl. Abb. 4.17(a)) aus Abschnitt 4.2.3 vergleichbare Struktur. Die Triplet-Spektren werden vom aktuellen Target-Modell dementsprechend korrekt rekonstruiert.

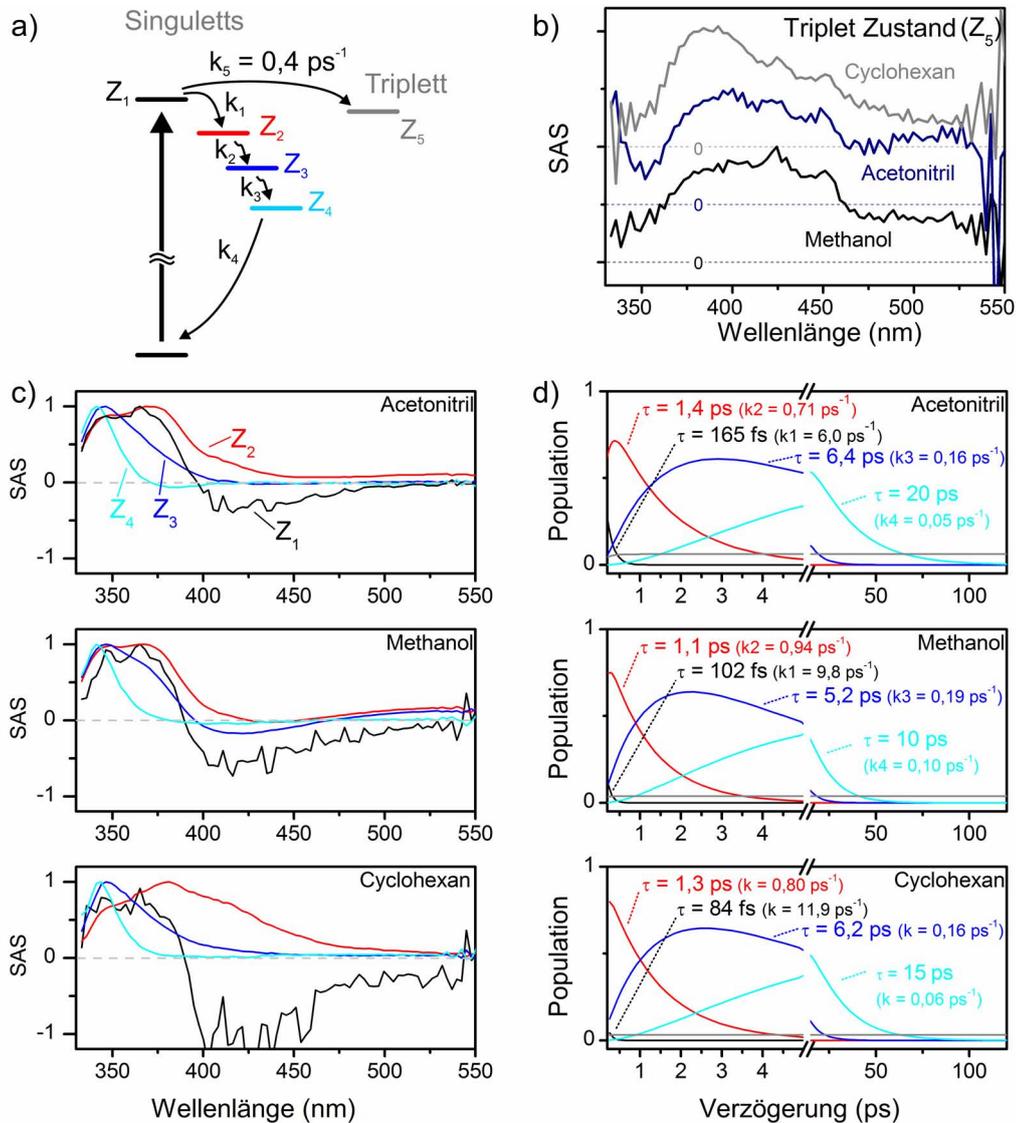
Die gefundene Lebensdauer des ersten Zustandes ( $Z_1$ , schwarz) reicht von 84 fs in Cyclohexan über 102 fs in Methanol bis zu 165 fs in Acetonitril. Das SAS-Spektrum des Zustands erinnert grob an das typische TA-Spektrum von Umbelliferon. Nur dieser Zustand erzeugt in diesem Target-Modell einen deutlichen SE-Anteil und spiegelt so das ultraschnelle Abklingen des initialen SE-Signals in Cumarin wider. Weiterhin auffällig ist, dass der SE-Beitrag stärker ausfällt, je kürzer die Lebensdauer des  $Z_1$ -Zustands ausfällt. Das SAS-Spektrum des  $Z_1$ -Zustands zeigt weiterhin einen Beitrag zu den ESA-Banden unterhalb von 350 nm. Für den nächsten Zustand der Zerfallskette ( $Z_2$ ) finden sich keine Emissionsbeiträge mehr. Dieser Zustand wird durch Beiträge von beiden ESA-Banden des Cumarins dominiert. Der dritte ( $Z_3$ ) und vierte ( $Z_4$ ) Zustand des sequenziellen Zerfalls tragen hingegen fast nur noch zur ESA-Bande unterhalb von 350 nm bei. Die SAS-Spektren aller Zustände besitzen somit Beiträge zur ESA-Bande unterhalb von 350 nm.

Für den  $Z_2$  werden in den betrachteten Lösungsmitteln Zeitkonstanten  $k_2$  im Bereich von 1,1-1,4 ps gefunden. Auch die dritte Zeitkonstante ( $k_3$ ) zeigt keine deutliche Lösungsmittel-

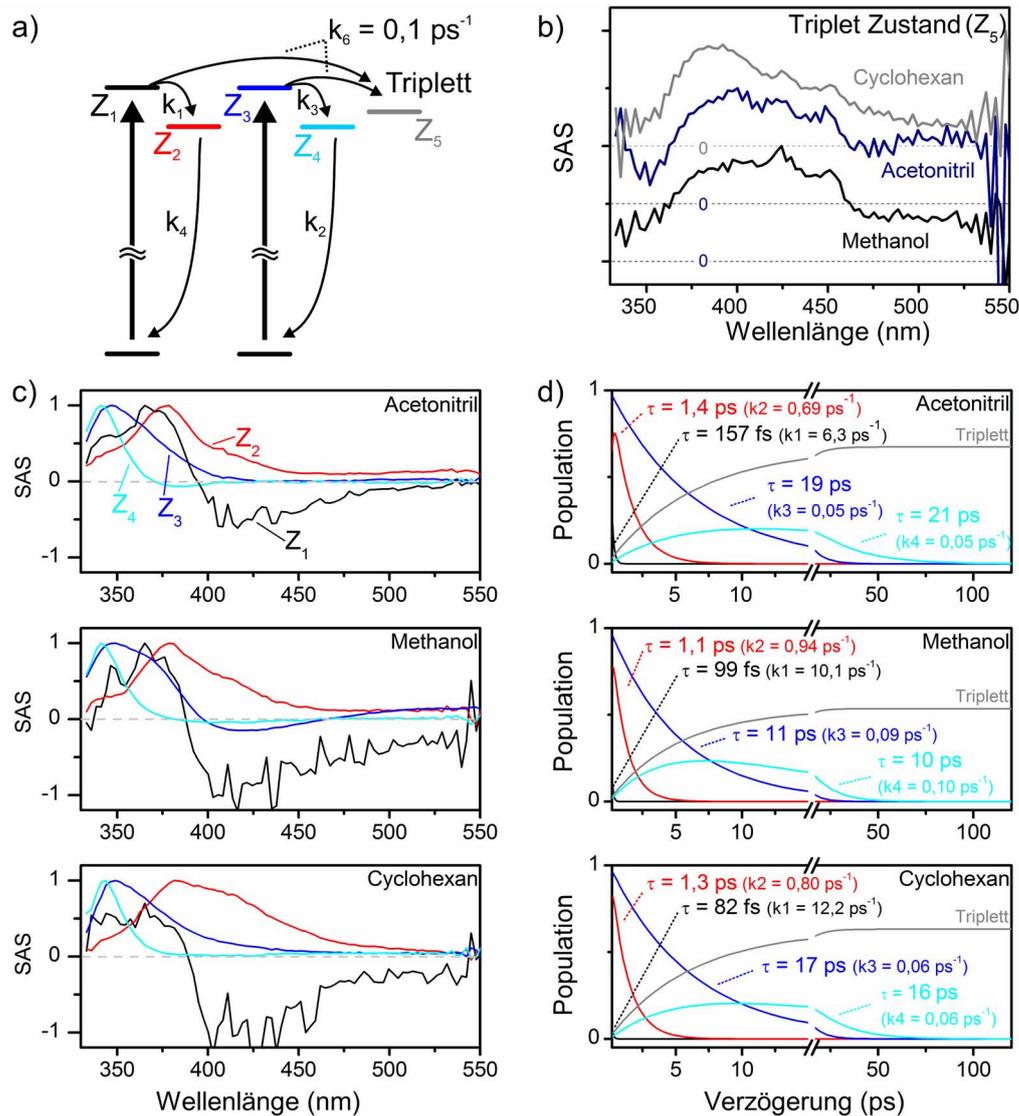
---

<sup>16</sup>Einzig das Spektrum des Grundzustandes für das GSB und die T-T-Absorption könnten noch optional fixiert werden. Ersteres wird jedoch nicht verwendet, Letzteres kann auch jetzt schon aus den Anpassungen sicher rekonstruiert werden.

<sup>17</sup>Ein Verschieben des Triplet-Übergangs in einen anderen Zustand hat lediglich eine leichte Veränderung der Zerfallskonstanten zur Folge und eher geringe Auswirkungen auf die beobachteten Spektren. An dieser Stelle ist eine Unterscheidung verschiedener Triplet-Übergangspunkte nicht möglich.



**Abbildung 4.22.:** Target-Analyse von Cumarin mittels sequentiellem Zerfallsmodell für drei Lösungsmittel (**Modell 1**). (a) Das hier angenommene Modell legt vier sequenziell zerfallende Zustände ( $Z_{1-4}$ ) zugrunde, von denen der erste einen Transfer ins (innerhalb der betrachteten Zeitskalen) nicht zerfallende Triplet erlaubt. (b) Die Spektren der Tripletzustände für die drei Lösungsmittel. (c) Spektren der einzelnen Spezies (SAS). (d) Populationen der Spezies, sowie Zeit- und Ratenkonstanten.



**Abbildung 4.23.:** Target-Analyse von Cumarin mit parallelem Zerfallsnetzwerk (**Modell 2**). (a) Das hier verwendete Kinetiknetzwerk erlaubt zwei parallele, unabhängige Zerfallsprozesse (beide Anfangszustände werden gleichmäßig besetzt). (b) Zeigt die entsprechenden Triplet-Spektren (d) Darstellung der SAS-Spektren, die sich aus dem parallelen Zerfallsnetzwerk ergeben. Im Gegensatz zu Modell 1 wird die 335-nm-Bande hier nicht gleichmäßig durch alle SAS-Spektren beschrieben. (d) Populationen und Kinetikkonstanten der betrachteten Zustände.

abhängigkeit und bewegt sich zwischen 5,2 und 6,4 ps. Für beide Fälle stellen Cyclohexan die minimale und Acetonitril die maximale Zeitkonstante. Dieser Trend gilt auch für die Lebensdauer des langlebigsten Zustandes ( $Z_4$ ), für den in Methanol eine Lebensdauer von 10 ps und in Acetonitril eine von 20 ps gefunden wird.

Als nächstes Relaxationsmodell wird der parallele Zerfall aus zwei verschiedenen Ausgangszuständen (**Modell 2**) untersucht (vgl. Abb. 4.23 (a)). In diesem Modell werden zwei Zustände ( $Z_1$  und  $Z_3$ ) mit einer Startpopulation versehen. Diese zerfallen dann unabhängig

jeweils über die Zustände  $Z_2$  und  $Z_4$  in den Grundzustand. Das Modell beschreibt grundsätzlich zwei unabhängig stattfindende und gleichzeitig ablaufende Kinetiken. So kann hiermit z. B. die Beschreibung der parallelen Anregung von isomeren oder tautomeren Grundzustandsstrukturen erfolgen, die eine unabhängige Photophysik zeigen. Es existiert jedoch eine weitere wichtige Interpretationsmöglichkeit: Erfolgt nach der Franck-Condon Anregung ein ultraschnelles Aufspalten des initialen Wellenpaketes in zwei Wege, so beschreibt das parallele Kinetikmodell ebenfalls diese Situation, insofern der initiale Prozess so schnell abläuft, dass er im Experiment nicht aufgelöst werden kann.

Die in diesem Modell gefundenen Triplett-SAS-Spektren entsprechen denen des sequentiellen Modells. Damit wird auch hier eine korrekte Beschreibung der T-T-Spektren erzielt. Auf den ersten Blick scheinen die berechneten SAS-Spektren von  $Z_{1-4}$  kaum von denen aus Modell 1 abzuweichen. Beim genaueren Hinsehen fällt jedoch auf, dass hier die 335-nm-ESA-Bande größtenteils nur durch zwei und nicht mehr durch alle vier SAS-Spektren erzeugt wird. Den Hauptbeitrag zu dieser ESA-Bande liefert nun der Zerfallsweg über die  $Z_3$ - und  $Z_4$ -Zustände.

Die Lebensdauer des einzigen Zustandes mit hohen SE-Anteilen ( $Z_1$ ) ist nahezu identisch zum sequentiellen Modell und befindet sich im Bereich zwischen 82 fs in Cyclohexan und 157 fs in Acetonitril. Dieser zerfällt wiederum in den  $Z_2$ -Zustand dessen Lebensdauer in allen drei Lösungsmitteln identisch zum sequentiellen Zerfallsmodell ist. Da jedoch hier ein paralleler Kanal existiert ( $Z_3/Z_4$ -Zustand), in dem zum Zeitnullpunkt Population vorhanden ist, zeigen die SAS-Spektren von  $Z_1$  und  $Z_2$  nun kaum noch Beiträge zur 335-nm-Bande. An den Beobachtungen zur Lösungsmittelabhängigkeit des  $Z_4$ -Zustands sind keine deutlichen Veränderungen zum sequentiellen Modell festzustellen. Die gefundenen Lebensdauern liegen mit Ausnahme des  $Z_3$ -Zustands nahe an den Werten des sequentiellen Zerfalls. Die Populationsdynamik, insbesondere von  $Z_3$  und  $Z_4$ , hebt sich dabei deutlich vom sequentiellen Fall ab.

Durch eine qualitative Betrachtung der Cumarin-SAS-Spektren, die von den Modellen erzeugt werden, lassen sich erste Rückschlüsse ziehen. So ist im Hinblick auf das sequentielle Modell (Modell 1) auffällig, dass sich der Abfall der 335-nm-ESA-Bande aus einer Superposition aller SAS-Spektren ergibt. Dieser Beitrag erfordert die Annahme einer nahezu identischer ESA-Bande in allen vier Zuständen. In Modell 2 wird diese Annahme hingegen nicht benötigt.

Die beiden Modelle zeigen die Auswirkungen eines bestimmten Relaxationsverhaltens auf die erzeugten Komponentenspektren. Im Anschluss an diesen Abschnitt sollen auf Basis der hier diskutierten Daten mögliche Modelle der Cumarin-Dynamik entwickelt werden. Im Gegensatz zur rein formellen Herangehensweise in diesem Abschnitt werden dazu zusätzliche Informationen, wie die Verfügbarkeit elektronischer Zustände aus theoretischen Rechnungen oder die Dynamik vergleichbarer Systeme genutzt. Es ist dabei durchaus wahrscheinlich, dass zur Beschreibung der Cumarin-Dynamik ein komplexeres Target-Modell herangezogen werden muss, als dies hier geschehen ist. Für die Verwendung eines solchen Modells müssen allerdings zunächst physikalische Gründe gefunden werden, da die hier verwendeten Modelle vonseiten der Anpassungsqualität das System ausreichend beschreiben.

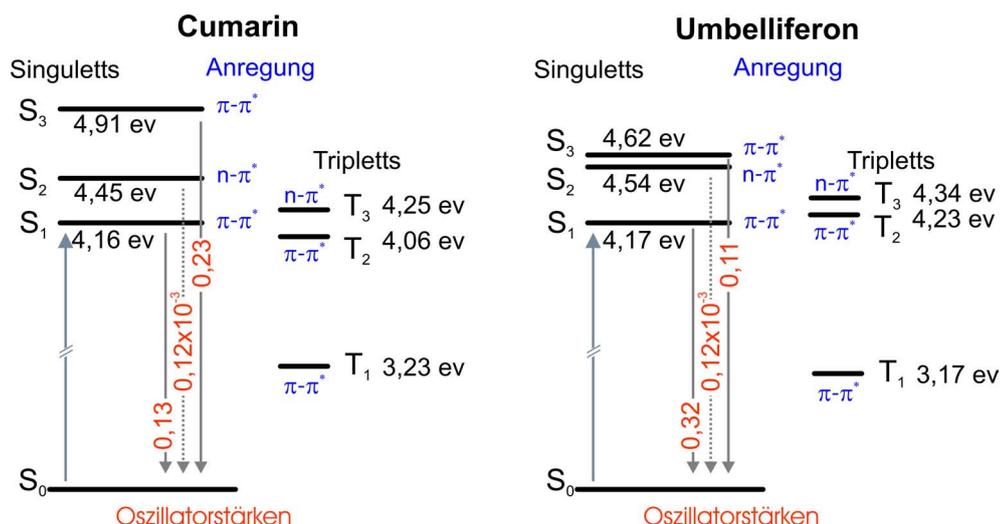
## 4.4. Quantenchemische Rechnungen zu den angeregten Zuständen von Cumarin und Umbelliferon

Als Grundlage der nachfolgenden Diskussion werden an dieser Stelle quantenchemische Ergebnisse, primär zu den angeregten Zuständen der Cumarine, betrachtet. Diese bilden einen zentralen Kontext für die Interpretation der zeitaufgelösten TA-Messungen. So kann hierbei die Frage geklärt werden, welche elektronischen Zustände überhaupt für ein Relaxationsnetzwerk zur Verfügung stehen. Informationen aus quantenchemischen Rechnungen erlauben so erst eine sinnvolle Einordnung der bisherigen Daten und Auswertungen. Dies gilt insbesondere, um die Plausibilität von Kinetiknetzwerken in den Target-Analysen zu überprüfen. Umgekehrt können Kinetiknetzwerke, welche zu physikalisch sinnvollen Spektren bzw. Zerfallszeiten führen, mögliche Wege für weitere theoretische Betrachtungen aufzeigen.

Um zu einer klaren Interpretation gerade der komplexen Dynamik des Cumarins zu gelangen, ist ein genaues Verständnis dessen elektronischer Struktur ausgesprochen wichtig. So sind die elektronischen Zustände nach senkrechter Anregung, die Verfügbarkeit von konischen Durchschneidungen (CI) aber auch die Position von stationären Geometrien auf der angeregten Energie-Hyperfläche wichtig, um zu einem klaren Modell der beobachteten Dynamik zu gelangen. Die nachfolgenden quantenchemischen Rechnungen wurde im Rahmen einer Kooperation erstellt. Die Daten fassen dabei aktuelle Ergebnisse zu Cumarin und Umbelliferon von Caroline Krauter aus der Arbeitsgruppe für theoretische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Universität Heidelberg zusammen. Methodisch basieren die entsprechenden Rechnungen auf der „algebraic diagrammatic construction“ (ADC) Methode zur Berechnung angeregter elektronischer Zustände.<sup>[157]</sup>

Die Betrachtung der vertikalen Anregungsenergien (Berechnung der angeregten elektronischen Zustände für die Geometrie des Grundzustandes) ergibt zunächst einen Überblick über relevante elektronische Zustände. Abbildung 4.24 zeigt die senkrechten Anregungsenergien für Cumarin und Umbelliferon. Die hier gezeigten Anregungen wurden im Vakuum berechnet, wobei die relative Anordnung der Zustände auch unter Lösungsmiteleinflüssen (Kontinuums-Modelle und diskrete Lösungsmittelmoleküle) erhalten bleibt. Die Oszillatorstärken unterstreichen bei beiden Systemen, dass es sich beim  $S_2$ -Zustand mit  $n - \pi^*$ -Symmetrie um einen dunklen Zustand handelt, dessen Oszillatorstärke um einen Faktor tausend unterhalb der des  $\pi - \pi^*$ -Übergangs zum  $S_1$  liegt. Damit gilt, dass die experimentelle Anregung eindeutig in den  $S_1$ -Zustand mit  $\pi - \pi^*$ -Charakter erfolgt.

In der  $S_0$ -Geometrie liegen zumindest drei Triplett-Zustände energetisch nahe am  $S_1$ -Zustand. Bedenkt man Lösungsmiteleffekte und geometrische Verschiebungen, könnten diese Triplets mögliche Ziele für einen ISC-Vorgang bilden. Der hierbei am höchsten liegende  $T_3$ -Zustand hat eine vom  $S_1$  abweichende Symmetrie und könnte daher nach der „El-Sayed-Regel“<sup>[158]</sup> einen effektiven Übergang ins Triplett ermöglichen. Aufgrund der allgemeinen Nähe der Zustände könnten hier Lösungsmiteleinflüsse einen signifikanten Einfluss ausüben. Die Reihenfolge der elektronischen Zustände ist hier für Cumarin und Umbelliferon identisch, einzig die Abstände zwischen  $S_2$  und  $S_3$ , bzw.  $T_2$  und  $T_3$  fallen in



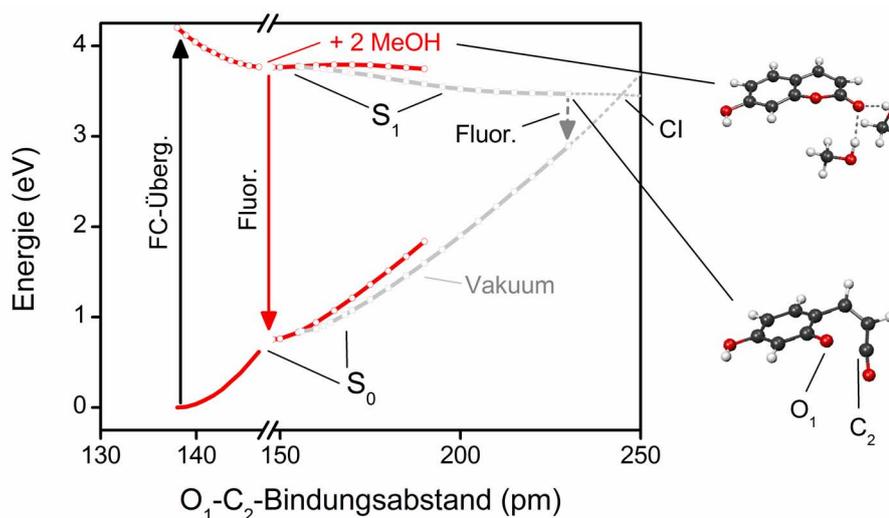
**Abbildung 4.24.:** Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zu den vertikalen Anregungen des Cumarin-Systems im Vakuum. Die Anregungsenergien (vom Grundzustand  $S_0$  ausgehend) und Oszillatorstärken für die niedrigsten angeregten Singulett-Zustände, sowie die Anregungsenergien für die drei Triplett-Zustände sind angegeben.

Umbelliferon geringer aus. Aus der so gewonnenen elektronischen Struktur lassen sich demnach noch keine deutlichen Unterschiede hinsichtlich des dynamischen Verhaltens ableiten. Für die Relaxation beider Systeme steht in dieser Geometrie zunächst nur ein elektronischer Singulett- und maximal drei Triplett-Zustände zur Verfügung.

Welches Verhalten zeigen die angeregten Zustände bei Strukturveränderung? Zunächst stellt sich dabei die Frage, wo das geometrische Minimum des  $S_1$ -Zustands liegt. Die Optimierung der Geometrie von Cumarin und Umbelliferon im angeregten Zustand führt dabei im Vakuum zu einem schwach ausgeprägten Minimum, das durch eine Öffnung des Lactonringes gekennzeichnet ist. Abbildung 4.25 zeigt den Energieverlauf für Umbelliferon entlang des  $O_1-C_2$ -Bindungsabstandes im Lactonring, der die Ringöffnung annähert.<sup>18</sup> Die Auslenkung dieser Koordinate führt, wie die Struktur in der Abbildung zeigt, zu einer Ringöffnung unter Abklappen der Carbonyl- $C=O$ -Gruppe. Die Abbildung macht deutlich, dass die so erreichbare CI (dies gilt auch im Cumarin) im Vakuum nicht durch eine ausreichende Barriere von der Franck-Condon-Region getrennt ist. Dem System steht somit ein extrem effizienter Kanal vom  $S_1$ -Zustand direkt in den Grundzustand zur Verfügung. In Abbildung 4.25 ist das sehr schwach ausgeprägte  $S_1$ -Minimum (Vakuum) als Ursprung der Fluoreszenz eingezeichnet. Durch den geringen  $S_0 - S_1$ -Abstand ergibt sich in diesem Modell jedoch eine im Vergleich zum Experiment viel zu geringe Fluoreszenzenergie (vgl. grauer Pfeil in Abb. 4.25).

Durch Modellierung einer Chromophor-Lösungsmittel-Wechselwirkung mit zwei ex-

<sup>18</sup>Hierbei erfolgte eine Geometrieoptimierung nach jeder Variation des Bindungsabstandes. Der Bereich zwischen 140 und 150 pm entspricht einer linearen Interpolation zwischen Franck-Condon-Region und dem Bindungsabstand zu Beginn des Scans. Die Energie des Umbelliferon-Vakuum-Scans wurde durch Addition von 1,75 eV so verschoben, dass bei ca. 155 pm für beide Systeme die gleiche  $S_0$ -Energie auftritt.

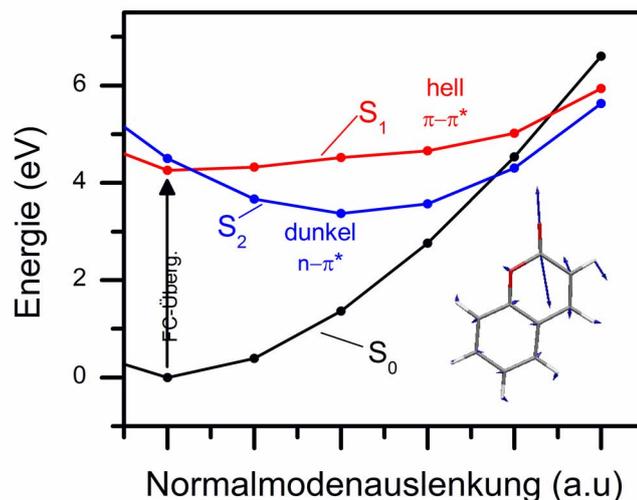


**Abbildung 4.25.:** Weg zu einer konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  in Umbelliferon. Im Vakuum existiert ein effektiver Weg zur konischen Durchschneidung (CI) durch Öffnung des Lactonringes (hier als graue Kurve dargestellt). Dieser Relaxationskanal wird beim Einfügen diskreter Lösungsmittelmoleküle durch eine geringe Barriere erschwert (als rote Kurve dargestellt). Eine vergleichbare CI findet sich auch in Cumarin. Der gestrichelte Bereich ist extrapoliert, kann aber z. B. im Cumarin verfolgt werden. Die Strukturen zeigen die  $S_1$ -Minimumsgeometrie von Umbelliferon mit zwei diskreten Methanol-Molekülen (oben) und das  $S_1$ -Minimum im Vakuum (unten).

pliziten Methanol-Lösungsmittelmolekülen deutet sich eine Änderung des Bildes an. Für Umbelliferon wird hier ein Minimum gefunden (Abb. 4.25 (Struktur oben)), das durch eine schwache Barriere von der  $S_0 - S_1$ -CI getrennt ist. Grundsätzlich steht über den in Abbildung 4.26 gezeigten Weg ein möglicher Relaxationskanal in den Grundzustand offen. Die hier gezeigte Abhängigkeit der Barriere von expliziten LM-Molekülen deutet an, dass die Effizienz dieses Weges mit einer signifikanten Lösungsmittelabhängigkeit verknüpft sein sollte.

Die Abhängigkeit der elektronischen Struktur nach Auslenkung entlang verschiedener Normalkoordinaten erlaubt es, mögliche weitere Relaxationskanäle zu identifizieren. Durch Auslenkung der in Abbildung 4.26 betrachteten Normalmode kann eine konische Durchschneidung des  $S_1$ -Zustandes mit dem  $S_2$ -Zustand beobachtet werden. Da der  $S_2$   $n - \pi^*$ -Symmetrie aufweist, ist dieser gegenüber dem Grundzustand dunkel und der entsprechende Zustandswechsel mit einer effektiven Unterdrückung von Emission durch die jeweilige Population verbunden. Für  $S_2$  lässt sich eine Minimumsgeometrie finden, die energetisch unterhalb des  $S_1$ -Zustandes liegt. Dieses Minimum erlaubt prinzipiell die Beobachtung von Dynamiken im ps-Bereich auch in diesem Zustand. Das unterschiedliche Lösungsmittelverhalten von  $S_1$  und  $S_2$  lässt auch hier wieder eine lösungsmittelabhängige Kontrolle der Effizienz erwarten.

Zusammenfassend stehen seitens quantenchemischer Betrachtungen des Systems prinzipiell zwei Relaxationswege über konische Durchschneidungen ausgehend von der Franck-



**Abbildung 4.26.:** Scan der elektronischen Zustandsenergien entlang der Auslenkung der als Struktur gezeigten Normalmoden (größtenteils eine C=O-Streckschwingung). Ein zweiter möglicher Relaxationsweg ergibt sich durch eine weitere konische Durchschneidung, welche durch Auslenkung der C=O-Valenzschwingung (Auslenkungen als Struktur gezeigt) erreichbar ist, diese führt in den dunklen  $S_2$ -Zustand. Obwohl parallel zur Auslenkung keine Geometrieoptimierung stattfindet, stellt das hier gezeigte Minimum auf der  $S_2$ -Fläche eine gute Näherung für die optimale Struktur dieses Zustandes dar. Das  $S_2$ -Minimum liegt dabei deutlich unterhalb des  $S_1$ -Zustandes in der Franck-Condon-Region.

Condon-Region zur Verfügung. Zusammen mit der anfangs diskutierten elektronischen Struktur des Systems bei senkrechter Anregung bilden diese Ergebnisse eine wichtige Grundlage für die folgende Diskussion.

## 4.5. Interpretation und Zusammenfassung der zeitaufgelösten Messungen an Cumarin und Umbelliferon

### 4.5.1. Umbelliferon

Die beobachtbare Dynamik von Umbelliferon, mit nahezu konstanten TA-Spektren, legt eine Kinetik nahe, die größtenteils als Zerfall eines elektronischen Zustands in den Grundzustand beschrieben werden kann. Die Diskussion an dieser Stelle soll zwei Fragestellungen näher beleuchten: Findet der beobachtbare Relaxationsprozess im anfangs angeregten  $S_1$ -Zustand ( $\pi-\pi^*$ -Symmetrie) statt? Zweitens stellt sich die Frage nach dem Mechanismus der relativen Abnahme des SE-Signals in Acetonitril.

Durch die Größe des Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon \approx 16000 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  in Acetonitril) ist bekannt, dass es sich beim zunächst angeregten Zustand um einen  $\pi-\pi^*$ -Zustand handelt. Zusammen mit den Resultaten der quantenchemischen Rechnungen folgt, dass es sich

hierbei um den  $S_1$ -Zustand handeln muss.

Durch Vergleich der TA-Daten mit Fluoreszenzquantenausbeute, Fluoreszenzraten und Lebensdauern aus der Literatur<sup>[139, 141]</sup> lassen sich ungefähre Fluoreszenzquantenausbeuten für Umbelliferon in den beiden Lösungsmitteln abschätzen. In Methanol kann dabei eine Quantenausbeute von ca. 7% abgeschätzt werden. In Acetonitril fällt diese, vor allem durch die zwanzig mal geringere Lebensdauer, auf einen geschätzten Wert von 0,2% ab.<sup>19</sup> Die konstante Form der TA-Spektren zwischen beiden Lösungsmitteln zeigt jedoch, dass keine fundamentalen Änderungen zwischen beiden Lösungsmitteln auftreten.

Die strahlende Lebensdauer von Umbelliferon in Acetonitril und Methanol lässt sich aus SE-Zeitkonstanten und Fluoreszenzquantenausbeute auf einen Bereich um 10 ns abschätzen. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit dem von Seixas de Melo et al. gemessenen Wert für 7-Methoxy-4-Methylcumarin in Dioxan (9,1 ns).<sup>[139]</sup> Durch Vergleich mit einer aus der linearen Absorption abgeschätzten Fluoreszenzrate argumentieren die Autoren dort, dass eine Lebensdauer in dieser Größenordnung für einen  $\pi - \pi^*$ -Zustand als Quelle der Emission spricht. Symmetrieverbotene Übergänge erreichen dagegen strahlende Lebensdauern von deutlich über 100 ns. Diese Abschätzung lässt vermuten, dass im Umbelliferon tatsächlich ein  $\pi - \pi^*$ -Zustand Quelle der Fluoreszenz ist. Da kein weiterer Singulett-Zustand mit passender  $\pi - \pi^*$ -Symmetrie erreicht werden kann, kommt als Ursprung der beobachteten Zerfallsdynamik demnach nur der  $S_1$ -Zustand infrage.

Da im Umbelliferon in keinem Lösungsmittel hohe Fluoreszenzquantenausbeuten erreicht werden, muss in beiden Fällen eine effektive strahlungslose Deaktivierung stattfinden. Die vorgestellten quantenchemischen Daten deuten dafür zwei mögliche Relaxationswege an. Einer davon führt über eine konische Durchschneidung in den dunklen  $S_2$ -Zustand. Eine Population in  $S_2$  würde das Auftauchen zusätzlicher ESA-Banden mit von der stimulierten Emission abweichenden Zerfallszeiten erwarten lassen. Da derartige Banden jedoch auch außerhalb des Detektionsbereichs liegen könnten, kann ein solcher Beitrag hier nicht prinzipiell ausgeschlossen werden. Die Abwesenheit eines entsprechenden ESA-Signals ist jedoch ein mögliches Indiz für eine geringe Effizienz dieses Relaxationskanals.

Der nach den aktuellen Ergebnissen wahrscheinlichste Kanal für eine Relaxation in den Grundzustand verläuft daher über die in Abbildung 4.25 skizzierte konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$ . Die starke Veränderung der  $S_1$ -Lebensdauer zwischen Methanol und Acetonitril spricht dabei für eine deutliche Vergrößerung der Barriere zur konischen Durchschneidung in Methanol im Vergleich zum Acetonitril.

Insbesondere in Methanol, wo für den Zerfall von ESA- und SE-Bande die gleiche Zeitkonstante gefunden wird, scheint dieses Bild unter Vernachlässigung der bereits diskutierten Triplett-Beiträge damit vollständig. Im Lösungsmittel Acetonitril bleibt jedoch die Ursache der relativen Abnahme der SE-Intensität zu klären. Spektrale Schnitte durch die TA-Spektren (vgl. Abb. 4.10) deuten dort zwar einen isosbestischen Punkt zwischen ESA und SE-Signalbeiträgen an, der das Bild eines Zweiniveausystems wie im Methanol

---

<sup>19</sup>Im Vergleich zu Umbelliferon in anderen Lösungsmitteln oder vor allem den 7-Aminocumarinen ( $\phi_{Fluor}$  bis 1) ist die Fluoreszenzausbeute damit gering. Messungen von Seixas de Melo et al. zeigen jedoch, dass für unterschiedliche Umbelliferonderivate in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichbare Fluoreszenzraten ermittelt werden.<sup>[139]</sup> Den größten Einfluss auf die Quantenausbeuten hat demnach die Lebensdauer des fluoreszierenden Zustands.

unterstützt. Unterschiedliche Zerfallszeiten von ESA- und SE-Banden zeigen jedoch eine Abweichung von diesem Bild an. Der primäre Beitrag ist dennoch auch in Acetonitril der  $S_1$ -Zerfall.

Speziell in der Target-Analyse wird deutlich, dass zumindest zwei weitere Beiträge berücksichtigt werden müssen: zum einen die Population eines langlebigen Triplett-Zustandes, zum anderen jedoch die Dynamik, welche zu einer Abnahme des SE-Signals gegenüber der ESA-Bande auf einer Zeitskala von 9 ps führt. Aus der Target-Analyse folgt, dass das Ansteigen des Triplett-Signals nicht ursächlich für das Abweichen der Zeitkonstante ist. Demnach stellt sich die Frage, welcher Mechanismus zu dieser relativen Abnahme der stimulierten Emission führt.

Eine Möglichkeit besteht in einer Strukturrelaxation des Systems nach Anregung in die Franck-Condon-Region. Es wird jedoch keine passende Kühlungsdynamik der ESA-Bande beobachtet, das SE-Signal zeigt nur eine leichte Blauverschiebung. Eine entkoppelte Dynamik zwischen SE-Signal und ESA-Bande in einer Kühlungsdynamik wurde von Kovalenko et al. im Aminocumarin C153 durch unterschiedliche Krümmungen von  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $S_N$ -Hyperflächen erklärt.<sup>[148]</sup> Würde es sich in diesem Fall jedoch um ein Kühlungsverhalten handeln, wäre auch eine dynamische Rotverschiebung der SE-Bande zu erwarten, die nicht beobachtet wird. Als alternative Erklärung kommt die Überlagerung der stimulierten Emission mit einem weiteren ESA-Beitrag infrage. Ein möglicher Ursprung für eine entsprechende Dynamik könnte das Anspringen des zweiten Relaxationskanals über den dunklen  $S_2$ -Zustand sein. Vorgreifend auf die Diskussion des Cumarins lassen sich so an dieser Stelle möglicherweise Parallelen zwischen der Dynamik von Umbelliferon und der des Cumarins ausmachen.

Eine Änderung der Zustandsreihenfolge in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wie sie in der Literatur diskutiert wurde, lässt sich aus den aufgenommenen TA-Daten nicht ableiten. Die deutliche Abnahme der Lebensdauer von Methanol zu Acetonitril deutet eher auf eine lösungsmittelabhängige Erreichbarkeit von Relaxationskanälen hin. Im Fall einer deutlichen Änderung der an der elektronischen Relaxation beteiligten Zustände wäre eine signifikante Veränderung des TA-Spektrums zu erwarten, die allerdings nicht beobachtet wird.

Im Ausblick könnte eine Messung im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan aufschlussreich sein. Sollte sich dort der Trend einer Asymmetrie zwischen ESA und SE-Bande verstärken oder sollten sogar weitere positive Signalbeiträge auftreten, könnte daraus möglicherweise auf die Beteiligung einer weiteren ESA-Struktur geschlossen werden. Eine entsprechende Messung ist daher für die nähere Zukunft geplant. Auch ein Vergleich der unabhängig gemessenen Fluoreszenz-Lebensdauer mit der SE-Lebensdauer wäre eine aussagekräftige Quelle zur Interpretation der unterschiedlichen Zeitkonstanten.

Zusammenfassend kann in Umbelliferon in den betrachteten Lösungsmitteln die Relaxation des anfangs angeregten  $\pi - \pi^*$ - $S_1$ -Zustandes beobachtet werden. Ausgehend davon findet ein Zerfall zum großen Teil über strahlungslose Kanäle statt. Dabei ist der Weg über eine direkte konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  die aktuell plausibelste Beschreibung dieses Prozesses. Im Lösungsmittel Acetonitril deutet eine Asymmetrie der Zeitkonstanten von SE- und ESA-Signal die Aktivität eines weiteren Relaxationskanals an.

### 4.5.2. Cumarin

Auf Basis der bisher vorgestellten Daten soll im Folgenden ein Modell für die Relaxation des Cumarins entwickelt werden. Als Ausgangspunkt der Diskussion kann auch hier wieder die direkte Anregung des  $\pi - \pi^*$ - $S_1$ -Zustandes durch den Laserimpuls vorausgesetzt werden. Wie auch im Umbelliferon sprechen Extinktionskoeffizient der angeregten Bande und theoretische Rechnungen eindeutig für einen Start der Dynamik aus diesem Zustand. Die grundsätzlich vergleichbare elektronische Struktur von Cumarin und Umbelliferon lässt bei der Diskussion des Relaxationsverhaltens, trotz der deutlich sichtbaren Abweichungen, Parallelen erwarten. So sollte zumindest die spektrale Signatur des durch den 330-nm-Laserimpuls angeregten  $S_1$ -Zustands in beiden Systemen vergleichbar sein.

Als nächstes stellt sich die Frage, ob, vergleichbar zum Umbelliferon, der  $S_1$ -Zustand auch im Cumarin die Quelle der Fluoreszenz ist. Im TA-Signal zeigt sich die Fluoreszenz als ultraschnell abklingende stimulierte Emission zwischen 400 und 500 nm. Basierend auf der Kinetik dieses Signals besteht zunächst die Möglichkeit, Aussagen der Literatur über den fluoreszierenden Zustand von Cumarin, die aus Messungen der Fluoreszenzlebensdauer stammen, kritisch zu beleuchten. Aufbauend auf Lebensdauerermessungen wurde von Seixas de Melo et al. eine strahlende Lebensdauer von Cumarin von etwa 330 ns bestimmt.<sup>[139]</sup> Daraus wurde abgeleitet, dass es sich beim beobachteten Übergang um einen symmetrieverbotenen  $n - \pi^*$ -Übergang als Quelle der Emission handeln muss. Aus den aktuellen TA-Daten kann jedoch eine Obergrenze von 17 ps für die strahlende Lebensdauer von Cumarin abgeleitet werden.<sup>20</sup> Diese deutlich kürzere Lebensdauer ist kompatibel mit einem symmetrieerlaubten  $\pi - \pi^*$ -Übergang. Für Cumarin liegt daher die Annahme nahe, dass die Fluoreszenz wie im Umbelliferon aus dem initial angeregten  $S_1$ -Zustand erfolgt.

Die vom  $S_1$  ausgehende Dynamik stellt sich im Cumarin als deutlich komplexer dar, als dies im Umbelliferon beobachtet wird. Auf Basis eines Vergleichs mit dem Umbelliferonsystem wäre zunächst ein zur SE-Bande komplementärer Zerfall einer ESA-Bande zu erwarten. Das Abklingen des SE-Signalbeitrags findet laut globaler Analyse mit 135 fs (Mittelwert von Methanol und Acetonitril) statt. Eine vergleichbare ultraschnelle Zeitkonstante lässt sich jedoch in der ESA-Region unterhalb von 400 nm nicht auffinden.

Direkt nach der Anregung können im Cumarin in dieser Region zwei ESA-Banden beobachtet werden: eine bei 335 nm und eine weitere um 370 nm. In keinem der drei verwendeten Lösungsmittel lässt sich für eine der beiden Banden eine molekulare Anstiegsdynamik auflösen. Die Zerfallszeiten beider Banden unterscheiden sich deutlich, wobei die 370-nm-Bande in allen Lösungsmitteln kurzlebiger ist als die Bande bei 335 nm (z. B. in Acetonitril  $\tau_{335} = 21$  ps gegenüber  $\tau_{370} = 1,8$  ps als wichtigste Zerfallskomponente). Die Diskussion dieser Signalbeiträge bildet die Basis der nun folgenden Betrachtung der Target-Modelle.

---

<sup>20</sup>Die Auswertung der hier gemessenen TA-Daten gibt als Obergrenze der SE-Lebensdauer eine Zeitdauer im einstelligen ps-Bereich. Die Abschätzung erfolgt mit der Fluoreszenzquantenausbeute von Seixas de Melo et al.<sup>[139]</sup> und einer Fluoreszenzlebensdauer von 5 ps (etwas länger als die in Methanol gefundene SE-Lebensdauer). Unter Verwendung von SE-Lebensdauern im Bereich von 100 fs könnten hier auch Werte deutlich unter einer ps erreicht werden.

### Diskussion der Target-Modelle

Ein grundlegendes Ergebnis der quantenchemischen Berechnungen in Abschnitt 4.4 zu den angeregten Zuständen ist, dass grundsätzlich zwei Wege existieren, die einen ultraschnellen Abfluss der Population des  $S_1$ -Zustandes ermöglichen. Dabei handelt es sich um eine direkte konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  oder um einen Weg in den dunklen  $S_2$ -Zustand durch eine CI zwischen  $S_1$  und  $S_2$ . Darauf aufbauend stellt sich für die Diskussion der Kinetik die Frage, ob beide Wege Teil des in Lösung beobachteten Relaxationsverhaltens sind, oder ob nur ein Zerfallsweg existiert. Genau diese Fragestellung wurde mittels der beiden Target-Modelle in Abschnitt 4.3 untersucht. In einer sequentiellen Kinetik (Modell 1) findet sich nur ein aktiver Zerfallsweg, wohingegen in der parallelen Kinetik beide Zerfallswegen gleichzeitig aktiv sind. Welche physikalischen Interpretationen ergeben sich für die jeweils gefundenen SAS-Zustandsspektren?

Für Modell 1 kann nur einer der beiden Wege aktiv sein, es muss daher geklärt werden, welcher Weg in diesem Modell der plausible ist. Ein möglicher Weg führt über eine konische Durchschneidung in den  $S_2$ -Zustand. Der  $S_2 - S_0$ -Übergang ist Symmetrieverboten, aus diesem Zustand werden daher nur ESA-Beiträge erwartet. Für die konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  gilt prinzipiell die gleiche Beobachtung: Von einer heißen Population im Grundzustand nach der CI zwischen  $S_1$  und  $S_0$  können ebenfalls nur ESA-Beiträge ausgehen. Für beide Wege gilt, dass der einzige Zustand mit einem deutlichen SE-Beitrag ( $Z_1$ ) auch der  $S_1$ -Zustand ist.

Die Annahme eines Zerfalls über die  $S_1 - S_0$ -CI führt zu einer Kinetik, die sich zu großen Teilen im elektronischen Grundzustand  $S_0$  abspielt. Durch diese nicht adiabatisch ablaufende Rückkehr der Population in den Grundzustand muss dort eine Überschussenergie von über 3 eV in die Vibrationsmoden des  $S_0$ -Zustands dissipiert werden. Kern dieses Modells ist daher die Interpretation der 335-nm-Bande als Signatur eines heißen Grundzustandes. Dies ist insofern plausibel, da sich diese Bande in direkter Nachbarschaft zum linearen Absorptionsspektrum befindet.

Den theoretischen Betrachtungen für Cumarin im Vakuum folgend (vgl. Abb. 4.25) könnte das System eine konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  erreichen. Hierbei käme es zu einem ultraschnellen Zerfall des  $S_1$  direkt in den  $S_0$ -Zustand, gefolgt vom komplexen Kühlungsverhalten eines heißen Grundzustandes. In diesem Modell würde innerhalb von ungefähr 100 fs ( $Z_1$ -Lebensdauer für Methanol in Modell 1) die  $S_1$ -Population über eine konische Durchschneidung in den  $S_0$ -Zustand relaxieren. Die weitläufige Ringöffnung, die zu dieser CI führt, wird hauptsächlich von Normalmoden im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  aufgespannt. Eine Zeit von 15 fs kann daher als grobe Abschätzung dienen, mit der ein Wellenpaket dieser Moden die CI erreichen könnte.

Das  $Z_2$ -SAS-Spektrum zeigt in Modell 1 eine Lebensdauer  $>1$  ps und ausschließlich Absorptionsanteile. Aufgrund der Lebensdauer ist zu erwarten, dass der Ursprung des Signals ein lokales Minimum auf der Potentialfläche darstellt. Anhand der aktuellen Messungen kann jedoch nicht unterschieden werden, ob der Ursprung dieses Spektrums in dieser Modellvorstellung aus  $S_1$  oder  $S_0$  stammt.<sup>21</sup> Welche Möglichkeiten ergeben sich für

---

<sup>21</sup>Mit TA-Messungen bis in den NIR-Bereich könnte durch den Nachweis einer energiearmen Fluoreszenz, die mit  $Z_2$  abklingt, eine Position auf  $S_1$  nachgewiesen werden.

die Lage dieses Minimums?

Für das quantenchemische Modell im Vakuum verläuft die Relaxation von der CI zum  $S_0$ -Minimum barrierefrei; in  $S_0$  findet sich ein kaum merkliches Minimum kurz vor der CI. Im Lösungsmittel ist jedoch ein komplexerer Energieverlauf des Weges denkbar, wie schon das Ansteigen der Barriere bei zwei diskreten Methanolmolekülen in Umbelliferon zeigt (vgl. Abb. 4.25). Grundsätzlich ist es also möglich, dass eine Geometrie auf dem Weg über die  $S_1$ - $S_0$ -CI existiert, um die Spektren von  $Z_2$  zu unterstützen. Bei einem lokalen Minimum auf  $S_0$  könnte zwischen diesem und dem globalen  $S_0$ -Minimum möglicherweise auch das Kühlen eines Gleichgewichtsprozesses im elektronischen Grundzustand Quelle des Signals sein.

Die Zustandsspektren von  $Z_3$  und  $Z_4$  könnten sich schließlich als allgemeines Kühlungsverhalten des schwingungsangeregten Grundzustandes interpretieren lassen. In diesem Modell lässt sich auch die Abnahme der Lebensdauer der 335-nm-Bande von Acetonitril nach Methanol verstehen. Für DNA-Basen wird ein vergleichbarer Trend einer beschleunigten Kühlungsdynamik im Grundzustand beobachtet, der Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken zugeschrieben wird.<sup>[159]</sup> Eine direkte, impulsive Besetzung des heißen Grundzustandes durch einen stimulierten Raman-Prozess des Anregungsimpulses<sup>[160]</sup> ist dagegen aufgrund der geringen Bandbreite des Anregungsimpulses eher unwahrscheinlich.

Eine alternative Interpretation von Modell 1 ergibt sich durch den Weg über die  $S_1$  –  $S_2$ -CI. Eine Kreuzung von  $S_1$  und  $S_2$  wird durch Auslenkung einer Carbonyl-Streckschwingung erreicht. Eine Struktur der Energiehyperfläche von  $S_1$  oder  $S_2$  mit mehreren Minima entlang dieses Weges ist daher nicht zu erwarten. Da dies allerdings Voraussetzung für das in  $Z_2$  beobachtete Spektrum ist, ist diese Interpretation von Modell 1 eher unwahrscheinlich. Zusammenfassend bietet sich daher für das sequentielle Target-Modell die Beschreibung über ein Relaxationsverhalten im Grundzustand an.

Modell 2 beschreibt eine parallele Kinetik, bei der beide konischen Durchschneidungen aktiv sind.<sup>22</sup> Dabei wird angenommen, dass aufgrund der begrenzten Zeitauflösung des Experiments, der initiale Schritt direkt nach der Franck-Condon Region der zu einer Aufspaltung der Kinetik führt, nicht mehr aufgelöst werden kann. Der Beitrag des entsprechenden Zustands kann daher vernachlässigt werden. In Modell 2 beginnt die Modellierung der Dynamik daher als parallele Kinetik unter Vernachlässigung des initialen Schrittes.<sup>23</sup>

Nimmt man die halbe Oszillationsperiode einer Carbonyl-Streckschwingung als Abschätzung der Dynamik eines Wellenpakets zur CI in den  $S_2$  an, so kann dieser Prozess in der Größenordnung von 10 fs ablaufen. Eine Aufteilung der Population zwischen  $S_1$  und  $S_2$  auf dieser Zeitskala ist daher plausibel. Dieser Prozess würde dementsprechend unterhalb

---

<sup>22</sup>Eine alternative Interpretation wäre die unabhängige Anregung von isomeren oder tautomeren Strukturen. Cumarin wurde als kommerzieller Reinstoff mit einer Reinheit >99% eingesetzt. Reaktionen mit dem Lösungsmittel wie Additionen, Protonierungen, etc. würden deutliche, vom Lösungsmittel abhängige Veränderungen sowohl in den TA-Spektren als auch in den linearen Spektren erwarten lassen. Eine derartige Abhängigkeit wird nicht beobachtet, für Cumarin ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit nur ein Typ Chromophor in der Lösung zu beobachten.

<sup>23</sup>Relaxiert die Population des Anfangszustandes ultraschnell, so folgt der Populationsverlauf in diesem Zustand der Form des Anregungsimpulses. Der Beitrag des Zustands zur Kinetik kann dann vernachlässigt werden.

der Zeitauflösung des aktuellen Experimentes ablaufen und dem gerade skizzierten Bild von Modell 2 entsprechen.

Als Vergleichsbeispiel findet sich in der Literatur für die DNA-Pyrimidinbasen ein ähnliches Modell, das auf einer ultraschnellen Aufteilung der Dynamik beruht.<sup>[161]</sup> Die niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten der DNA-Pyrimidinbasen machen dort effektive, strahlungslose Relaxationsmechanismen notwendig. Eine der beiden strahlungslosen Relaxationswege der DNA-Base Cytosin wurde durch quantenchemische Rechnungen mittels eines Übergangs vom anfangs angeregten  $\pi - \pi^*$ -Zustands in einen dunklen  $n - \pi^*$ -Zustand erklärt.<sup>[162]</sup> Von Hare et al. wird dieser Relaxationsprozess in DNA-Basen parallel zum ultraschnellen Relaxationsweg (<1 ps) durch eine CI direkt vom  $\pi - \pi^*$ - in den  $S_0$ -Zustand diskutiert.<sup>[161, 163]</sup> Die Population, welche über eine CI in den dunklen  $n - \pi^*$ -Zustand gelangt, erzeugt dort ein langlebiges ESA-Signal (10-150 ps). Der ultraschnelle Weg in den Grundzustand entlang des hellen angeregten Zustands zeigt sich hingegen im Rückgang der stimulierten Emission aus  $S_1$ . Die Autoren stellen dabei ferner heraus, dass zur Erklärung einer Dynamik im ps-Bereich ein stabiles Minimum im dunklen Zustand existieren muss.<sup>[161]</sup>

Es lässt sich festhalten, dass eine parallele Zerfallsdynamik über zwei konische Durchschneidungen als mögliches Erklärungsmodell auch für die Cumarin-Dynamik durchaus infrage kommt. Im Fall von Cumarin werden, wie bereits diskutiert, vonseiten quantenchemischer Rechnungen zwei konische Durchschneidungen gefunden, die ein vergleichbares Relaxationsverhalten auch dort erlauben.

Welche Sichtweise ergibt sich in diesem Modell für die einzelnen SAS-Spektren der Target-Analyse? Die Spektren der Zustände  $Z_3$  und  $Z_4$  wären jetzt als ESA-Banden des dunklen  $S_2$ -Zustandes zu interpretieren. Die beobachtete Kühlungsdynamik des ESA-Spektrums zwischen  $Z_3$  und  $Z_4$  wäre als Folge des ultraschnellen und damit nicht adiabatischen Populationstransfers in den  $S_2$ -Zustand ebenfalls einsichtig. Der Zerfall von  $S_2$  in den  $S_0$  findet dann auf einer Zeitskala von 10-20 ps statt. Für den  $Z_1$  ergäbe sich als naheliegende Quelle ein schwaches Minimum auf der  $S_1$ -Hyperfläche, welches zwar rasch zerfällt, jedoch während der Verweildauer in der Lage ist, zu fluoreszieren. Der darauffolgende  $Z_2$ -Zustand befindet sich auch hier im Relaxationsweg, der durch die  $S_1 - S_0$ -CI verläuft. Hier greift daher grundsätzlich die gleiche Diskussion wie im Fall von Modell 1. Als Quelle kommt damit eigentlich nur ein weiteres Minimum auf  $S_1$  oder  $S_0$  infrage.

### Zusammenfassung und Ausblick

In beiden Modellen führt die ultrakurze  $S_1$ -Lebensdauer zu einer Herausforderung bei der Diskussion der SE-Dynamik in Methanol. Die hier beobachtete SE-Bande zeigt ein weiteres Maximum zu einem Zeitpunkt von 2,5 ps. Bei allen Modellen, die ein ultrakurzes Abklingen der  $S_1$ -Lebensdauer annehmen, stellt sich die Problematik, dieses Signal zu erklären. In den SAS-Spektren von Modell 1 und 2 taucht das entsprechende Signal in den  $Z_3$ -SAS-Spektren als SE-Beitrag auf. In beiden Fällen sollte aus diesem Zustand allerdings keine Emission möglich sein, da es sich entweder um einen dunklen Zustand oder den Grundzustand handelt. Darauf aufbauend kann eine längere  $S_1$ -Lebensdauer postuliert werden. Für diese Annahme spricht auch der Vergleich der Kinetik zwischen verschiedenen

ESA-Beiträgen. Eine entsprechende Diskussion, zusammen mit einer weiteren Target-Analyse findet sich in Anhang C.4. Diese Target-Analyse eines parallelen Netzwerkes unter der Annahme einer  $S_1$ -Lebensdauer im ps-Bereich führt jedoch zu unrealistisch hohen Übergangsdipolmomenten für einen beteiligten Zustand. Zum aktuellen Zeitpunkt kann daher eine Interpretation über einen langlebigen  $S_1$ -Zustand nicht ausreichend unterstützt werden. Der emittierende Charakter von  $Z_3$  in Methanol für beide Modelle bleibt demnach als Einschränkung erhalten und sollte durch die im Ausblick diskutierten Messungen genauer untersucht werden.

Aus der Zusammenfassung von Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen und der Target-Analysen konnten zwei Modelle zur Beschreibung der Cumarin-Dynamik identifiziert werden: eine rein sequentielle Zerfallskinetik und eine parallele Entwicklung. An dieser Stelle sollen die beiden möglichen Abläufe gegeneinander abgewogen werden. Kern von Modell 1 ist die Interpretation der 335-nm-Bande als Absorption eines heißen Grundzustandes. Die Population kehrt dabei auf einer Zeitskala von 100 fs durch eine konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  nicht-adiabatisch in den  $S_0$  zurück, was durch die große Überschussenergie von über 3 eV heiße Grundzustandsspektren erwarten lässt.

Im Vergleich mit der Kinetik anderer Systeme wie z. B. DNA-Basen oder Butadien; wo interne Konversionsprozesse 100 fs in Anspruch nehmen, muss der Ablauf hier extrem schnell ausfallen.<sup>[159, 164, 165]</sup> Dies gilt insbesondere, da das Erreichen der  $S_1 - S_0$ -CI in Cumarin mit einer großen geometrischen Auslenkung verbunden ist, die in Lösung eine gewisse sterische Hinderung erfahren sollte. Eine weitere Herausforderung dieses Modells liegt im Aufbau der 335-nm-Bande in den SAS-Spektren. Diese Struktur wird durch Linearkombination aller vier Singulettzustände erzeugt. Dies erfordert die Annahme annähernd gleicher SAS-Spektren aller vier beteiligter Zustände für diese Bande. Grundsätzlich ist dies möglich, erscheint jedoch insbesondere im Kontext von Zustand  $Z_2$  fraglich, dessen Position deutlich von der Minimumsgeometrie des Moleküls entfernt liegen sollte.

Modell 2 umgeht durch die parallele Entwicklung von zwei Prozessen diese Schwierigkeit. Hier werden beide ESA-Banden jeweils nur durch zwei Zustände beschrieben. Ein weiterer Vorteil ist, dass hier das Fehlen von Anstiegszeiten der 335-nm-Bande plausibler ist. Die konische Durchschneidung nach  $S_2$  lässt aufgrund der geringeren geometrischen Veränderung und der geringeren Energieabnahme zum  $S_2$ -Minimum eher eine extrem schnelle Kinetik erwarten. Nachteilig ist jedoch, dass das deutliche Kühlungsverhalten zwischen  $Z_3$  und  $Z_4$  eher zu einem großen energetischen Abstand der CI zur Minimumsgeometrie, wie sie in der  $S_1 - S_0$ -CI beobachtet wird, passt.

Zusammenfassend lassen die Daten keine endgültige Wertung zu. Als mögliches Indiz kann die ultraschnelle Kinetik gewertet werden, die zur Besetzung der 335-nm-Bande führt. Die ausladende geometrische Bewegung der  $S_1 - S_0$ -CI lässt in Lösung eher einen langsameren Ablauf erwarten, da Lösungsmittelmoleküle eine zusätzliche Barriere im Relaxationsweg erzeugen können. Entlang der Carbonyl-Streckschwingung ist hingegen ein ultraschneller Ablauf auch im Lösungsmittel zumindest plausibler. Dies kann als Argument für eine parallele Kinetik gewertet werden. Abschließend steht die Frage nach möglichen Folgeexperimenten offen, um die verbleibenden Deutungsmöglichkeiten weiter einzuschränken.

Um grundsätzlich zu prüfen, ob Modelle mit einem ultraschnellen Abklingen der  $S_1$ -Lebensdauer zutreffend sind, wäre eine unabhängige Bestimmung dieses Werts wichtig. Ein mögliches Folgeexperiment ist daher die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer mit der notwendigen Zeitauflösung. Würde eine Fluoreszenzlebensdauer deutlich oberhalb der hier beobachteten 100-fs-Zeitskala gemessen, wäre dies ein sehr starkes Indiz für einen langlebigeren  $S_1$ -Zustand. Dies ist insbesondere zur Bewertung des zweiten SE-Maximums bei 2,5 ps in Methanol interessant, für das im Rahmen der aktuellen Modellbildung bisher keine Erklärung gefunden wurde. Um entsprechende Zeitaufösungen in einer unabhängigen Fluoreszenzmessung zu erzielen, muss die Messung der Lebensdauer allerdings durch komplexe nichtlineare Methoden (sogenanntes „Fluorescence-Up-conversion“) geschehen.<sup>[166, 167]</sup>

Ein wichtiger Aspekt für zukünftige TA-Experimente wäre eine Ausweitung des Detektionsbereichs. So kann durch Abfrage bis 300 nm wahrscheinlich das GSB-Signal aufgelöst werden.<sup>24</sup> In der Arbeit von Hare et al. war die biexponentielle Rückkehr der Grundzustandspopulation der entscheidende Hinweis für die Aktivität zweier paralleler Relaxationsmechanismen in DNA-Basen. Dies stellt die Wichtigkeit des Grundzustandsbleichens zur Diagnostik von Dynamiken über dunkle Zustände heraus. Durch Analyse des GSB-Signals ließe sich also insbesondere klären, ob eine multiexponentielle Repopulation des Grundzustandes stattfindet. Durch diese Messung sollte sich eindeutig klären lassen, ob tatsächlich ein paralleler Mechanismus auf zwei Zerfallswegen abläuft. Eine erweiterte Abfragewellenlänge in Richtung des NIR-Spektralbereichs könnte Informationen über mögliche langwellige SE-Beiträge liefern. Dies wäre ein deutlicher Indikator für den  $S_1$ -Zustand als Quelle des  $Z_2$ -SAS-Spektrums.

Auf Basis der hier vorgestellten TA-Daten, theoretischen Resultaten und globalen Analysen konnten erfolgreich verschiedene Aspekte der ultraschnellen Deaktivierung des Cumarins untersucht werden. So scheint die Quelle der Emission im Cumarin der  $S_1$ -Zustand mit  $\pi - \pi^*$ -Charakter zu sein. Aus den bisherigen Resultaten konnten primär zwei Modellvorstellungen entwickelt werden (parallele und sequentielle Kinetik). Basierend auf der aktuellen Datenlage lässt sich Cumarin am wahrscheinlichsten mit einem parallelen Zerfall über zwei konische Durchschneidungen erklären. Insgesamt konnte in diesem Kapitel eine erfolgreiche Anwendung des im Rahmen der Arbeit aufgebauten UV-VIS-Anrege-Abfrage-Experiments und die Auswertung der gewonnenen Daten mit Unterstützung quantenchemischer Methoden und unter Verwendung von Target-Analysen vorgestellt werden.

---

<sup>24</sup>Eine einfache Erweiterung des Abtastimpulses im Blauen könnte sich durch die Anregung der CaF<sub>2</sub>-Weißlichtquelle mit 400 nm ergeben. Mit einer derartigen Quelle konnten bereits spektral aufgelöste TA-Messungen an DNA-Bausteinen durchgeführt werden.<sup>[168]</sup>

---

## 5. Kohärente Kontrolle mit geformten UV-Femtosekunden-Impulsen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Anwendung geformter Femtosekunden-UV-Impulse in der zeitaufgelösten Spektroskopie. Mit dem in Kapitel 2 vorgestellten UV-Impulsformer steht hierfür ein ideales Werkzeug zur Verfügung. Komplex geformte Anregungsfelder erlauben hierbei die Kontrolle der molekularen Dynamik durch Interferenz kohärenter Reaktionspfade. Diese Form der Steuerung molekularer Abläufe wird als kohärente Kontrolle bezeichnet. Deren Prinzipien und Methoden werden weiter unten als Grundlage des Kapitels kurz vorgestellt. Die Methoden der kohärenten Kontrolle werden hier eingesetzt, um zusätzliche spektroskopische Information durch Interpretation von Anregungsfeldern und Kontrollresultaten zu gewinnen. Bei dieser Anwendung der kohärenten Kontrolle spricht man auch von „Quanten-Kontroll-Spektroskopie“ (QCS).<sup>[16–18]</sup> Aufgrund der benötigten speziellen Impulsformer lassen sich im UV-Bereich bisher nur wenige Beispiele für Quantenkontrolle oder QCS-Anwendung finden.<sup>[13,169–171]</sup>

Das Molekül, auf dem die Messungen in diesem Kapitel beruhen, ist ein Bipyridinderivat, welches nach UV-Anregung einen doppelten intramolekularen Protonen-Transfer im angeregten elektronischen Zustand zeigt. Für den Ablauf dieses Prozesses existieren zwei unterschiedliche Modellvorstellungen. Aufgrund der unterschiedlichen Dynamiken, die beiden Mechanismen vorhergesagt werden, ist zu erwarten, dass sich die erzielbaren Kontrollresultate unterscheiden. Auf diesem Weg können aus den Kontrollresultaten Rückschlüsse auf die Dynamik gezogen werden, die mit zeitaufgelöster Spektroskopie, wie sie in Kapitel 4 vorgestellt wurde, nicht direkt zugänglich wäre.

Als Grundlage des darauffolgenden experimentellen Abschnitts zur QCS-Spektroskopie sollen an dieser Stelle zunächst die Prinzipien der kohärenten Kontrolle kurz vorgestellt werden. Als nützliche Konzepte zur Interpretation allgemeiner Kontrollmechanismen können in flüssiger Phase insbesondere zwei Schemata gelten:

1. Findet eine mehrfache Wechselwirkung des Moleküls mit dem Anregungsimpuls statt, so kann nach der Anregung („Pump“) auch eine anschließend Entleerung des angeregten Zustands („Dump“) durch den Impuls erfolgen. Wird nun ein Laserfeld entsprechend geformt, sodass zum richtigen Zeitpunkt der molekularen Dynamik eine optimale Wellenlänge vom geformten Impuls bereitgestellt wird, kann die Effizienz von Pump- und Dump-Prozess gegeneinander optimiert werden. Dieses Kontrollschema, das dem Dynamikverlauf in der Zeit folgt, wird als „Tannor-Rice-Schema“ bezeichnet.<sup>[14]</sup>

2. Alternativ kann kohärente Kontrolle auch durch Quanten-Interferenz verschiedener

Anregungswege interpretiert werden. Wird ein Zielzustand durch zwei unterschiedliche Anregungswege erreicht, so kann durch die relative Phase der verwendeten Laserfrequenzen eine Interferenz zwischen den Wegen beobachtet werden, die zur Steuerung der Dynamik genutzt werden kann. Dieses Modell, das ohne hohe Zeitauflösung auskommt und konzeptionell in der Frequenzdomäne arbeitet, wird als „Brumer-Shapiro-Schema“ bezeichnet.<sup>[172]</sup>

Weitere theoretische und praktische Aspekte von Konzepten zur Quantenkontrolle wurden in verschiedenen Übersichtsartikeln beleuchtet, die als Referenzen für Kontroll-schemata oder mögliche Experimente dienen können.<sup>[15, 173]</sup>

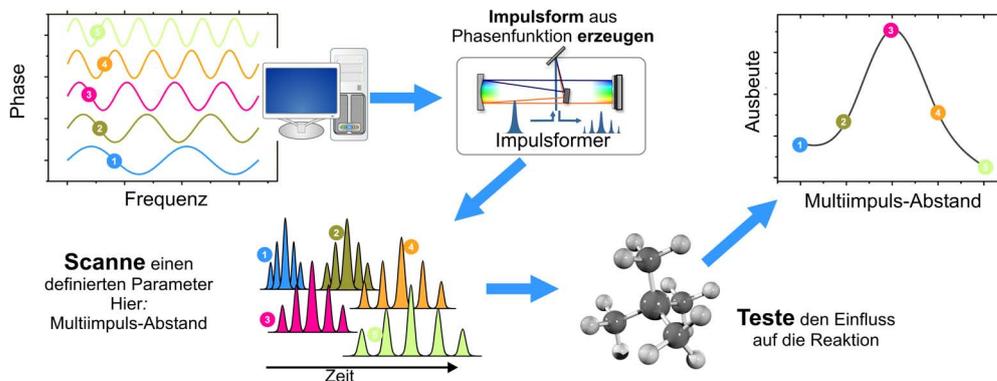
### **Experimentelle Aspekte der kohärenten Kontrolle**

Für alle Experimente zur kohärenten Kontrolle und damit auch für QCS-Ansätze müssen im Experiment geeignete Impulsformen gefunden werden, mit denen sich Kontrolle verwirklichen lässt. Hierfür existieren vor allem zwei Strategien. Diese lassen sich danach unterscheiden, ob die Antwort, welche ein System auf einen Kontrollparameter gibt, Einfluss auf den weiteren Verlauf des Experiments hat. Abbildung 5.1 skizziert die beiden Strategien.

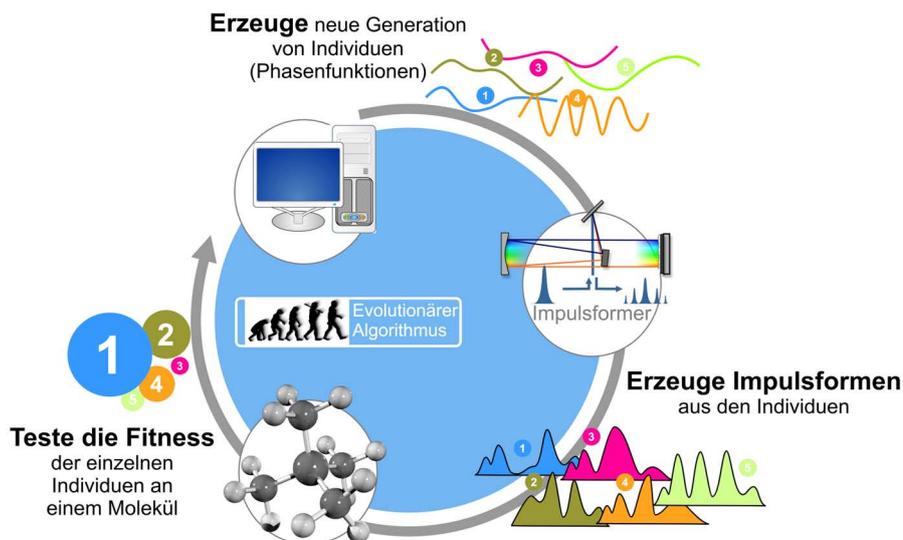
Die in Abbildung 5.1(a) gezeigte Quantenkontrolle durch Scan eines Parameters (Engl.: „Open Loop Control“) basiert auf einer Beschreibung der Phasenfunktion durch wenige Parameter. In der Abbildung ist das in Kapitel 2 schon erwähnte Beispiel der Multiimpulse, die durch eine Sinusphase erzeugt werden, gewählt. Durch Scan eines einzelnen Parameters, wie z. B. des Subimpulsabstandes, kann dessen Wirkung auf ein Molekül untersucht werden. Gerade der klar definierte Charakter der hier verwendeten Impulsformen und damit der häufig bekannte Mechanismus der Molekülantwort macht sie besonders interessant für eine QCS-Strategie. Diese Art der Kontrolle bildet damit auch die Grundlage der im nächsten Abschnitt folgenden Anwendung von Quantenkontrolle auf ein molekulares System.

Eine andere Strategie der Quantenkontrolle, die 1992 von Judson und Rabitz vorgeschlagen wurde,<sup>[174]</sup> ist in Abbildung 5.1(b) skizziert. Hier wird ein evolutionärer Algorithmus (oder anderer Optimierungsalgorithmus) verwendet, um in einer Lernschleife das zu kontrollierende System in eine gewünschte Richtung zu steuern. In jedem Durchlauf der Schleife („Generation“) wird ein Satz von Phasenfunktionen („Individuen“) erzeugt und auf ihre „Fitness“ im Hinblick auf ein Kontrollziel getestet. Der Computer generiert dann aus den besten Individuen durch der Biologie nachempfundene Prozesse wie „Rekombination“ oder „Mutation“ der Individuen eine neue Generation. Idealerweise findet dieses Verfahren durch iterative Optimierung ein optimales Kontrollresultat für ein gegebenes System. Mit dieser Methode die auch als „Optimal Control“ oder „Closed Loop Control“ bezeichnet wird, wurden grundlegende Kontrollexperimente in der Gasphase, aber auch in großen biologischen Systemen erfolgreich implementiert.<sup>[175, 176]</sup> Eine detaillierte Übersicht über die Arbeitsweise und Anwendung von evolutionären Algorithmen in der kohärenten Kontrolle wurde von Zeidler et al. veröffentlicht.<sup>[177]</sup> Grundsätzlich kann mit dem evolutionären Algorithmus auch im verkleinerten Suchraum einer parametrisierten Phasenfunktion wie einem Sinus gesucht werden.<sup>[178]</sup> Evolutionäre Algorithmen bilden so ein wichtiges Werkzeug der kohärenten Kontrolle.

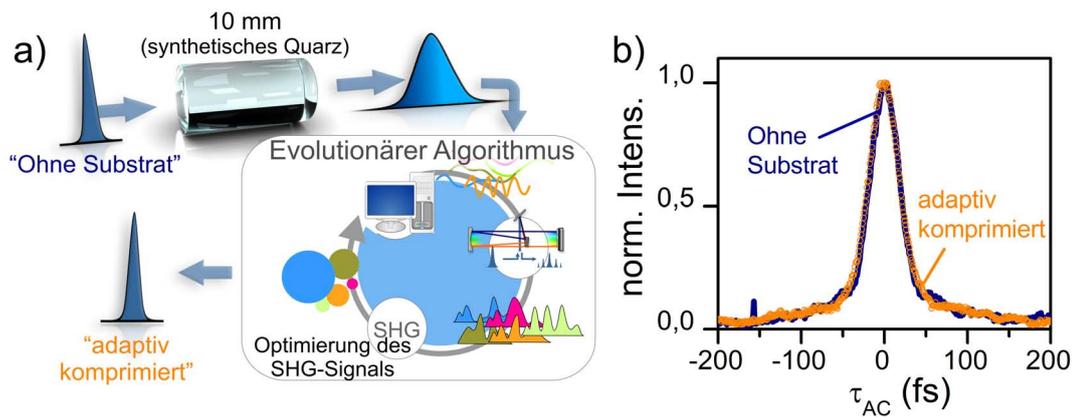
### a) Open-Loop Quantenkontrolle



### b) Closed-Loop Quantenkontrolle



**Abbildung 5.1.:** Vergleich der zwei typischerweise verwendeten Kontrollstrategien. (a) Durch Parametrisieren der Phasenfunktion und entsprechendes Scannen eines Parameters wird dessen Einfluss auf ein System getestet. Das Beispiel zeigt den Scan des Subimpulsabstandes eines Multiimpulses. (b) Durch Lernalgorithmen kann versucht werden, eine optimale Impulsform zu finden, die das System wie gewünscht steuert. Im hier skizzierten evolutionären Algorithmus wird eine Generation von Impulsformen erzeugt und jedes Individuum dieser Generation auf seine Fitness im Hinblick auf dieses Ziel getestet.



**Abbildung 5.2.:** Adaptive Kompression eines Glassubstrates im Strahlengang durch Kombination einer evolutionären Lernschleife mit dem MEMS-Modulator. Die Rückkopplung erfolgt durch das Zweiphotonensignal des TPA-PMT. (a) Skizziert den experimentellen Ablauf. Der anfangs kurze UV-Impuls ist nach Durchgang durch ein 10 mm starkes Glassubstrats zunächst deutlich linear gechirpt. Mittels des evolutionären Algorithmus wird er re-komprimiert. (b) Vergleich der Autokorrelationen vor und nach dem Substrat unter Kompression durch den evolutionären Algorithmus. Der kleine Graph zeigt die Konvergenzkurve des Rückkopplungssignals.

Die Verwendung des MEMS-Modulators mit einem evolutionären Lernalgorithmus wird hier am einfachen Beispiel einer adaptiven Impulskompression<sup>[179–181]</sup> demonstriert. Ziel des Tests ist die Kompression eines Impulses, welcher durch mehrere Zentimeter Glassubstrat erheblich gechirpt wird. Das Signal des nichtlinearen Photodetektors aus Kapitel 3 wird hierbei als Optimierungsziel gewählt. Abbildung 5.2(a) skizziert den Ablauf der dabei durchgeführten Optimierung. In Abbildung 5.2(b) sind die Resultate dieser Optimierung wiedergegeben. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Autokorrelation eines komprimierten UV-Impulses ohne zusätzliches Substrat im Strahlengang. Werden 10 mm synthetisches Quarzsubstrat in den Strahl eingebracht, erfährt dieser einen hauptsächlich linearen Chirp von ca.  $1300 \text{ fs}^2$ . Der Eingangsimpuls wird durch die lineare Phase von 31 fs auf ca. 180 fs gestreckt. Der evolutionäre Algorithmus<sup>1</sup> erreicht nun eine Re-kompression des Impulses auf 33 fs, die wie in Abbildung 5.2(b) dargestellt in sehr guter Übereinstimmung mit dem Impuls ohne Glassubstrat steht.

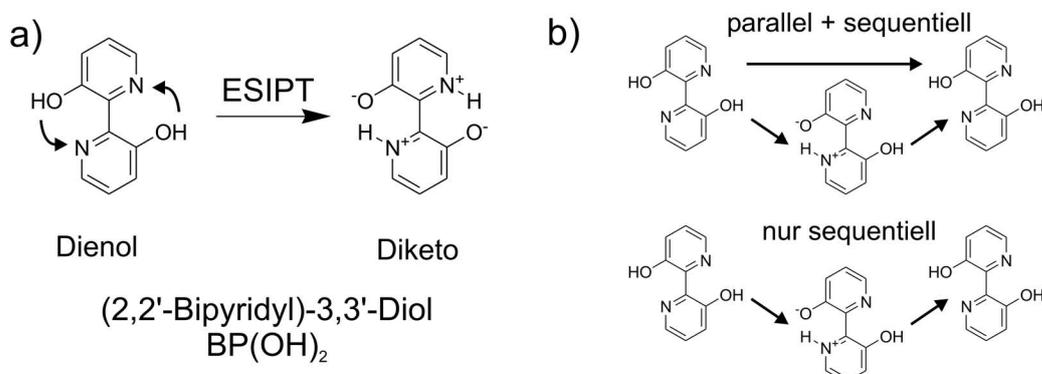
Die hier dargestellte Re-kompression demonstriert an einem einfachen Beispiel die erfolgreiche Anwendung des MEMS-Modulators im UV-Bereich in Kombination mit einem evolutionären Algorithmus. Kontrollexperimente an dem in Abschnitt 5.1 dargestellten molekularen System wurden ebenfalls durchgeführt, erzielten jedoch kein signifikantes Ergebnis. Die hier vorgestellten Testbedingungen belegen dennoch eindeutig die Tauglichkeit des vorgestellten Aufbaus für Anwendungen in der optimalen Kontrolle.

<sup>1</sup> Der Algorithmus nutzt hierbei eine Beschreibung der Maskenfunktion durch eine kubische Spline-Funktion. Die eigentlichen 240 Pixel der Maske werden hierbei durch 12 Parameter beschrieben, zwischen denen die Funktion geglättet interpoliert.

Sollen Resultate eines Kontrollexperiments als spektroskopische Information im Rahmen eines QCS-Ansatzes genutzt werden, so bietet sich gerade die Verwendung der Open-Loop-Kontrolle an. Hier wird durch klar definierte Impulsformen oft auch ein bestimmter Mechanismus im System angesprochen. Im Folgenden wird die experimentelle Anwendung der geformten UV-Impulse zur Quantenkontrolle an einem Molekül beschrieben. Hierbei wird insbesondere auf die Open-Loop-Strategie zurückgegriffen.

## 5.1. Quantenkontrollspektroskopie an intramolekularen Proton-Transfer-Systemen

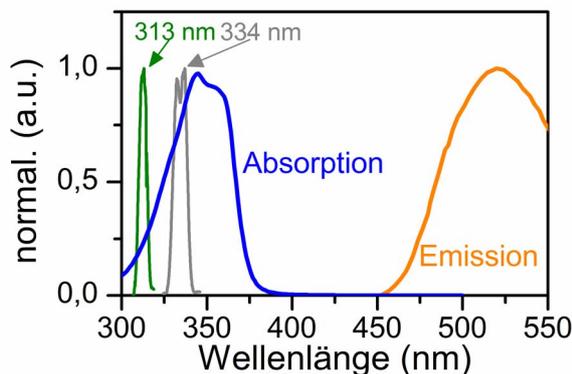
Dieser Abschnitt zeigt die experimentelle Anwendung von QCS-Methoden auf das Bipyridin-Derivat (2,2'-Bipyridyl)-3,3'-Diol oder  $BP(OH)_2$  (vgl. Abb. 5.3(a)). Dieses Molekül zeigt nach photochemischer Anregung zwei intramolekulare Protonen-Transfer-Prozesse. Da diese Tautomerisierung auf dem elektronisch angeregten Zustand stattfindet, spricht man hier auch von ESIPT- („Excited State Intramolecular Proton Transfer“) Prozessen.



**Abbildung 5.3.:** (a) Nach Photoanregung zeigt  $BP(OH)_2$  zwei Proton-Transfer-Vorgänge auf der angeregten elektronischen Zustandsfläche (ESIPT). b) Es existieren zwei Modelle der Dynamik dieses Prozesses. Diese unterscheiden sich darin, ob teilweise ein konzertierter Transfer beider Protonen stattfindet oder nicht. Dementsprechend existieren im oberen Modell zwei parallele Reaktionspfade, im unteren ist nur ein Pfad aktiv.

Für den in  $BP(OH)_2$  beobachtbaren, doppelten ESIPT-Prozess existieren zwei Modelle: Vor allem aus spektroskopischen Daten wurde der Reaktionspfad als parallele Entwicklung eines einfachen und doppelten Proton-Transfers (vgl. Abb 5.3(b) oben) beschrie-

**Abbildung 5.4:** Lineare Spektren der Absorption und der Emission (aus Referenz<sup>[186]</sup>) von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  und die beiden verwendeten Anregungsspektren.



ben.<sup>[182, 183]</sup> Ein aus theoretischen Betrachtungen entwickeltes Modell verneint hingegen die Möglichkeit eines parallelen Transferschritts und beschreibt die Entwicklung als rein sequentielles Modell<sup>[184]</sup> (vgl. Abb 5.3(b) unten). Um eine bessere Unterscheidbarkeit beider Modelle herzustellen, wird hier ein QCS-Ansatz verfolgt: Da sich für parallele Reaktionspfade ein exzellenter Angriffspunkt für einen Kontrollmechanismus ergibt, ist hier die Möglichkeit einer deutlichen Einflussnahme zu erwarten. Im rein sequenziellen Modell hingegen stehen zu Beginn der Dynamik keine Wahlmöglichkeiten zur Verfügung, die Möglichkeit von Kontrolleingriffen ist daher eingeschränkt.

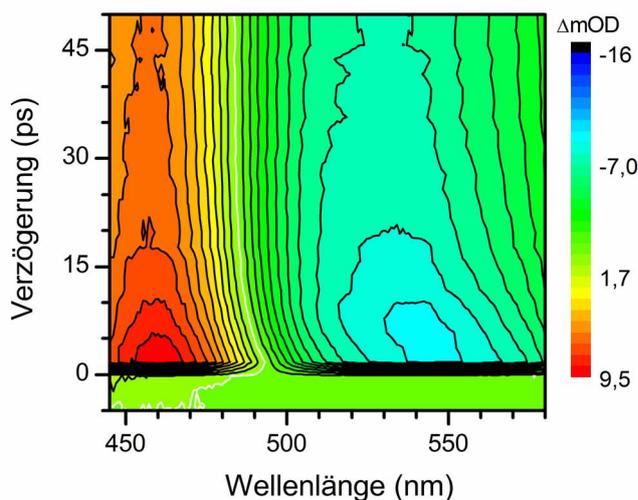
Um die gleichzeitige Abfrage verschiedener Wellenlängen mit hoher Zeitauflösung zu unterstützen wird hier mittels Impulsformer komprimiertes Saphir-Weißlicht als Abfrageimpuls genutzt. Eine Diskussion dieser Impulsquelle findet sich in Anhang B.4. Dort wird ebenfalls eine Charakterisierungsmethode für Weißlichtimpulse auf Basis von Kreuzphasenmodulation vorgestellt.

Der nun folgende Abschnitt wurde zum großen Teil bereits als Fachartikel veröffentlicht.<sup>[185]</sup> Als Grundlage der Kontrollexperimente wird zunächst die zeitaufgelöste Spektroskopie des Systems mit ungeformten Impulsen vorgestellt. Im Anschluss daran werden Ergebnisse der Anregung mit geformten Impulsen gezeigt. Eine Diskussion der gewonnenen Resultate im Kontext der verfügbaren Modelle bildet den Abschluss des Kapitels.

### 5.1.1. Zeitaufgelöste Spektroskopie von $\text{BP}(\text{OH})_2$

Das in Abbildung 5.3(a) dargestellte  $\text{BP}(\text{OH})_2$ -System zeigt nach Photoanregung einen doppelten Protonen-Transfer innerhalb des Moleküls. Aufgrund dieser Umlagerung verändern sich die elektronischen Eigenschaften des Systems deutlich, was zu einem sehr großen Stokes-Shift der Fluoreszenz führt (vgl. Abb. 5.4). Diese mit über  $10000 \text{ cm}^{-1}$  ausgeprägt rotverschobene stimulierte Emissionsbande ist ein sehr guter spektroskopischer Indikator, um in zeitaufgelösten Experimenten den Abschluss des Protonen-Transfers zu beobachten.<sup>[183]</sup> Bei transienten Absorptionsexperimenten lässt sich demzufolge mit Wellenlängen oberhalb von 500 nm das Produkt des ES IPT-Transfers beobachten. Die experimentellen Parameter der in diesem Abschnitt diskutierten Messungen sind in Anhang B.2 beschrieben.

Abbildung 5.5 zeigt die Dynamik von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  auf der ps-Zeitskala. Im betrachteten



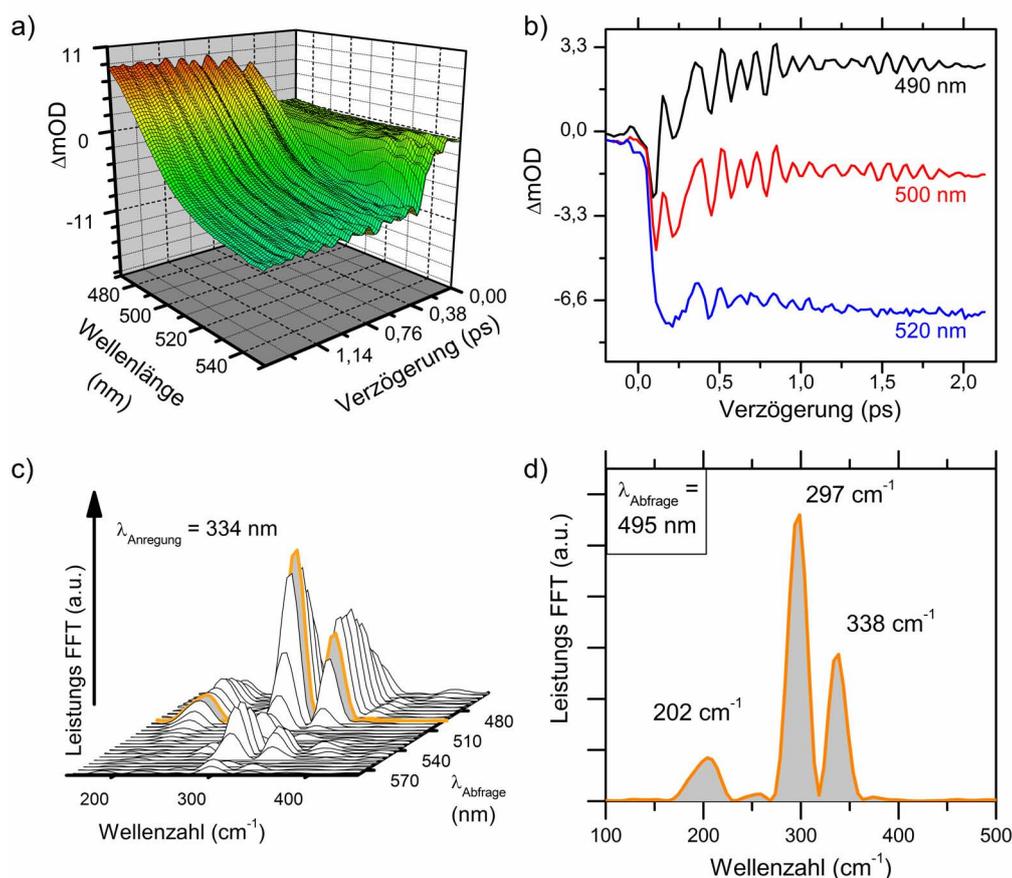
**Abbildung 5.5.:** *Transiente Absorption von  $BP(OH)_2$  auf der ps-Zeitskala. Die weit blauverschobene stimulierte Emission liefert auch in der TA-Messung einen guten Indikator für den Ablauf des ESIPT-Prozesses.*

Bereich von 445 bis 580 nm lassen sich zwei Strukturen identifizieren: Eine ESA-Bande bei 460 nm und eine stimulierte Emission mit einem Maximum im Bereich von 530-550 nm. Entscheidend für die Betrachtung der Dynamik ist vor allem die Fluoreszenz und damit die stimulierte Emission des Systems.

Das in Abbildung 5.5 sichtbare SE-Signal für späte Zeiten (z. B. 45 ps) zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung mit der linearen Fluoreszenz (vgl. Abb. 5.4), die ausschließlich der Emission des Doppel-ESIPT-Produktes (Diketoprodukt) zugeschrieben wird.<sup>[182,186]</sup> In zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurde von Zhang et al. ein weiteres Signal bei 568 nm ausgemacht, das mit einer Lebensdauer von 10 ps abklingt.<sup>[182]</sup> Der Zerfall dieser Bande spiegelt sich auch in der TA-Messung durch eine deutliche Rotverschiebung der SE-Bande innerhalb der ersten 10 ps wieder. Diese zweite, fluoreszierende Spezies wird dem Monoketoprodukt eines einfachen ESIPT-Prozesses zugeordnet, welches mit der beobachteten Zeitkonstante zum Diketoprodukt zerfällt.<sup>[182]</sup>

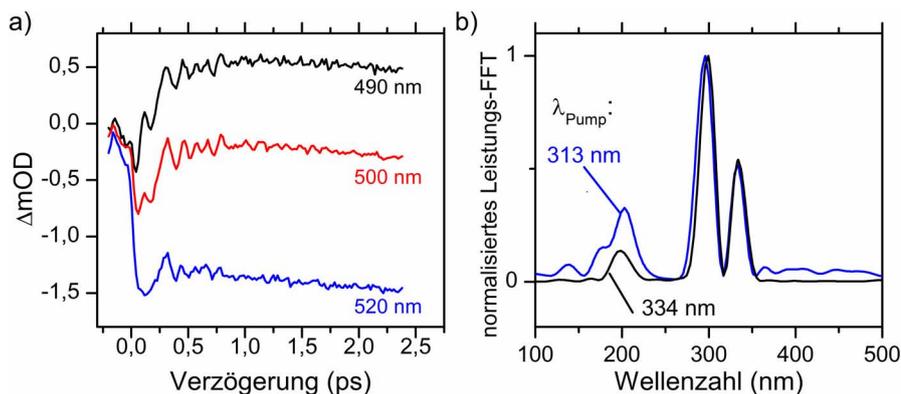
Die ESA-Bande bei 460 nm zeigt innerhalb einiger ps eine leichte Verschiebung ins Blaue (456 nm). Dieser sehr geringe Einfluss des ESIPT-Prozesses auf die ESA-Bande wird ebenso von Stock et al. beobachtet, welche ausführliche zeitaufgelöste Messungen am  $BP(OH)_2$ -System durchgeführt haben.<sup>[183]</sup> Diese Beobachtung ist unerwartet in Anbetracht der ausgeprägten Veränderungen im Bereich der stimulierten Emission.

Neben der gerade diskutierten Dynamik auf der ps-Zeitskala in  $BP(OH)_2$  kann unterhalb von 2 ps auch die Vibrations-Wellenpaketsdynamik zur Diagnostik des Systems herangezogen werden.<sup>[183]</sup> Abbildung 5.6(a) zeigt diese schnelle Dynamik des Systems spektral aufgelöst. Hier lassen sich deutlich oszillierende Signalanteile ausmachen, welche die Populationsdynamik überlagern. Für die Transienten in Abbildung 5.6(b) findet sich dementsprechend ein Signalbeitrag, welcher der Schwebung mehrerer abklingender Sinusschwingungen entspricht. Nach Abziehen des Populationsbeitrags kann durch



**Abbildung 5.6.:** Kurzzeitdynamik von  $BP(OH)_2$ . (a) Das spektral aufgelöste TA-Spektrum zeigt hier bei allen Wellenlängen eine sehr deutliche Wellenpaketdynamik, die das Populationssignal in Form von Oszillationen überlagert. (b) Transienten bei verschiedenen Abfragewellenlängen zeigen diese Dynamik noch einmal deutlicher. (c) Eine spektral aufgelöste FFT-Analyse macht deutlich, dass am Übergang zwischen SE- und ESA-Region die Oszillationen am stärksten ausfallen. (d) Zeigt ein FFT-Spektrum im Bereich der stärksten Oszillationen. Das Spektrum wird im dargestellten, niederfrequenten Bereich durch drei Moden bestimmt, von denen die beiden Oszillationen bei  $300\text{ cm}^{-1}$  dominieren.

FFT-Analyse aus diesen Transienten ein Vibrations-Spektrum des Moleküls gewonnen werden. Da die Zeitauflösung zu hohen Frequenzen hin den Bereich der beobachtbaren Moden limitiert, können hier ausschließlich niederfrequente Signale aufgelöst werden. Die Darstellung der FFT-Amplituden für verschiedene Abfragewellenlängen (Abb. 5.6(c)) zeigt deutlich, dass die stärksten Oszillationsbeiträge im Bereich des Übergangs aus ESA- und SE-Region (ca. 495 nm) beobachtet werden können. Ein FFT-Spektrum der Region mit dem stärksten Oszillationsanteil ist in Abbildung 5.6(d) gezeigt. Primär werden in dieser Region drei Schwingungsmoden bei  $202$ ,  $297$  und  $338\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese Moden stimmen gut mit TA-Messungen von Stock et al. überein, wo ebenfalls drei Moden bei  $193$ ,  $294$  und  $331\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden konnten.<sup>[183]</sup> Stock et al. konnten ferner durch quantenchemische Rechnungen diese Moden zuordnen: Die Oszillation bei  $193\text{ cm}^{-1}$



**Abbildung 5.7.:** Kurzzzeitdynamik von  $BP(OH)_2$ , nach Anregung mit 313-nm-Impulsen. (a) Die Transienten zeigen eine deutliche Wellenpaketdynamik. Das hier langsam einsetzende Rauschen ist durch die extrem niedrige Signalamplitude begründet und illustriert die ausgezeichnete Qualität der Datenaufnahme. (b) Der Vergleich der FFT-Spektren bei 313-nm- und 334-nm-Anregung zeigt bei grundsätzlich vergleichbarer relativer Modenintensität eine verstärkte Aktivität der  $202\text{-cm}^{-1}$ -Mode bei 313-nm-Anregung.

wird einer antisymmetrischen molekularen Bewegung zugeordnet, die alternierend die N-H-Abstände verkürzt und somit einen hohen Anteil an der Reaktionskoordinate des Monoketotransfers aufweisen sollte. Die anderen beiden hier relevanten Moden verkürzen beide N-H-Abstände simultan und sind so eher mit einem simultanen ESIPT-Prozess beider Protonen zu verknüpfen.

Allgemein zeigen die Messungen hier eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Für eine ausführlichere Diskussion, insbesondere der Daten zur Wellenpaketdynamik, sei auf die Publikation von Stock et al. verwiesen.<sup>[183]</sup> Eine Abweichung zu den dort gemessenen Daten sollte an dieser Stelle jedoch noch erwähnt werden. Bei Anregung mit 310-nm-Impulsen wurde dort praktisch keine Modenaktivität mehr gefunden. Abbildung 5.7 zeigt Daten, die bei vergleichbarer Anregungswellenlänge (313 nm) aufgenommen wurden. Hier sind jedoch eindeutig signifikante Oszillationen auf den Transienten und im FFT-Spektrum zu erkennen. Sie sind allerdings weniger stark ausgeprägt als bei Anregung mit 334 nm. Ob eine schnellere Dephasierung der Wellenpakete stattfindet, oder ob die allgemein schwächeren Moden schneller im hier deutlich signifikanteren Rauschen verschwinden, ist anhand der vorliegenden Daten allerdings schwer zu entscheiden. Die typischen Signalamplituden, welche für die Oszillationen bei 313-nm-Anregung ermittelt wurden, belaufen sich auf unterhalb von 0,1 mOD. Dass Wellenpaketdynamiken mit einer derartig geringen Amplitude noch präzise vermessen werden können, kann als Beispiel für die ausgezeichnete Datenaufnahmequalität gesehen werden, die mit der hier entwickelten Diodenzeile erreicht wird.

Abbildung 5.7(b) vergleicht die FFT-Spektren in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Bei Anregung mit 313 nm, d. h. mit deutlich größerer Überschussenergie, ergeben sich bei beiden Moden um  $300\text{ cm}^{-1}$  keine signifikanten Änderungen. Die Oszillation bei  $200\text{ cm}^{-1}$  hingegen wird bei 313-nm-Anregung deutlich stärker aktiviert, als dies beim langwelligeren Anregungslicht der Fall ist. Der Argumentation von Stock et al. fol-

gend, könnte dies auf eine verstärkte Ansprache des Monoketo-Reaktionspfades hindeuten. Dort wurde ein Anwachsen der  $200\text{-cm}^{-1}$ -Mode beim Wechsel von 375-nm- zu 350-nm-Anregung beobachtet, hier kann demnach dieser Trend auch für Anregungswellenlängen bis 313 nm weiter verfolgt werden.

Durch Anpassung der Daten unter Verwendung eines exakt vermessenen Nullpunktes konnte von Stock et al. ein verzögertes Einsetzen des SE-Signals bei etwa 50 fs ausgemacht werden. Der damit eingegrenzte Zeitrahmen zum Erreichen der Fluoreszenzregion sollte mit den hier verfügbaren UV-Impulsen auf der 35-fs-Zeitskala gute Möglichkeiten für einen Kontrolleingriff durch geformte Laserimpulse bieten. Als Modell für die Dynamik von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  wird von Zhang et al. bzw. Stock et al. ein Modell mit einem gleichzeitigen Abläufen von einem konzertierten doppel-ESIPT-Prozess und einem sequentiellen ESIPT-Prozess vorgeschlagen<sup>[182, 183]</sup> (vgl. Abb. 5.3(b) oben). Vor allem dieser gleichzeitige Ablauf von zwei Reaktionspfaden sollte dabei eine effektive Quantenkontrolle dieses Systems möglich machen. Dieses Modell schreibt die Dynamik der SE-Bande auf der 10-ps-Zeitskala einer Umwandlung vom Monoketo- in das Diketoprodukt zu.

Auf Basis aktueller quantenchemischer Simulationen<sup>2</sup> konnte jedoch ein abweichendes Modell der Reaktionsdynamik in  $\text{BP}(\text{OH})_2$  entwickelt werden: Plasser et al. konnten zeigen, dass der konzertierte doppel-ESIPT-Prozess entlang eines Sattels der Potentialhyperfläche verläuft.<sup>[184]</sup> Damit wird dieser Prozess instabil gegenüber den jeweils einzelnen Transferschritten und eine noch so kleine Störung führt zum Abweichen der Trajektorie vom Doppeltransferweg. Das aus diesen theoretischen Daten entwickelte Modell basiert auf einem ultrakurzen mono-ESIPT-Prozess, der innerhalb von 7 fs abgeschlossen ist. Die hier erreichte Transfargeschwindigkeit ist extrem schnell, wenn man zugrunde legt, dass die entsprechende Schwingungsmode, entlang derer der Transfer stattfindet,<sup>[183]</sup> eine Periode von über 80 fs aufweist. Um trotz dieser Oszillationsperiode den deutlich schnelleren Transferschritt zu erklären, wird eine statistische Verkürzung des N-H-Abstands durch thermische Bewegungen als mögliche Erklärung angeführt.<sup>[184]</sup> In diesem Modell wird der 10-ps-Zeitkonstanten das Kühlen eines heißen Gleichgewichts zwischen Monoketo- und Diketoprodukt zugeschrieben. Demzufolge findet sich in diesem Modell immer nur eine sequenzielle Anordnung der ESIPT-Prozesse (vgl. Abb. 5.3(b) unten). Der erste Transferschritt findet dabei jedoch auf einer ultraschnellen Zeitskala statt und kann daher im Experiment nicht mehr beobachtet werden.

Um zwischen beiden Modellen mit „konventioneller“ transienter Absorption zu unterscheiden, müsste die Zeitauflösung auf ca. 7 fs gesteigert werden. Gerade für ein UV-Anregungs-VIS-Abfrage-Experiment ist dies jedoch nur durch dramatische Steigerung des experimentellen Aufwandes zu erreichen.<sup>3</sup> Hier wird eine andere Herangehensweise gewählt, um die beiden vorgestellten Modelle zu testen. Durch Anwendung geformter Impulse auf das System wird dessen Verhalten im Hinblick auf kohärente Kontrolle getestet. Die Idee dieses QCS-Ansatzes ist, dass ein System mit mehreren Reaktionspfaden, die auf

---

<sup>2</sup> Die von Plasser et al. verwendeten Methoden sind zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie und eine Coupled-Cluster Variante („Resolution of Identity“ (RI-CC2)).

<sup>3</sup> UV-Impulsquellen mit entsprechender Zeitauflösung stehen zwar zur Verfügung, jedoch muss weiterhin auch der Auflösungsverlust durch Gruppengeschwindigkeitsunterschiede entsprechend reduziert werden. Dies würde z. B. eine extrem dünne Probe notwendig machen.

einer zur Impulslänge vergleichbaren Zeitskala ablaufen, eine hohe Wahrscheinlichkeit der Einflussnahme durch kohärente Kontrolle aufweisen sollte. Das rein sequenzielle Modell mit einem extrem schnellen ersten Schritt lässt hier hingegen kaum Spielraum zur Steuerung der Dynamik.

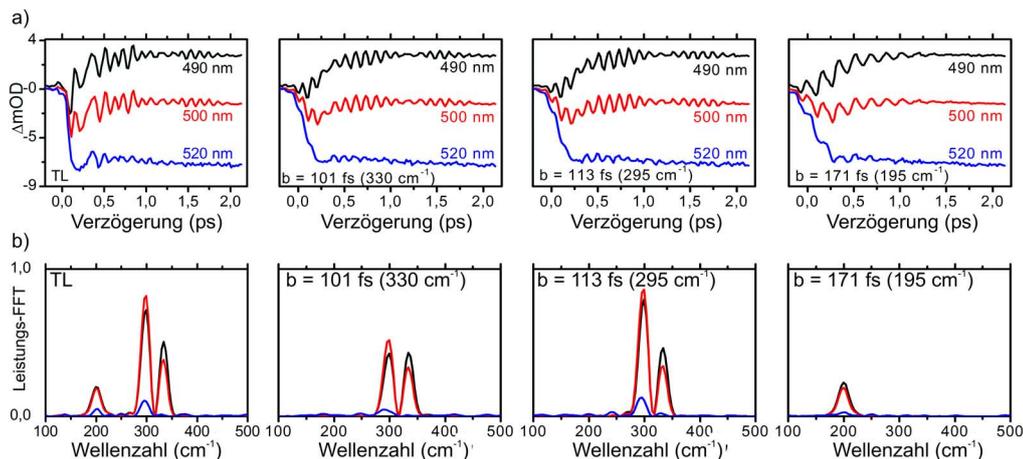
### 5.1.2. Quantenkontrollspektroskopie an $\text{BP}(\text{OH})_2$

Um durch QCS einen genaueren Einblick in die Dynamik von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  zu gewinnen, werden zunächst Impulsformen getestet, die über klar definierte Kontrollmechanismen mit einem Molekül wechselwirken. Dabei ergibt sich zusätzlich gegenüber freien Phasen die Möglichkeit, kleine Parameterräume vollständig abzusuchen (vgl. Abb. 5.1). Beispiele für solche Impulsformen sind Impulszüge, die durch Sinusmodulation der spektralen Phase erzeugt werden (vgl. auch Abschn. 3.3). Diese erlauben die selektive Anregung von Schwingungsniveaus<sup>[119]</sup> oder sogar eine Verstärkung der Anregung von Oszillationen oder Population gegenüber der durch ungeformte Impulse.<sup>[120]</sup> Eine weitere Impulsform aus dieser Gruppe bilden lineare Chirps. Hier kann durch Anpassung des zeitlichen Verlaufs der Impulsfrequenz die Form des Impulses an die Form der Hyperfläche angepasst werden.<sup>[187–189]</sup>

Ein vielversprechender Kontrollansatz ist die Verwendung von Multiimpulsen zur Steuerung der Wellenpaketdynamik. Wie erwähnt ist bei  $\text{BP}(\text{OH})_2$  die Mode bei  $200\text{ cm}^{-1}$  mit dem einfachen und das Modenpärchen bei  $300\text{ cm}^{-1}$  mit dem doppelten ESIPT-Prozess assoziiert. Daher ist eine Untersuchung der Wirkung von Multiimpulsen auf die Dynamik des Systems besonders interessant. Abbildung 5.8 zeigt die Transienten und FFT-Spektren, die sich nach Anregung durch Multiimpulse ergeben. Der entsprechende Subimpulsabstand des Impulszuges ist, der Nomenklatur von Abbildung 3.3 folgend mit  $b$  bezeichnet, jeweils angegeben. Die Abbildung zeigt in der oberen Reihe die jeweiligen Transienten und darunter die sich daraus ergebenden FFT-Spektren. Den vorherigen Abbildungen folgend werden jeweils Transienten bei drei Wellenlängen untersucht. Die Wellenlängen sind dabei so gewählt, dass sie die SE-Region, die ESA-Region und den Übergangsbereich zwischen beiden abdecken. Der transformlimitierte (TL) Fall in Abbildung 5.8 entspricht den Daten von Abbildung 5.6 und ist hier zu Vergleichszwecken dargestellt. Die folgenden Abbildungsteile wurden mit variablem Subimpulsabstand  $b$  aufgenommen. Ein  $b$ -Parameter von 101 fs führt zu einer mehrfachen impulsiven Anregung, die in Phase mit einer  $330\text{-cm}^{-1}$ -Mode ist. Die entsprechende Mode bei  $338\text{ cm}^{-1}$  verliert durch Multiimpulsanregung kaum an Intensität. Die Mode bei  $297\text{ cm}^{-1}$  zeigt hingegen eine signifikante Abnahme der FFT-Intensität, da hier bereits eine deutliche Fehlanpassung zwischen Subimpulsabstand und Schwingungsperiode von ca. 11% vorliegt. Die Mode bei  $200\text{ cm}^{-1}$  entspricht nur ca. 2/3 der Oszillationsperiode und erfährt durch mehrfache impulsive Anregung durch den Impulszug eine nahezu vollständige destruktive Wellenpaketinterferenz.<sup>4</sup> Dementsprechend ist die FFT-Intensität der  $202\text{-cm}^{-1}$ -Mode bei einer Multiimpulsanregung mit 101 fs Subimpulsabstand praktisch bis auf das Niveau des Rauschens abgesenkt, die Aktivität der Mode im

---

<sup>4</sup> Maximale Wirkung wird bei Subimpulsabständen mit ungeraden Vielfachen der halben Schwingungsperiode erzielt.

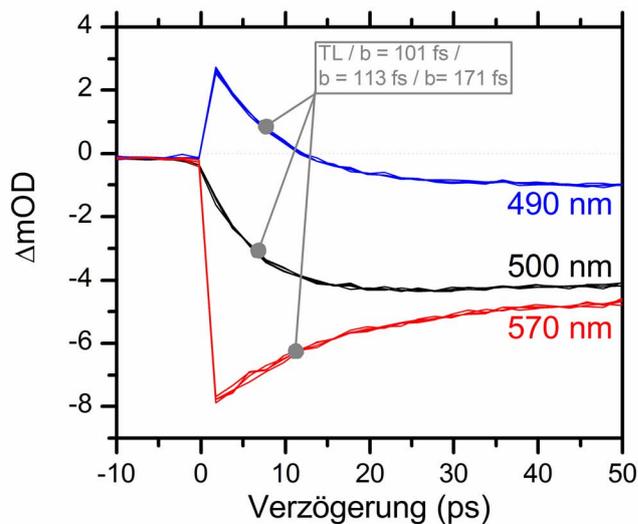


**Abbildung 5.8.:** Einfluss von Multiimpulsanregung auf die Dynamik von  $\text{BP}(\text{OH})_2$ . (a) Zeigt die Transienten bei verschiedenen Subimpulsabständen  $b$ . (b) Zeigt die entsprechenden Leistungsspektren. Es wird eine deutliche Auswirkung von verschiedenen Multiimpulsen auf die Dynamik des Systems beobachtet. Die resonante Anregung der beiden Moden bei  $300 \text{ cm}^{-1}$  blendet die Mode bei  $200 \text{ cm}^{-1}$  nahezu vollständig aus. Im aktuellen Fall kann jedoch zwischen beiden  $300\text{-cm}^{-1}$ -Moden nicht vollständig durch Multiimpulsanregung unterschieden werden. Eine Anregung in Phase zur  $200\text{-cm}^{-1}$ -Mode unterdrückt die übrigen vollständig.

Spektrum damit erfolgreich unterdrückt. Bei Anregung mit einem Subimpulsabstand mit einem  $b$ -Parameter von  $113 \text{ fs}$  steigt die Amplitude der hier resonant angeregten  $297\text{-cm}^{-1}$ -Mode wieder auf die Amplitude des TL-Falls. Die Amplitude der höherfrequenten Mode ( $330 \text{ cm}^{-1}$ ) lässt sich jedoch so nicht reduzieren. Hier zeigt sich bei direkter Ansprache einer Mode mit einem passenden Subimpulsabstand die Auflösungsgrenze der Methode für das aktuelle Experiment.<sup>5</sup> Bei selektiver Ansprache der Oszillation bei  $202 \text{ cm}^{-1}$  in der letzten Spalte von Abbildung 5.8 ( $b = 171 \text{ fs}$ ), wird diese Mode ausschließlich aktiviert, beide Moden bei  $300 \text{ cm}^{-1}$  werden hier vollständig unterdrückt.

Auf der Zeitskala der hier gezeigten Wellenpaketedynamik in  $\text{BP}(\text{OH})_2$  kann demzufolge eine effektive Kontrolle der Modenaktivität durch Multiimpulsanregung erreicht werden. Ein Vergleich der Transienten in Abbildung 5.8 zeigt jedoch, dass durch Multiimpulsanregung kein sichtbarer Einfluss auf die Populationsbeiträge ausgeübt werden kann. In Abbildung 5.9 erfolgt eine genauere Analyse des Einflusses von Impulszügen auf die Populationsdynamik auf der ps-Zeitskala. Die Abbildung zeigt für die drei bisher betrachteten Abfragewellenlängen jeweils eine Überlagerung von vier Transienten mit den auch in Abbildung 5.8 verwendeten Subimpulsabständen ( $b = 101/113/171 \text{ fs}$ ). Hierbei ist zu bemerken, dass die Transienten für alle drei Abfragewellenlängen immer aus vier überlagerten Kurven (jeweils in einer Farbe dargestellt) zusammengesetzt sind, die sich

<sup>5</sup> Durch einen Scan, der die FFT-Amplituden gegenüber dem  $b$ -Parameter zeigt, sollten sich vermutlich  $b$ -Parameter finden lassen, welche die relativen Amplituden der beiden  $300\text{-cm}^{-1}$ -Moden effektiver gegeneinander kontrollierbar machen. Ein solcher Scan ist jedoch aufgrund der relativ hohen Messzeit für die hier gezeigten Transienten schwierig durchführbar. Die Messung der vier Datensätze in Abbildung 5.8 benötigt deutlich über eine Stunde, um die hier gezeigte Datenqualität zu erreichen.



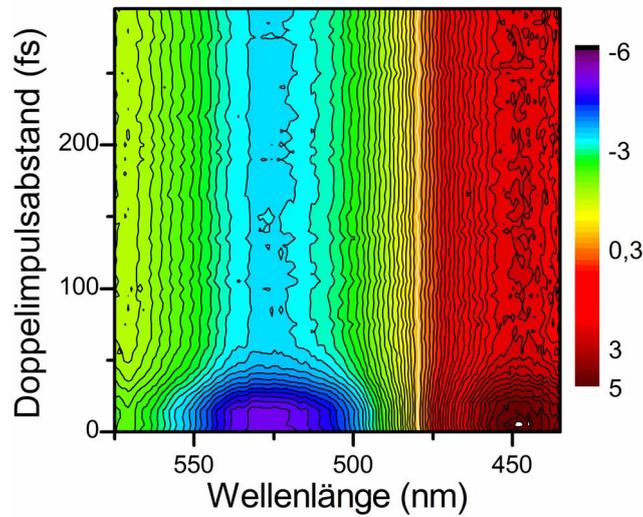
**Abbildung 5.9.:** Auswirkung von Multiimpulsanregung auf die Populationsdynamik in  $BP(OH)_2$ . Jede der drei gezeigten Abfragewellenlängen entspricht einer Überlagerung aus vier Kurven, welche den vier in Abbildung 5.8 verwendeten Impulsformen entsprechen. Die exzellente Übereinstimmung der vier Kurven für alle drei Abfragewellenlängen zeigt, dass kein Einfluss auf die Populationsdynamik durch Multiimpulse zu erreichen ist. Andererseits bestätigt die exzellente Übereinstimmung der geformten Impulse die fehlerfreie Arbeitsweise des Impulsmodulators.

kaum unterscheiden lassen. Die Daten belegen eindeutig, dass auf Basis der gewählten Impulsparameter kein Einfluss auf die Populationsdynamik durch Multiimpulsanregung ausgeübt werden kann.

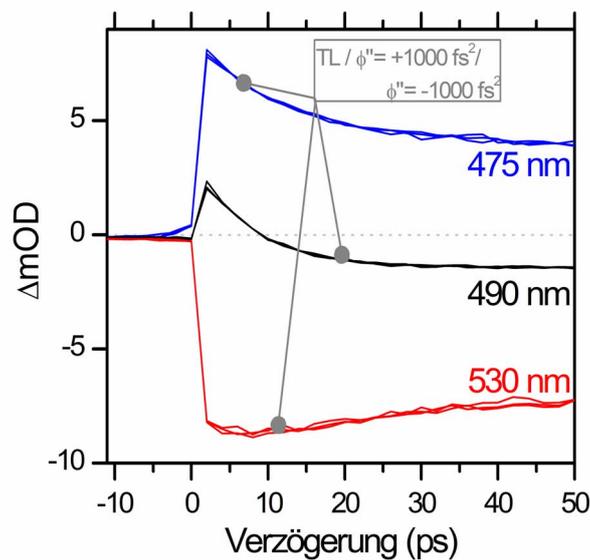
Verwandt mit der Anregung durch Multiimpulse ist die Verwendung von reinen Doppelimpulsen. Hierbei wird durch gleichzeitige Phasen- und Amplitudenmodulation ein Doppelimpuls erzeugt (vgl. Abb. 3.7). Abbildung 5.10 zeigt TA-Spektren, die bei einer Verzögerung von 10 ps durch einen Scan des Doppelimpulsabstandes aufgenommen wurden. Die am Anfang von Abbildung 5.10 sichtbare Signalabnahme ist Folge des Einsetzens der zur Erzeugung des Doppelimpulses notwendigen Amplitudenmodulation. Daran anschließend lässt sich keine Änderung innerhalb des Scanbereichs bis 300 fs mehr ausmachen. Doppelimpulse zeigen demnach ebenso keinen Einfluss auf die Populationsdynamik.

Abbildung 5.11 schließlich vergleicht Transienten auf der ps-Zeitskala nach Anregung mit verschiedenen linearen Chirps ( $TL/\phi'' = 1000 \text{ fs}^2/\phi'' = -1000 \text{ fs}^2$ ). Die Darstellung in dieser Abbildung entspricht der von Abbildung 5.9. Auch hier kann zwischen den einzelnen Impulsformen bei jeder Wellenlänge praktisch kein Unterschied ausgemacht werden. In einem Scan verschiedener linearer Chirps konnten auch keine signifikanten Effekte identifiziert werden. Demnach lässt sich auch durch lineare Chirps kein Einfluss auf die Populationsdynamik gewinnen.

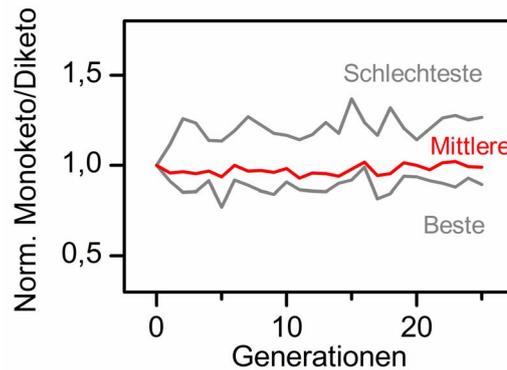
Weiterhin erfolgte auch die Anwendung von closed-Loop-Kontrolle mittels eines evo-



**Abbildung 5.10.:** *Transiente Absorptionsspektren bei einer Abfrage-Verzögerung von 10 ps in Abhängigkeit des Doppelimpulsabstandes des Anregungsimpulses. Abgesehen von einer Signalabnahme innerhalb der ersten 50 fs, die durch das Einsetzen der Amplitudenmodulation hervorgerufen wird, zeigt die Anwendung eines Doppelimpulses keine Wirkung auf das TA-Spektrum.*



**Abbildung 5.11.:** *Auch nach Anregung mit verschiedenen linear gechirpten Impulsen zeigen die gemessenen Transienten keine Abhängigkeit von der Impulsform.*



**Abbildung 5.12.:** Verhältnis von Monoketo- zu Diketosignal während einer Optimierung. Die Messung erfolgte bei einer Verzögerung von 9,5 ps. Der evolutionäre Algorithmus zeigt keinen Einfluss auf die relativen Amplituden der beiden Spezies. (Von jeder Generation sind die besten und schlechtesten Individuen (hinsichtlich des Kontrollparameters) in grau gezeigt und der erreichte mittlere Wert in rot.)

lutionären Algorithmus, um den Einfluss komplexer Phasen auf die Dynamik zu testen.<sup>6</sup> Abbildung 5.12 zeigt ein typisches Resultat der erreichten Optimierung zwischen den Populationen von Monoketo- und Diketoprodukt bei 9,5 ps. Es kann keine Optimierungswirkung auf die relativen Populationen beider Spezies beobachtet werden. Auch bei kurzen Verzögerungszeiten konnte kein molekularer Kontrolleffekt gefunden werden, wobei dort ohnehin die Einflüsse der komplexen Impulsform dominieren. Auch mit den komplexeren Phasenfunktionen eines closed-Loop-Experiments kann kein Kontrolleinfluss auf  $\text{BP}(\text{OH})_2$  realisiert werden.

### 5.1.3. Interpretation der Kontroll-Resultate

Abbildung 5.8 zeigt deutlich, dass sich durch Multiimpulse mit entsprechend gewähltem Subimpulsabstand selektiv die Aktivität der niederfrequenten Moden in den TA-Spektren kontrollieren lässt. Dieser Filtereffekt durch Wellenpaketinterferenz zeigt grundsätzlich, dass eine effektive Kontrolle der beobachteten Dynamik durch den aktuellen Impulsformeraufbau möglich ist. Damit ist zunächst gezeigt, dass die in Kapitel 2 vorgestellte UV-Quelle als Werkzeug in Experimenten zur kohärenten Kontrolle geeignet ist.

Abgesehen von der Einflussnahme auf die Aktivität von Schwingungsmoden werden jedoch keine Effekte von geformten Impulsen auf das  $\text{BP}(\text{OH})_2$ -System beobachtet. Insbesondere wird hier keinerlei Modifikation der Populationsdynamik erreicht. Bemerkenswert ist, dass ein positiver Kontrollversuch an  $\text{BP}(\text{OH})_2$  durch Anwendung von linearen Phasen

<sup>6</sup> Dabei wurden zunächst die TA-Spektren von Monoketo- und Diketoprodukt aus normalen TA-Daten berechnet. Beim Durchlauf des Algorithmus erfolgte dann die Anpassung einer Linearkombination beider Spektren an das aktuelle TA-Spektrum. Die Koeffizienten der Linearkombination ergeben den Beitrag der jeweiligen Spezies. Da hier mehr Daten genutzt werden als bei einer einzelnen Detektionswellenlänge, sollte diese Methode stabilere Rückkopplungssignale liefern. Die im Beispiel verwendete Phasenfunktion basiert auf einem kubischen Spline, der mit 32 Stützpunkten parametrisiert wurde, die vom Algorithmus variiert werden.

mit verschiedenen Vorzeichen in der Literatur beschrieben wird.<sup>[190]</sup> Dort wird das System unter Verwendung von 70-fs-UV-Impulsen bei einer Zentralwellenlänge von 308 nm angeregt. Die verwendeten Impulsenergien in diesem Experiment liegen bei 10  $\mu$ J. Bei einer Abfragewellenlänge von 450 nm konnte die Dynamik auf einer Zeitskala von 1-2 ps beeinflusst werden. Im vorliegenden Experiment konnte eine vergleichbare Dynamik, die als zusätzlicher Zerfallsprozess auf dieser Zeitskala auftaucht, nicht beobachtet werden. Eine Möglichkeit, die beobachtete Abweichung von Ref.<sup>[190]</sup> zu den hier vorgestellten Experimenten zu erklären, könnte in der Intensität der Anregungsimpulse liegen. Im Artikel von Sarkisov et al. wird zwar kein Fokusedurchmesser der Anregung in der Probe angegeben, aufgrund des um einen Faktor zehn höheren TA-Signals ist jedoch davon auszugehen, dass dort deutlich höhere Intensitäten eingesetzt wurden. Eine wahrscheinliche Erklärung der beobachteten Kontrolle ist demnach die Einflussnahme auf einen Multiphotonenprozess, der dort zur Signalentstehung beiträgt.<sup>7</sup>

Für die hier verwendeten Anregungsimpulse wird jedoch unter keinen Umständen ein Einfluss auf die Populationsdynamik beobachtet. Diese Abwesenheit von Populationskontroll-Effekten kann noch nicht vollständig verallgemeinert werden. Hierfür müssten, zumindest unter veränderten Anregungsbedingungen wie kürzeren Impulsen oder anderen Wellenlängen, Kontrolleffekte überprüft werden. Im Hinblick auf einen spektroskopischen (QCS) Kontrollansatz lässt sich die Abwesenheit einer Populationskontrolle jedoch mit den beiden zur Verfügung stehenden Modellen der Dynamik vergleichen.

Das am häufigsten verwendete Modell des ESIPT-Ablaufs in BP(OH)<sub>2</sub> basiert, wie eingangs erläutert, auf einem parallelen Ablauf von einfachem und doppeltem ESIPT direkt nach der Anregung.<sup>[182, 183]</sup> Stock et al. ordnen der Aufteilung des ESIPT-Prozesses in beide Reaktionspfade eine Zeitkonstante von ca. 50 fs zu. Verglichen mit der Anregungsimpulsdauer von ca. 35 fs ergibt sich demnach hier eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass eine Einflussnahme auf den Reaktionsverlauf möglich ist. Insbesondere die Möglichkeit einer relativen Kontrolle der beiden parallelen Reaktionspfade ist hierbei zu erwarten, da sich diese sowohl durch signifikant andere Reaktionskoordinaten und damit auch in der Symmetriebrechung des Systems unterscheiden.

Der alternativ diskutierte Ansatz von Plasser et al. geht auf Basis von quantenchemischen Simulationen von einem rein sequenziellen Reaktionsverlauf aus.<sup>[184]</sup> Die Zeitskala des ersten ESIPT-Schrittes liegt dort bei ca. 7 fs. Auch wenn die Zeitskala nur eine grobe Näherung darstellt, da sie auf Rechnungen in der Gasphase basiert, so liegt die hier angedeutete Reaktionsgeschwindigkeit weit oberhalb der im Experiment aktuell realisierbaren Zeitskala. Deutlich schwerer im Hinblick auf eine mögliche Quantenkontrolle wiegt ferner, dass in diesem Modell nur ein Reaktionsweg direkt nach der Anregung offen steht. Eine relative Quantenkontrolle zwischen zwei Wegen, die direkt nach der Anregung eingeschlagen werden können, wird in diesem Modell daher ausgeschlossen. Diese Beschreibung der Dy-

---

<sup>7</sup> Auf Basis des aktuellen Setups lassen sich keine ausreichenden Impulsenergien erzeugen, um vergleichbare TA-Signalintensitäten (um 100 mOD) zu erzielen. Um allerdings einen Einblick in den Mechanismus des ESIPT-Prozesses zu gewinnen, sollte die hier verwendete deutlich schwächere Anregung weit vielversprechender sein, da sie komplexe nichtlineare Prozesse durch Multiphotonenanregung ausklammert. Da letztere per se eine Phasenabhängigkeit zeigen, sind sie im Sinne von QCS besonders kritisch, da hier nur schwer zwischen molekularer Antwort und inhärenter Prozesseigenschaft unterschieden werden kann.

namik von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  lässt die Möglichkeit zur Beeinflussung der Dynamik durch geformte Impulse sehr unwahrscheinlich erscheinen. Die vorgestellten negativen Kontrollresultate sind demnach ein spektroskopisches Argument für letzteren Mechanismus.

Bemerkenswert ist die Kontrolle der  $200\text{-cm}^{-1}$ -Mode, da diese über einen besonderen Mechanismus aktiviert wird:<sup>[183]</sup> Für  $\text{BP}(\text{OH})_2$  zeigen Röntgenbeugung und quantenchemische Betrachtungen eine planare Struktur voraus.<sup>[191]</sup> Das System gehört damit zur Punktgruppe  $C_{2h}$  und weist demnach ein Inversionszentrum auf. Diese Symmetrie führt zu einem strengen Alternativverbot zwischen IR- und Raman-Aktivität von Schwingungsmoden.<sup>[192]</sup> Die zu einer asymmetrischen Reduktion des N-H-Bindungsanstandes führende  $200\text{-cm}^{-1}$ -Mode zeigt eine ungerade Symmetrie.<sup>[192]</sup> Demnach sollte keine direkte Aktivierung dieser Mode durch den optischen Übergang erfolgen.<sup>[183]</sup> Die Anregung der Mode erfolgt also durch den ESIPT-Prozess selbst. Das hier beobachtete Filtern dieser Mode durch Multiimpulse wird demzufolge auch indirekt über diesen intramolekularen Prozess übersetzt.

#### 5.1.4. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellte Quantenkontrollspektroskopie am ESIPT-Molekül  $\text{BP}(\text{OH})_2$  lässt sich zusammenfassend in zwei Resultaten festhalten: Zunächst wird gerade durch die in den Abbildungen 5.9 und 5.11 dargestellten Messungen mit überlagerten Transienten deutlich, dass durch direkte Impulsformung mit dem MEMS-Modulator Kontrollexperimente ohne signifikant störende Einflüsse, wie parasitäre Amplitudenmodulation, durchführbar sind. Damit wird hier in einer ersten Anwendung gezeigt, dass das entwickelte System zur Verwendung in Experimenten zur kohärenten Kontrolle im UV geeignet ist. Als zweites wichtiges Resultat des Abschnitts konnte, zwar basierend auf negativen Kontrollresultaten, ein deutliches Argument für einen rein sequenziellen Mechanismus im ESIPT-Prozess von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  entwickelt werden.

Als Vergleich würde sich ein Kontrollexperiment an einem asymmetrischen Derivat von  $\text{BP}(\text{OH})_2$  anbieten. Durch Aufheben der vollständigen Symmetrie zwischen beiden ESIPT-Prozessen ergibt sich hier die Möglichkeit einer relativen Kontrolle auch im rein sequenziellen Modell. Ein einfacher Zugang zu einem entsprechenden Molekül bestünde in der Monobromierung eines  $\text{BP}(\text{OH})_2$ -Dimethyl-Derivates.<sup>[193]</sup>

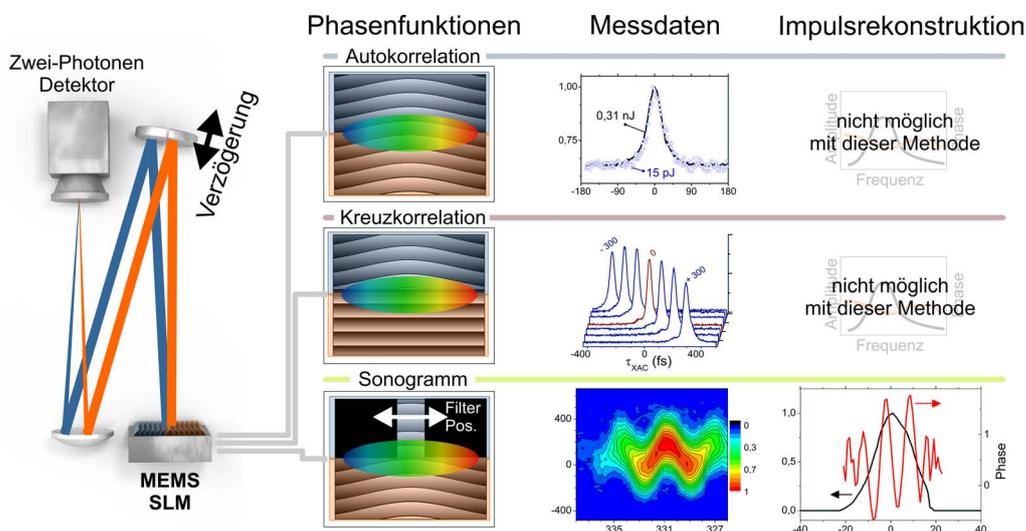
Als weiterer Ausblick wäre vor allem die Studie von anderen UV-absorbierenden Systemen, die parallele Reaktionswege in ihrer Kinetik aufweisen, vielversprechend. Ein Vorschlag für ein durch UV-Impulse anregbares System, das möglicherweise Quantenkontrolle erlaubt, sind die DNA-Basen. Dort wurden von Hare et al. zwei parallele Wege zur Relaxation in den Grundzustand postuliert: Einer der beiden Wege führt über eine konische Durchschneidung (CI) in einen dunklen Zustand, der andere über eine weitere CI direkt zum Grundzustand.<sup>[161]</sup> Da sich beide Wege durch spektrale Signaturen trennen lassen, sollte hier ein interessantes System für eine potenzielle UV-Quantenkontrolle vorliegen.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war, Methoden der Femtosekundspektroskopie insbesondere mit geformten Impulsen im UV-Bereich weiter zu entwickeln und diese in ersten Experimenten erfolgreich einzusetzen. Der wichtigste Aspekt ist hierbei die Entwicklung eines Impulsformeraufbaus für ultrakurze UV-Impulse. Mit dem verwendeten MEMS-Modulator konnten die technologischen Herausforderungen des UV-Spektralbereichs in der Impulsformung gerade für breitbandige Impulse gelöst werden. Im Routinebetrieb lassen sich zusammen mit der entwickelten Quelle sub-30-fs-Impulse erzeugen und flexibel sowohl in Phase als auch in Amplitude formen. Dies gelang durch Nutzung von beugungsbasierter Impulsformung, die neben Amplitudenformung auch die Unterdrückung von Artefakten und eine Kontrolle der Strahlrichtung erlaubt. Auch die technologische Herausforderung, das Modulatorsystem mit einer effektiven Impulsrate von 333 Hz zu betreiben, wurde gelöst. Damit steht eine ideale Strahlquelle für die kohärente Kontrolle kleiner Modellsysteme zur Verfügung.

Der optimale Einsatz von Laserquelle und den Impulsmodulator verlangt nach passenden Charakterisierungsmethoden für die tägliche Justage oder Überprüfung komplexer Impulsformen. Der entwickelte UV-Autokorrelator erlaubt dabei die Routinecharakteri-



**Abbildung 6.1.:** Basierend auf einer Autokorrelation für den UV-Bereich konnten mit Hilfe des Impulsformers zwei weitere Charakterisierungsmethoden entwickelt werden. Dabei wird der MEMS-Modulator als programmierbarer Strahlteiler und Filter genutzt. Damit können je nach Fragestellungen drei verschiedene Charakterisierungsmethoden im gleichen Aufbau durch Wechsel der Phasenfunktion und einfache Justage realisiert werden.

sierung aller verwendeten UV-Impulse. Basierend auf diesem Aufbau konnten im Anschluss Impulsformer-unterstützte Charakterisierungsmethoden zur Vermessung komplexerer Impulse entwickelt werden (vgl. Abb. 6.1). Diese nutzen die räumliche Strahlformung des MEMS-Modulators zur Erzeugung der benötigten Impulse (Strahlen). Neben einer Impulsformer-unterstützten Messung von Kreuzkorrelationen konnte vor allem eine vollständige Phasenmessung im UV implementiert werden. Der Wechsel zwischen den Methoden kann wie in Abbildung 6.1 angedeutet durch ein einfaches Wechseln der an den Impulsformer angelegten Phasenfunktion und geringfügige Justage erzielt werden.

Insbesondere konnte hier zuerst eine referenzfreie Vermessung der spektralen Phase von Femtosekunden-UV-Impulsen im nJ-Bereich erreicht werden. Diese Charakterisierung basiert auf der Messung von Sonogrammen und ermöglicht durch einen iterativen Algorithmus die Rekonstruktion der Phase. Die vorgestellten Methoden bilden zusammen einen Satz von Charakterisierungsverfahren, die einfach an die jeweilige Problemstellung angepasst werden können.

Um die Anwendung der UV-Impulse in spektroskopischen Experimenten zu unterstützen, wurden weiterhin benötigte Komponenten wie ein rauscharmer Detektor zur spektral aufgelösten Messung von transientser Absorption entwickelt. In Kombination mit breitbandigen oder komprimierten Weißlichtquellen konnte so ein vollständiges Messsystem für die Anregung mit geformten UV-Impulsen und VIS/UV-Abfrage implementiert werden. Vorrangiges Ziel der optischer Methodenentwicklung im Rahmen dieser Arbeit war, Systeme zu entwickeln, die sich zuverlässig im Rahmen von molekülspektroskopischen Experimenten in der flüssigen Phase einsetzen lassen. Um diese Anwendung zu demonstrieren, wurden in einem zweiten Schritt der Arbeit zwei Systeme mit unterschiedlichen spektroskopischen Strategien untersucht.

Die erfolgreiche zeitaufgelöste Spektroskopie mit ungeformten UV-Femtosekunden-Impulsen konnte zunächst an Cumarin und seinem Derivat Umbelliferon demonstriert werden. Ziel dieser Untersuchung war es, die Dynamik des Cumarins, von dem eine weitläufige Klasse von funktionalen Molekülen abgeleitet wird, auf ultrakurzen Zeitskalen näher zu betrachten.

Im Umbelliferon konnte so ein einfaches Relaxationsverhalten aus dem initial angeregten Zustand ( $\pi - \pi^*$ -Symmetrie) nachgewiesen werden. Für beide Systeme konnte gezeigt werden, dass die beobachtbare Fluoreszenz ihren Ursprung mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem Zustand mit  $\pi - \pi^*$ -Symmetrie hat, der in beiden Fällen auch durch die optische Anregung direkt erreicht wird. Das Zeitverhalten des unsubstituierten Cumarins konnte hier zum ersten Mal mit einer Auflösung im Femtosekundenbereich vermessen werden. Die Dynamik dieses Systems stellt sich gerade auf der ultrakurzen Zeitskala als deutlich komplexer dar, als dies im Umbelliferon der Fall ist.

Auffällig bei der transienten Absorption von Cumarin ist die nach der Anregung auf der Zeitskala von 100 fs abklingende stimulierte Emission. Im Gegensatz dazu lassen sich jedoch Absorptionen angeregter Singulett-Zustände nachweisen, die Zerfallszeiten zwischen 1 bis 20 ps zeigen. Auch konnte ein Triplett-Beitrag identifiziert werden, der allerdings nur einen Anteil mit geringer Amplitude zum transienten Spektrum beisteuert.

Eine weitergehende Betrachtung der TA-Daten erfolgte durch globale Anpassung des gesamten TA-Spektrums mittels Target-Analysen. Quantenchemische Rechnungen des an-

geregten Zustands deuten zwei mögliche Reaktionspfade ausgehend von der anfänglichen Anregung an. Um Hinweise zu finden, ob beide Wege parallel aktiv sind oder die gesamte Population sequentiell relaxiert, wurden hier durch Target-Analysen ein sequentielles und ein paralleles Kinetikmodell verglichen. Die darauf aufbauenden Indizien sprechen eher für eine parallele Kinetik. In diesem Modell relaxiert ein Teil der Population in einen gegenüber dem Grundzustand optisch dunklen Zustand, der andere Teil direkt über eine konische Durchschneidung ultraschnell in den Grundzustand. Die komplexe Dynamik des Cumarins macht jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig, um zu einem vollständigen Bild des Relaxationsverhaltens im Cumarin zu gelangen.

Eine Zusammenführung der Techniken zur UV-Impulsformung mit Experimenten zur zeitaufgelösten Spektroskopie wurde im letzten Abschnitt der Arbeit vorgestellt. Dort wurden geformte UV-Impulse zur Anregung des Proton-Transfer-Systems  $\text{BP(OH)}_2$  genutzt, um zusätzliche Information über das System zu gewinnen. Im Fall dieses Systems existieren verschiedene Erklärungsmodelle für die beobachtete Dynamik. Zunächst konnte die erfolgreiche Filterung von Vibrations-Wellenpaketen in  $\text{BP(OH)}_2$  durch geformte UV-Impulse demonstriert werden. Ausgehend davon wurden verschiedene Impulsformen im Hinblick auf eine mögliche Kontrolle der Populationsdynamik des Systems hin untersucht. Unter den gegebenen experimentellen Parametern konnte gezeigt werden, dass die getesteten Impulsformen keinen Einfluss auf die Populationsdynamik ausüben. Diese Abwesenheit entsprechender Kontrollresultate spricht für ein Kinetikmodell, das einen rein sequentiellen Zerfall als Mechanismus postuliert.

Welche weiteren Experimente wären als aufbauende Schritte ausgehend von dieser Arbeit denkbar? In der Einleitung wurde unter anderem die von der NMR-Spektroskopie inspirierten optischen 2D-Techniken als mögliche Anwendung geformter Femtosekundenimpulse vorgestellt. Durch die vorgestellte Synthese von phasenstabilen Doppelimpulsen können in einem TA-Experiment elektronische 2D-Spektren aufgenommen werden. Für den UV-Bereich wurde dies bereits von Tseng et al. demonstriert.<sup>[13]</sup>

Insbesondere die Kompression eines  $\text{CaF}_2$ -Superkontinuums mit einem UV-kompatiblen LCD-Impulsformer wäre eine interessante zukünftige Herausforderung. Dies würde den Zugang zu kürzesten Abfrageimpulsen von nahem UV- bis zum NIR-Bereich ermöglichen. Eine Kombination dieser Quelle mit dem gerade erwähnten Konzept der elektronischen 2D-Spektroskopie könnte dann ein vielversprechender Ansatz sein. Zur einfachen Charakterisierung von UV-Impulsen wäre die Suche nach einem geeigneten nichtlinearen Halbleiterdetektor für diesen Spektralbereich ein möglicher Ansatzpunkt für weitere Entwicklungen.

Im Hinblick auf weitere spektroskopische Experimente im Cumarin sei auf die Diskussion des entsprechenden Kapitels verwiesen. Für zukünftige Experimente am  $\text{BP(OH)}_2$ -System würde es sich anbieten, ein derivatisiertes System zu wählen, das die vollständige Symmetrie beider ESIPT-Prozesse bricht.<sup>1</sup> Damit ließen sich beide ESIPT-Prozesse unterscheiden und die Möglichkeit eines Kontrolleingriffs erscheint entsprechend plausibel.

---

<sup>1</sup> Ein erster Ansatzpunkt wäre dabei ein einfach substituiertes Derivat (z. B. monobromiertes Dimethyl- $\text{BP(OH)}_2$ <sup>[193]</sup>), das eine Aufhebung der Entartung beider Transferprozesse ermöglicht.

Durch die Verfügbarkeit ultrakurzer geformter UV-Impulse ergeben sich viele neue Möglichkeiten der Spektroskopie. Dabei bietet der UV-Bereich die Chance, insbesondere durch Spektroskopie kleiner organischer Systeme als Prototypen für ganze Klassen von dynamischen Prozessen, ein detaillierteres Verständnis wichtiger Abläufe zu entwickeln.

---

# A. Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen

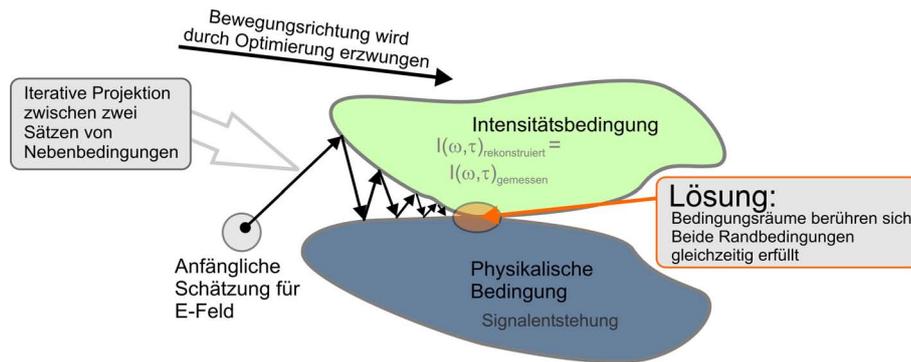
In diesem Anhang werden zwei Algorithmen vorgestellt, welche zur Rekonstruktion der spektralen Phase eines Impulses aus einem Sonogramm verwendet werden können. Der folgende Abschnitt erläutert zunächst den sogenannten GPA-Algorithmus. Darauf aufbauend wird der PCGPA-Algorithmus entwickelt, der durch die Verwendung von Matrixoperationen eine optimierte Ausführungsgeschwindigkeit gegenüber dem konventionellen GPA-Algorithmus erreicht.

## A.1. Generalisierter Projektions-Algorithmus (GPA)

Die hier vorgestellten iterativen Algorithmen zur Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen basieren auf Gleichung 3.4. Es ist wichtig zu betonen, dass hier keine Einschränkungen in Bezug auf den Phasenverlauf innerhalb der Filterbandbreite gemacht werden. Die generelle Problemstellung der Rekonstruktion eines Impulses aus einer Zeit-Frequenz-Darstellung wie einem Sonogramm oder auch einer FROG-Messung liegt darin, dass die Phase des Sonogramms  $S(\tau, \Omega)$  durch die Betragsquadratbildung (vgl. Gl 3.4) im Detektor verloren geht. Wäre sie bekannt, könnte durch inverse Fourier-Transformation und die bekannte Transfer-Funktion des Filters das elektrische Feld des Impulses berechnet werden. Die Rekonstruktion eines Impulses aus einem Sonogramm gehört somit zur Problemklasse der Phasenrekonstruktion aus einer zweidimensionalen Intensitätsmessung.

Der hier verwendete Algorithmus zur Phasenrekonstruktion wird auch als „generalisierter Projektions-Algorithmus“ (GPA) bezeichnet.<sup>[194]</sup> Die Grundidee von GPA-Algorithmen ist es, einen unbekanntem Signalteil (z. B. Phase) zu rekonstruieren, indem eine Testlösung auf durch Einschränkungen (Messungen, physikalische Basis der Signalentstehung) aufgespannte Räume projiziert wird. Im Fall einer Phasenrekonstruktion ist diese Testlösung z. B. ein komplexes elektrisches Feld. Aus diesem kann jederzeit ein Sonogramm berechnet werden. Entscheidend ist, dass das aus der Testlösung berechnete Sonogramm, im Gegensatz zum gemessenen, Phasen und Amplitudeninformation besitzt.

Ausgehend von den Startwerten eines iterativen Algorithmus ist jedoch davon auszugehen, dass die Amplitude des simulierten Sonogramms von der des gemessenen abweicht. Der Algorithmus kann allerdings die simulierte Amplitude durch die entsprechende gemessene Amplitude ersetzen. Das so erhaltene Sonogramm erfüllt nun die Randbedingung einer korrekten Amplitude und ist damit auf den Raum projiziert worden, der durch dieses Amplitudenkriterium aufgespannt wird (vgl. Abbildung A.1). Wichtig hierbei ist, dass die Phasen von Sonogramm und E-Feld in diesem Raum frei bleiben. Wechselnde Projektion

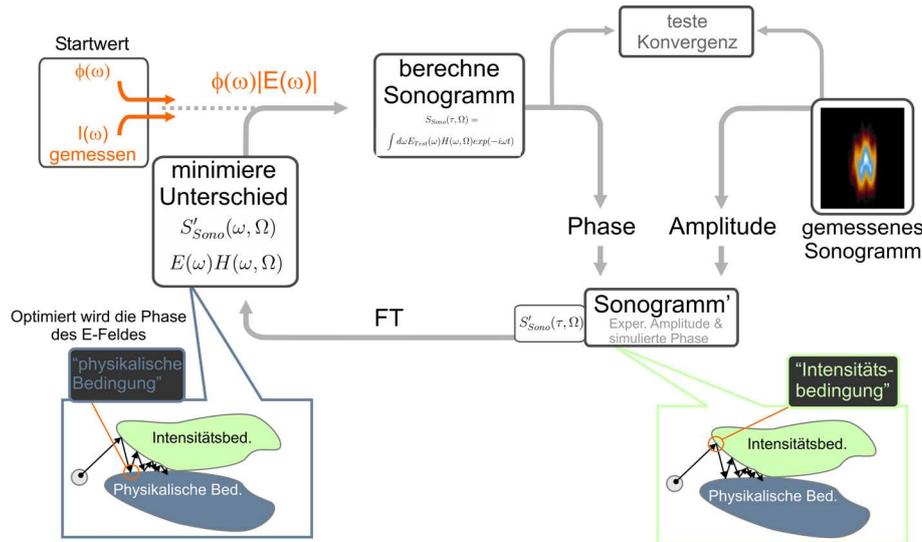


**Abbildung A.1.:** Prinzip der generalisierten Projektions-Algorithmen. Ein zufällig erzeugter Startwert für ein komplexes elektrisches Feld wird zur Simulation eines Signals (z. B. Sonogramm) verwendet. Das so berechnete Signal enthält im Gegensatz zu einem gemessenen Phasen- und Amplituden-Information. Die berechnete Amplitude des Sonogramms wird durch die gemessene ersetzt. Der simulierte Datensatz erfüllt damit das Intensitätskriterium, was einer Projektion auf den entsprechenden Raum (grün) entspricht. Der Phase wird an dieser Stelle keine Beschränkung auferlegt. Das auf diese Art aus experimenteller Phase und gemessener Intensität gebildete Sonogramm ist allerdings nicht mit dem physikalischen Weg der Signalentstehung (vgl. z. B. Gl. 3.4) kompatibel. Anschließend wird nun, z. B. durch Optimierung, ein komplexes elektrisches Feld gesucht, das möglichst gut das gerade konstruierte Signal auf Basis einer „physikalischen“ Signalentstehung beschreibt. Dies entspricht einer Projektion auf die „physikalische Bedingung“. Die Projektionen werden so lange wiederholt, bis beide Sätze sich berühren, d. h. beide Randbedingungen gleichzeitig erfüllt werden.

auf durch Randbedingungen aufgespannte Räume und damit verbundene Optimierungen erlauben eine Konvergenz des Algorithmus auf das gesuchte elektrische Feld. Die Lösung ist an der Stelle gefunden, an der sich die Räume der beiden Randbedingungen berühren. Geschieht dies nur an einer Stelle, so ist die Lösung eindeutig; existieren mehrere Berührungspunkte, so sollte der Algorithmus zumindest ein lokales Minimum auffinden.

Die ersten Anwendungen von GPA auf die Rekonstruktion unvollständiger Fourier-Daten (fehlende Phasen- oder Amplitudeninformation) wurden von Yudilevich et al. im Jahr 1987 beschrieben.<sup>[194]</sup> Breite Anwendung finden diese Algorithmen heute vor allem bei der Phasenrekonstruktion aus FROG-Messungen, wie sie von DeLong et al. 1994 vorgestellt wurden.<sup>[195]</sup> Der erste GPA-Algorithmus zur Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen wurden von Wong et al. implementiert.<sup>[134]</sup> Die im Anschluss folgende Diskussion der GPA-Methode basiert auf mehreren Arbeiten zur Anwendung von GPA-Algorithmen auf Phasenrekonstruktionsprobleme.<sup>[97, 134, 195, 196]</sup>

Abbildung A.2 zeigt ein Flussdiagramm der Phasenrekonstruktion aus einem Sonogramm mit dem GPA-Algorithmus. Dabei erfolgt eine wechselnde Projektion auf zwei verschiedene Räume, die durch Randbedingungen aufgestellt werden. Ziel des Algorithmus ist es, ein komplexes elektrisches Feld  $E(\omega)$  zu finden, das beide Randbedingungen gleichzeitig erfüllt. Ausgehend von einem Zufalls-Startwert für das E-Feld  $E(t)$  kann ein Sonogramm nach Gleichung 3.4 wie folgt simuliert werden:



**Abbildung A.2.:** Flussdiagramm eines generalisierten Projektions-Algorithmus (GPA) zur Phasenrekonstruktion aus Sonogrammen. Ausgehend von einem Startwert für das komplexe elektrische Feld wird zunächst ein (komplexes!) Sonogramm simuliert. Durch Ersetzen der Amplitude des simulierten Sonogramms mit der experimentellen unter Beibehaltung der berechneten Phase erhält man ein Sonogramm, welches die „Intensitätsbedingung“ erfüllt. Dieses Sonogramm kann allerdings nicht aus einem elektrischen Feld durch die physikalisch vorgegebene Form der Signalentstehung (vgl. Gl. 3.4) konstruiert werden. Dies wird durch die zweite Randbedingung („physikalische Bedingung“) erzwungen. Hierbei wird durch Variation der Phase des elektrischen Feldes der Unterschied zwischen  $S'$  und einem entsprechend simulierten Signal minimiert. Das hierbei optimierte E-Feld bildet die Basis für den nächsten Durchlauf. Die Schleife wird wiederholt, bis der Unterschied zwischen gemessenem Sonogramm und der Intensität des simulierten Datensatzes hinreichend klein wird.

$$S_{Sono}(\tau, \Omega) = \int d\omega E_{Test}(\omega)H(\omega, \Omega)\exp(-i\omega t). \quad (\text{A.1})$$

Auf das berechnete komplexe Signal  $S_{Sono}(\tau, \Omega)$  lässt sich einfach die sogenannte „Intensitätsbedingung“ anwenden. Dies geschieht durch Ersetzen der Amplitude des simulierten Datensatzes durch die Wurzel der gemessenen Intensität im Sonogramm. Das daraus resultierende komplexe Pseudosonogramm  $S'_{Sono}(\tau, \Omega)$  erfüllt die Intensitätsbedingung (ist Teil des grünen Raumes in Abb. A.1)), kann jedoch im Allgemeinen nicht aus einem elektrischen Feld nach Gleichung A.1 erzeugt werden (daher die Bezeichnung Pseudosonogramm). Da das „korrekte“ elektrische Feld über Gleichung A.1 das gemessene Sonogramm beschreiben muss, kann hieraus eine weitere Einschränkung, die sogenannte „physikalische Randbedingung“ abgeleitet werden. Nun kann ebenfalls eine Projektion auf diese Randbedingung erfolgen. Um dies zu erreichen, wird zunächst eine komplexe Fourier-Transformation von  $S'_{Sono}(\tau, \Omega)$  nach  $S'_{Sono}(\omega, \Omega)$  durchgeführt. Um eine Projektion auf die physikalische Randbedingung zu erhalten, variiert ein Optimierungsalgorithmus die spektrale Phase der Testlösung  $E(\omega)$ . Hierbei wird ein elektrisches Feld gesucht, dass

unter Anwendung von Gleichung A.1 möglichst gut das Pseudosonogramm  $S'_{Sono}(\omega, \Omega)$  beschreibt. Das hierbei erzielte optimale Sonogramm, das aus einem elektrischen Feld berechnet wurde, erfüllt damit die „physikalische Randbedingung“. Die Optimierung gibt dabei den wechselnden Projektionen eine „Richtung“ hin zur Lösung. Mathematisch formuliert entspricht dies dem folgendem Optimierungsproblem: <sup>1</sup>

$$MIN |S'_{Sono}(\omega, \Omega) - E_{Test}(\omega)H(\omega, \Omega)|^2. \quad (A.2)$$

Mit der Kombination aus GPA-Algorithmus und Impulsformer-unterstützter Sonogramm-Aufnahme können selbstreferenzierende Phasenmessungen im UV mit hoher Empfindlichkeit an Femtosekunden-Impulsen durchgeführt werden. Für die praktische Anwendung bei der Rekonstruktion von Femtosekunden-Impulsen ergibt sich jedoch eine entscheidende Einschränkung: Um eine Optimierung von Gleichung A.2 durchzuführen, sollte der Gradient der Fehlerfunktion idealerweise analytisch vorliegen. Im hier verwendeten GPA wird er jedoch durch numerische Gradientenbildung approximiert. Letzteres ist mit großem Rechenaufwand und Einschränkungen der numerischen Stabilität verbunden. Um für die praktische Anwendung einen Algorithmus mit schneller Konvergenz und besserer Stabilität zur Verfügung zu haben, wurde hierfür eine auf Matrixoperationen basierende Variante des GPA-Algorithmus implementiert.

## A.2. Principal Components Generalized Projection

Dieser Abschnitt diskutiert eine zweite Phasenrekonstruktionsmethode, aufbauend auf dem GPA-Algorithmus. Durch Verwendung von Matrixoperationen erfolgt die Rekonstruktion beim sogenannten PCGPA (Principal Components Generalized Projection Algorithm) um

---

<sup>1</sup> Da die Optimierung gleich viele Freiheitsgrade aufweist wie Abtastpunkte für das elektrische Feld verwendet werden, ist die vollständige Anwendung z. B. einer Gradienten-basierten Optimierung rechenintensiv. Um Prozessorzeit zu sparen, kann am Startpunkt der Optimierung der Gradient der Fehlerfunktion berechnet werden und eine eindimensionale Optimierung entlang dieses Gradienten durchgeführt werden.<sup>[195]</sup> Im Fall eines Sonogramms kann auch die komplexe Transfer-Funktion des Filters mit der gleichen Anzahl an Samples mit optimiert werden. Ferner ist es auch möglich, die E-Feld-Amplitude durch diese Optimierung zu bestimmen. Prinzipiell wäre es auch denkbar, eine direkte Optimierung aller Parameter unter Verwendung von Gleichung A.2 durchzuführen. Dies ist aufgrund einer extrem langsamen Konvergenz und häufiger Stagnation in lokalen Minima nur bei sehr einfach strukturierten Impulsen möglich.

Die gleiche Methode lässt sich nahezu identisch auf FROG-Rekonstruktionen anwenden. Es gelten dann allerdings im Fall eines SHG-FROGS entsprechend abweichende Gleichungen:

Ein komplexes SHG-FROG-Signal  $S_{FROG}(\omega, \tau)$  lässt sich wie folgt beschreiben:

$$S_{FROG}(\omega, \tau) = \int dt E(t)E(t - \tau)exp(i\omega t).$$

Im Falle eines SHG-FROG-Spektrogramms muss die Optimierung wie folgt formuliert werden:

$$MIN |S'_{FROG}(t, \tau) - E(t)E(t - \tau)|.$$

ein Vielfaches schneller. Der hier beschriebenen PCGPA-Algorithmus umgeht den Optimierungsschritt im GPA-Algorithmus. Der Wegfall dieses Optimierungsschrittes vermeidet auch die Verwendung numerischer Gradienten, was eine deutliche Steigerung der Stabilität des Algorithmus nach sich zieht.

Der hier vorgestellte Algorithmus wurde von Kane et al. zur schnellen Phasenrekonstruktion bei „blinden“ Kreuz-FROG-Messungen entwickelt, bei denen beide Impulse unbekannt sind.<sup>[197]</sup> Die folgende Einführung dieses Algorithmus folgt einem Übersichtsartikel, der ebenfalls von Kane verfasst wurde,<sup>[196]</sup> auf den auch für weitergehende Diskussionen des PCGPA-Algorithmus verwiesen sei. Die Anwendung dieses Algorithmus speziell auf die Phasenrekonstruktion in Sonogrammen wurde von Reid vorgestellt.<sup>[198]</sup> Diese Arbeit ist ebenfalls Grundlage des nachfolgenden Abschnitts.

Betrachtet man Gleichung A.1 direkt in der  $(\omega, \Omega)$ -Domäne, so ergibt sich eine einfache Produktform für das Sonogramm aus E-Feld und Filterfunktion:

$$S_{Sono}(\omega, \Omega) = E_{Test}(\omega)H(\omega, \Omega). \quad (\text{A.3})$$

Hierbei liegen im numerischen/experimentellen Fall alle beteiligten Funktionen diskretisiert vor und können daher als Vektor bzw. Matrix geschrieben werden. Formal kann die Matrix des gemessenen Signals<sup>2</sup> ( $S_{Sono}(\omega, \Omega)$ ) aus den Vektoren des elektrischen Feldes und der Filterfunktion durch eine eindeutige Vorschrift erzeugt werden. Es stellt sich die Frage, ob umgekehrt auch die Rekonstruktion des E-Feld-Vektors  $E$  und der Filterfunktion  $H$  aus der Matrix  $S_{Sono}$  auf eine Matrixzerlegung wie Eigenvektor- oder Singulärwertzerlegung zurückgeführt werden könnte.

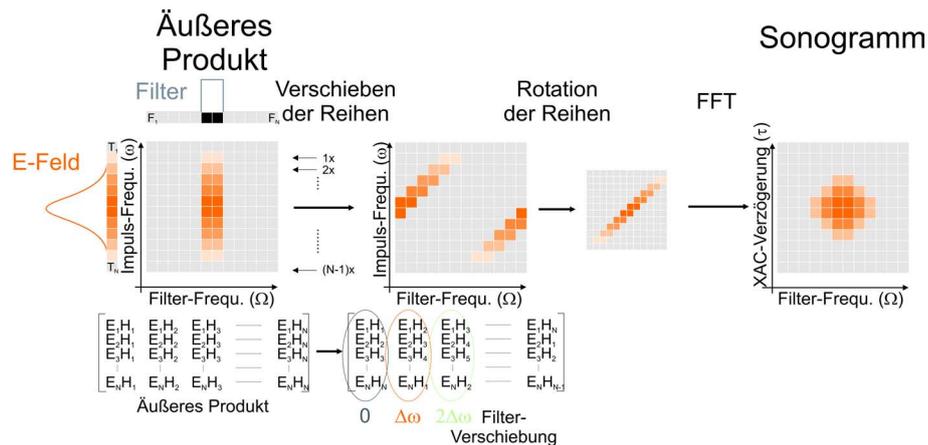
Um Matrixzerlegungen zur Analyse eines gemessenen Sonogramms anwenden zu können, muss es möglich sein, die Messdaten-Matrix eindeutig in eine Form zu transformieren, die einer entsprechenden Matrixzerlegung zugänglich ist. Eine solche Transformation ist in Abbildung A.3 dargestellt. Ausgangspunkt ist hierbei das äußere Produkt eines E-Feld-Vektors mit dem Filterfunktionsvektor. Das äußere Produkt<sup>3</sup> zweier Vektoren spannt die Matrix aller Komponentenprodukte  $E_i H_j$  auf. Alle möglichen „Wechselwirkungen“ zwischen Filter- und E-Feld-Vektor sind also in dieser Matrix enthalten.<sup>[196]</sup> Um nun nach Gleichung A.3 einen Sonogrammdatensatz zu erzeugen, muss die Zentralfrequenz des Filters variiert werden. Dies entspricht dem Verschieben einer ansonsten konstanten Funktion, z. B. einem Rechteck, und kann bei einer diskreten Funktion durch Verschieben entlang der Abtastwerte des Vektors beschrieben werden (vgl. Abb. A.3).

Wie lässt sich nun aus einem äußeren Produkt von E-Feld- und Filtervektor eine solche Form erzeugen? Rotiert man im äußeren Produkt jede Zeile um einen Abtastwert weiter als die vorherige, erhält man eine Matrix, bei der in jeder Spalte der Filter effektiv um einen Abtastwert verschoben wurde. Dieser Vorgang lässt sich am besten in Abbildung A.3 nachvollziehen. Die entstandene Matrix entspricht so genau einem Sonogramm in der  $(\omega, \Omega)$ -Domäne. Eine Fourier-Transformation dieser Matrix erzeugt nun das eigentliche Sonogramm. Wichtigstes Merkmal dieser zunächst willkürlich erscheinenden Transformation ist, dass ein Sonogramm auf eindeutige Weise in die Form eines reinen äußeren

---

<sup>2</sup> Fourier-Transformierte entlang der  $\tau$ -Achse.

<sup>3</sup> Im Deutschen wird häufig auch die Bezeichnung dyadisches Produkt verwendet.



**Abbildung A.3.:** Erzeugung eines Sonogramms durch äußeres Produkt und Reihenverschiebung. Aus dem äußeren Produkt von E-Feld und Filtervektor kann durch eine eindeutige Operation das Sonogramm erzeugt werden. Hierzu wird jede Reihe des äußeren Produkts um einen Frequenzabstapfungspunkt weiter geschoben als die vorherige. Führt man diese Prozedur durch, erhält man eine Matrix, bei der der E-Feld-Vektor in jeder Spalte mit einer inkrementell verschobenen Filterfunktion multipliziert wird. Eine Fourier-Transformation liefert das entsprechende Sonogramm.

Produktes gebracht werden kann. Die hier beschriebene Abbildung legt lediglich eine Signalentstehung, welche durch Gleichung A.3 beschrieben wird, zugrunde. Die Abbildungsvorschrift beschreibt also eine physikalisch korrekte Signalentstehung und kann damit als Grundlage für die physikalische Randbedingung dienen. Die hier beschriebene Vorschrift ist eindeutig umkehrbar und kann daher in beide Richtungen angewendet werden. Das betrachtete Sonogramm, das äußere Produkt und die erzeugenden Vektoren sind hier immer komplex, enthalten also Phasen- und Amplitudenbeitrag.

Basierend auf der gerade beschriebenen Abbildung des Sonogramms auf eine „Äußere-Produkt-Form“, kann nun der „Principal Components Generalized Projection Algorithmus“ (PCGPA) aufgebaut werden: Formt man ein durch physikalisch korrekte Signalentstehung erzeugtes<sup>4</sup> Sonogramm mittels der oben beschriebenen Abbildung in die Äußere-Produkt-Form um, so erhält man eine Matrix, die exakt durch ein einziges äußeres Produkt beschrieben wird. Wird eine Matrix, die nur ähnlich zu einem korrekten Sonogramm ist, analog transformiert, so lässt sich diese im Allgemeinen nicht durch ein einzelnes äußeres Produkt darstellen. Bezogen auf einen GPA-Algorithmus erfüllt also nur eine Sonogrammmatrix, die sich durch ein einzelnes äußeres Produkt darstellen lässt, die physikalische Randbedingung. Die Äußere-Produkt-Form eines Pseudosonogramms, welches die Intensitätsrandbedingung erfüllt, wird nur dann vollständig durch ein einziges äußeres Produkt beschrieben, wenn die Lösung erreicht wurde. Eine Matrix, die sich durch ein einzelnes äußeres Produkt darstellen lässt, ist vom Rang eins und besitzt nur ein Eigenvektorpärchen. Ein allgemeines Pseudosonogramm, das die Intensitätsbedingung erfüllt, wäre hingegen aus der Linearkombination mehrerer äußerer Produkte zusammengesetzt. Wird

<sup>4</sup> Allerdings unter Verwendung der Näherung in Gleichung 3.4.

die Matrix durch eine Operation in eine Linearkombination äußerer Produkte zerlegt, kann das Produkt mit dem größten Gewicht identifiziert werden. Dieses Produkt entspricht dann der Projektion des Pseudosonogramms auf den Raum der physikalischen Randbedingung. Anders formuliert minimiert der Algorithmus so die Fehlerfunktion zwischen Äußerer-Produkt-Form des Pseudosonogramms  $E_{i,j}^{Pseudo-AP}$  und einem physikalischen Sonogramm, dem äußeren Produkt  $E_i H_j$ :

$$MIN \left| \sum_{i,j}^N E_{i,j}^{Pseudo-AP} - E_i H_j \right|^2. \quad (A.4)$$

Die beiden Vektoren, die das auf diese Weise ermittelte äußere Produkt aufspannen, erfüllen so denselben Zweck wie die durch direkte Optimierung der Fehlerfunktion zugänglichen. Ein Algorithmus auf Basis einer Matrixzerlegung anstelle des Optimierungsschrittes ist dann von Vorteil, wenn die Matrixoperation deutlich schneller als die Optimierung ist. Es existiert eine Matrixoperation zur direkten Zerlegung in gewichtete Summationen äußerer Produkte, die sogenannte Singulärwertzerlegung (SVD):

$$O = U \times W \times V^T. \quad (A.5)$$

Die Matrizen  $U$ ,  $W$  und  $V$  sind quadratisch, bei  $W$  handelt es sich um eine Diagonalmatrix. Diese Form führt zu einer durch die Werte der Diagonalmatrix gewichteten Linearkombination von äußeren Produkten der Spalten- bzw. Zeilenvektoren von  $U$  und  $V$ . Das äußere Produkt mit dem größten Gewicht kann, wie bereits diskutiert, als Lösung des Optimierungsproblems betrachtet werden. Nachteilig bei der Berechnung der Singulärwertzerlegung um die sogenannte „Principal Component“ (PC) zu ermitteln, ist der relativ hohe Rechenaufwand, da die weiteren Informationen, d. h. die Singulärvektoren mit geringerem Gewicht, hier nicht von Interesse sind. Es existiert allerdings ein Algorithmus, der einen schnellen Zugang ausschließlich zur PC ermöglicht, ohne eine vollständige SVD zu benötigen, die sogenannte Potenzmethode.<sup>5</sup> Dieses Verfahren liefert

---

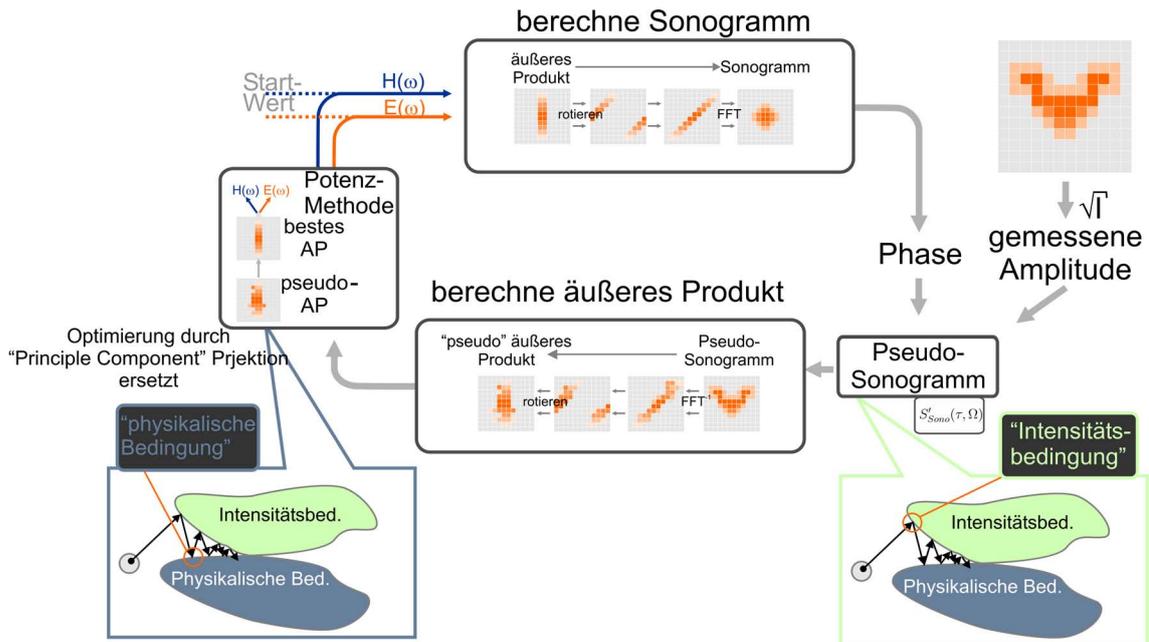
<sup>5</sup> Bei einer SVD der Äußerer-Produkt-Matrix  $O$  werden die Singulärvektoren so konstruiert, dass sie ein Orthonormalsystem aufspannen. Um dies automatisch zu gewährleisten, werden die Eigenvektoren der  $OO^T$  Matrix gesucht und nicht direkt die von  $O$ . Die Anwendung der Matrix  $OO^T$  auf einen beliebigen Vektor  $v$  projiziert diesen auf eine Linearkombination der Eigenvektoren  $P_i$  ( $\lambda_i$  ist der Eigenwert des Eigenvektors  $P_i$ ) von  $OO^T$ :

$$OO^T v = \sum_i^N x_i \lambda_i P_i.$$

Die Eigenwerte in der Linearkombination dieser Gleichung werden durch  $p$ -fache Anwendung der Projektion  $OO^T$  in die  $p$ te Potenz gehoben:

$$(OO^T)^p v = \sum_i^N x_i \lambda_i^p P_i \approx x_i \lambda_i^p P_i.$$

Nach einigen Iterationen setzt sich damit der Eigenvektor  $P_l$  mit dem größten Eigenwert in der Entwicklung durch. Die hier beschriebene Operation erzeugt also durch Projektion aus einem beliebigen Vektor iterativ den wichtigsten Eigenvektor der Matrix. Im Fall des GPA-Algorithmus kann also aus der Matrix des aktuellen Pseudosonogramms ein Projektionsoperator  $E_{i,j}^{Pseudo-AP} E_{i,j}^{T,Pseudo-AP}$  konstruiert werden, der die aktuellen Schätzwerte für E-Feld und Filterfunktion auf seinen wichtigsten Eigenvektor projiziert.



**Abbildung A.4.:** Skizze eines PCGPA-Algorithmus. Die Simulation eines Sonogramms aus dem Startwert erfolgt nach der in Abb. A.3 skizzierten Methode. Durch Ersetzen der Amplitude des komplexen Sonogramms durch die gemessene Amplitude wird die Intensitätsbedingung realisiert. Die Umkehrung der Transformation von Abbildung A.3 liefert eine Äußere-Produkt-Form, die im Allgemeinen noch nicht durch ein einzelnes äußeres Produkt zweier Vektoren dargestellt werden kann. Mittels Anwendung der Potenzmethode wird das wichtigste äußere Produkt ("Principal Component") isoliert und dessen Eigenvektoren als Startwert für die nächste Iteration eingesetzt.

durch wiederholte Anwendung einer Matrix auf einen beliebigen Vektor den wichtigsten Eigenvektor der Matrix. Hiermit lassen sich die beiden wichtigsten Singulärvektoren der Äußeren-Produkt-Matrix berechnen.

Durch diese schnelle Implementierung der Singulärwertzerlegung stehen nun ohne Optimierung zwei Vektoren (Filter und E-Feld) zur Verfügung, die näherungsweise das Optimierungsproblem von Gleichung A.4 lösen. Unter Verwendung der eben beschriebenen Methode zur optimierungsfreien Umsetzung der physikalischen Randbedingung kann so der gesamte PCGPA-Algorithmus konstruiert werden, welcher in Abbildung A.4 skizziert ist.

Nachdem die entscheidenden Matrixoperationen diskutiert wurden, soll an dieser Stelle noch einmal der gesamte PCGPA-Algorithmus zusammengefasst werden. Ausgehend von einem Startwert für das komplexe elektrische Feld wird zunächst wieder ein Sonogramm berechnet. Dieser zum konventionellen GPA-Algorithmus analoge Schritt wird hier durch die beschriebene Matrixoperation realisiert, eine Berechnung aus Gleichung A.1 wie im GPA-Fall wäre allerdings ebenso möglich. Auch das Erzwingen der „Intensitätsrandbedingung“ geschieht vollständig analog zum GPA-Fall: Durch Ersetzen der Amplitude des komplexen Sonogramms mit der gemessenen Amplitude erhält man ein „Pseudosono-

gramm“. Die weiteren Verfahrensschritte unterscheiden sich nun vom konventionellen GPA-Algorithmus: Um die beschriebene Matrixanalyse auf Basis der Potenzmethode durchzuführen, muss das Sonogramm zunächst in die Form eines äußeren Produktes gebracht werden. Dies geschieht wie in Abbildung A.4 dargestellt durch Umkehrung der in Abbildung A.3 skizzierten Matrixoperation zur Erzeugung eines Sonogramms aus einem äußeren Produkt. Basierend auf der Potenzmethode wird nun aus dieser Äußeren-Produkt-Form des Pseudosonogramms das äußere Produkt mit der höchsten Gewichtung bestimmt. Dieses stellt die beste Näherung an das Pseudosonogramm dar, welches die physikalische Randbedingung erfüllt.<sup>6</sup> Die beiden Singulärvektoren, welche das entsprechende äußere Produkt aufspannen, sind also die besten Schätzwerte für das elektrische Feld und die Filterfunktion. Folglich bilden diese beiden Vektoren die Startwerte für die nächste Iteration des Algorithmus.

Der größte Vorteil des hier beschriebenen PCGPA-Algorithmus ist der Verzicht auf Optimierungsprozeduren, welche den größten Teil der Rechenzeit beim GPA-Algorithmus in Anspruch nehmen. Ein weiterer Vorteil liegt im Allgemeinen auch in der Verwendung von Matrixoperationen, für die von Software- und auch Hardwareseite häufig extrem effiziente Algorithmen vorgefertigt zur Verfügung stehen. Eine möglicherweise interessante Variante wäre hierbei die Implementierung in einem Grafikprozessor (GPU), da GPUs äußerst effizient in der Handhabung von Matrixoperationen sind.

Gegenüber dem beschriebenen PCGPA-Algorithmus ist es in der hier implementierten Software möglich, Einschränkungen auf den elektrischen Feldvektor bzw. den Filtervektor anzuwenden. Der einfachste Ansatzpunkt ist die Verwendung des experimentellen Spektrums für das elektrische Feld. Dies wird durch Austausch der Amplitude des rekonstruierten E-Feld-Vektors durch den gemessenen Wert am Ende jeder Iteration erreicht. Eine dazu komplementäre verfügbare Einschränkung ist das spektrale Zentrieren von Filter und E-Feld. Dies beseitigt eine gelegentlich auftretende Unbestimmtheit in der Rekonstruktion, bei der die spektralen Gewichte der beiden Vektoren gegenläufig wandern. Dies führt zu einem identisch rekonstruierten Sonogramm, allerdings mit einem verschobenen Spektrum. Ferner ist über den Filter bekannt, dass neben dem eigentlichen Filter-Passband keine Nebenmaxima in der Filterfunktion auftauchen. Erzwingt man dieses Vorwissen durch Multiplikation des Filters mit einer entsprechend konstruierten Fensterfunktion,<sup>7</sup> kann verhindert werden, dass im rekonstruierten Spektrum und in der Filterfunktion hochfrequente Modulationsbeiträge auftauchen. Als permanent aktive Einschränkung wird die Phase des Filtervektors in jeder Iteration auf null gesetzt. Dies modelliert den Filter als reinen Amplitudenfilter ohne Phasenbeitrag, was im Fall eines Impulsformers ebenfalls

---

<sup>6</sup> Die Potenzmethode konvergiert erst für mehrere Iterationen zur bestmöglichen Beschreibung der beiden relevantesten Singulärvektoren. Im hier vorgestellten Algorithmus wird die Projektionsmatrix allerdings pro Iteration nur einmal angewendet, da dies ausreichend für die Konvergenz des Algorithmus ist.

<sup>7</sup> Die Fensterfunktion wird hier erzeugt, indem eine Gaußfunktion an die aktuell rekonstruierte spektrale Filterfunktion angepasst wird und alle Komponenten des Vektors, die mehr als  $n$  Vielfache der Standardabweichung vom Mittelpunkt entfernt sind, auf null gesetzt werden. Normalerweise wird für diesen Filter  $n$  im Bereich von 2-3 gewählt. Anstelle dieses Filters kann auch das gemessene Spektrum oder der eingestellte Wert des Filters analog zur Vorgehensweise beim E-Feld erzwungen werden. Da allerdings die exakte Form der Filterkanten deutlichen Einfluss auf das Sonogramm haben kann, muss dies sehr präzise geschehen und wird daher hier nicht angewendet.

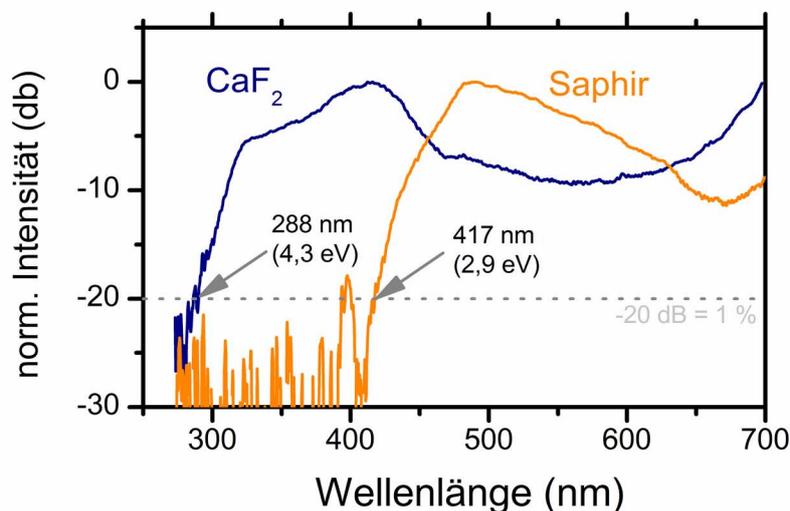
eine gute Näherung darstellt. Im PCGPA ist ohnehin nur die Modellierung einer Filterphase möglich, die sich mit dem Filter bewegt. Dies kann genutzt werden, um einen Filter zu modellieren, dessen Phasenfunktion sich mit der Filterfrequenz verschiebt. Eine Anwendung hierfür wurde z. B. von Cormack et al. zur Rekonstruktion von Sonogrammen, die mit einem Fabrey-Perot-Interferometer aufgenommen wurden, vorgestellt.<sup>[199]</sup>

---

## B. Methoden

### B.1. Experimentelle Methoden der zeitaufgelösten Messung

Bei den zeitaufgelösten TA-Messungen an Cumarin, Umbelliferon und 4-Methyl-Umbelliferon erfolgte die Anregung mit einem UV-Impuls von ca. 330 nm. Die verwendete Impulslänge lag hierbei bei 30-35 fs. Diese Impulse wurden mit der in Abschnitt 2.1 beschriebenen UV-Impulsquelle erzeugt. Um ausreichend Bandbreite zur Verfügung zu stellen, kommt als Abfrageimpuls  $\text{CaF}_2$ -Weißlicht zum Einsatz (vgl. Abb. B.1). Dieses wurde in einem 4-mm-Kristall erzeugt, der auf einem elektrisch betätigten Verschiebetisch montiert war und permanent mit einer Geschwindigkeit von mehreren mm/s lateral zum Strahl bewegt wurde. Um das Weißlicht ohne die Gefahr von Mehrphotonenübergängen durch die NIR-Fundamentale nutzen zu können, musste letztere durch einen geeigneten Filter entfernt werden. Dies konnte nicht, wie bei Saphir-Superkontinua üblich, durch einen Calflex-Hochpassfilter passieren, da dieser keine Transmission für das nahe UV aufweist. Hier wurden zur Lösung dieser Herausforderung zwei Strategien gewählt:



**Abbildung B.1.:** Vergleich von Superkontinua, die in Saphir- und Calciumfluorid-Volumenmaterial erzeugt wurden. Die Anti-Stokes Verbreiterung von Weißlicht ist abhängig von der Bandbreite des Materials und fällt um so größer aus, je größer die Bandbreite ist.<sup>[200]</sup> Es zeigt sich deutlich, dass die Grenzenergie des  $\text{CaF}_2$ -Kontinuums um 1,4 eV in Richtung höherer Energie verschoben ist.

1. Die Messungen in Abschnitt 4.2, mit Ausnahme der Messungen in Cyclohexan, wurden durch die Kombination zweier absorbierender Transmissionsfilter aufgenommen.<sup>1</sup> Diese Strategie führt jedoch zu einer deutlichen zeitlichen Streckung des Weißlichts und einem signifikanten Intensitätsverlust. Im Zusammenhang mit diesem Aufbau wurde der Abfrageimpuls mittels eines Selbstbau-Prismenspektrographen auf die NMOS-Diodenzeile abgebildet. Der Prismenspektrograph besteht hierbei aus einem  $\text{CaF}_2$ -Prisma und einer rein reflektiven Abbildungsoptik, zur Vermeidung von chromatischen Aberrationen.<sup>2</sup>

2. Um eine effektivere Ausnutzung von Messzeit und Superkontinuumsintensität zu erzielen, wurde für die Messungen, die den globalen Analysen zugrunde liegen, ein reflektiver Filter eingesetzt (Thorlabs, UV-Cold Mirror, FM04). Die blaue Grenze des Reflexionsbereichs liegt hier ungefähr bei 325 nm. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise sind jedoch die hierbei auftretenden Diskontinuitäten im Kreuzphasensignal des Weißlichts und die hierdurch erschwerte Nullpunktsbestimmung.

Die Messungen für die globalen Anpassungen unterscheiden sich von den vorher diskutierten Messungen auch durch die Verwendung von quasilogarithmischen Schrittweiten (zur gleichzeitigen Betrachtung von fs- und ps-Dynamiken).<sup>3</sup> Die Verwendung der logarithmischen Schrittweitemspreizung erlaubt es, Zeitkonstanten besser anzupassen<sup>[201]</sup> und insbesondere die Beiträge von Triplets etc. klarer zu erfassen. Die Messung erfolgte hier ferner mit einer neuen Diodenzeile und einem Gitterspektrographen, hierdurch sind Spektralbereich, Auflösung und Präzision der Kalibration im Vergleich zu den vorherigen Messungen leicht unterschiedlich.

Die Bestimmung des Nullpunktes der Verzögerung erfolgte durch das Kreuzphasensignal in reinem Lösungsmittel. Hierbei wurden zwei komplementäre Strategien angewendet. Bei einem einfach strukturierten Kreuzphasen- (XPM-) Signal konnte durch Spitzenwerterkennung der Nullpunkt ermittelt werden. Im Fall einer komplexen Struktur, vor allem im Kontext mit dem reflektiven Filter, wurde der Mittelpunkt des XPM-Signal-Betrags als Nullpunkt gewählt.

Die verwendeten Lösungsmittel entsprechen typischerweise der Qualität „HPLC-rein“ und wurden wie gekauft eingesetzt. Das Cumarin (Sigma-Aldrich, HPLC-rein, >99%) und Umbelliferon (Sigma Aldrich, HPLC-rein, >98%) wurden ebenfalls direkt eingesetzt. Die Lösungen in Abschnitt 4.2 wurden so eingestellt, dass eine optische Dichte von ca. 1-1,2 OD bei der Anregungswellenlänge (330 nm) in einer  $d = 1$  mm Küvette erreicht wurde. Die entsprechende optische Dichte wurde z. B. für eine Lösung von 6 mg Cumarin in 10 ml Acetonitril oder 8 mg Umbelliferon in 50 ml Acetonitril erreicht. Die Schichtdicke der Durchflussküvette bei der TA-Messung betrug 500  $\mu\text{m}$ . Die Messungen für die globalen

---

<sup>1</sup> BG38-Filter zur Unterdrückung des NIR-Anteils und FS3-Filter zur Formung der Weißlicht-Intensität. Für diese Filter ergibt sich zusammen mit dem Glas der Probenzelle eine Glasstrecke von ca. 5 mm.

<sup>2</sup> Messwerte unterhalb von 330 nm sind in diesem Aufbau mit Vorsicht zu betrachten, da hier durch abklingende Weißlicht-Intensität (vgl. Abb. B.1) und stark ansteigende Absorption des Moleküls kaum noch Abfrageimpulsintensität vorhanden ist. Hier kann nicht vollständig unterdrückte Streuung im Prismenspektrograph die Signale benachbarter Wellenlängen auf den blauen Flügel übertragen.

<sup>3</sup> Der ungefähre Bereich des Chirps wird mit einer konstant minimalen Schrittweite abgetastet. Wird für alle Frequenzen des Abfrageimpulses der Nullpunkt überschritten, erfolgt eine Umschaltung auf eine logarithmische Schrittweitemerhöhung, um auch Dynamiken bis zu einigen 100 ps vermessen zu können.

Analysen erfolgten mit einer erhöhten Konzentration. Hier wurde eine optische Dichte von ca. 1,8 OD in einer  $d = 1$  mm Küvette erreicht.

## B.2. Experimentelle Methoden der kohärenten Kontrolle

Der Großteil der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Messungen wurde bei einer Anregungswellenlänge von 334 nm aufgenommen (vgl. Abb. 5.4). Daneben wurde eine weitere Anregungswellenlänge von 313 nm genutzt. Bei Anregung mit 313-nm-Impulsen wird dies entsprechend erwähnt. Die Abfrage erfolgte ausschließlich mit der in Abschnitt B.4 dargestellten komprimierten Weißlichtquelle. Die verwendete Probe war  $\text{BP(OH)}_2$  als 3 mM-Lösung in Cyclohexan (HPLC-rein). Die Messung erfolgte in einer Durchflusszelle mit einer Schichtdicke von 100  $\mu\text{m}$ . Diese geringe Schichtdicke wurde gewählt, um den Verlust von Zeitauflösung durch Einfluss der Gruppengeschwindigkeit zu minimieren. Da bei Anregungsimpulsen im UV und Abfrage im sichtbaren Spektralbereich deutlich unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten beider Impulse in der Probe zu beobachten sind, muss die Probendicke minimal gehalten werden. Diese sogenannten „Walk-Off“-Effekte werden bei einer 1-mm-Zelle so groß, dass keine vibronischen Wellenpakete mehr beobachtet werden können. FFT-Spektren betrachten die Daten ab einer Verzögerung von 400 fs, um Einflüsse, die durch direkte Überlappung des Abfragimpulses mit dem geformten Impuls entstehen, zu vermeiden. Die hier gezeigten Fourier-Analysen wurden an Datensätzen durchgeführt, bei denen das Populationssignal durch ein Polynom 3. Ordnung entfernt wurde. Anschließend erfolgte eine Apodisierung mit einem Welch-Fenster auf der Seite geringerer Verzögerungen. Der so erhaltene Datensatz wurde mit einem „Zero-Padding“ vom Vierfachen des aktuellen Datensatzes zu großen Verzögerungen hin aufgefüllt.

Da der MEMS-Modulator einen schnellen Wechsel der Phasenfunktion unterstützt, erfolgte der Vergleich von Transienten unter Anregung mit verschiedenen Impulsformen durch folgenden Messablauf: Für jeden Verzögerungs-Datenpunkt der Transiente wurden einige 100 Anregungsimpulse gemittelt. Anschließend erfolgte bei gleicher Verzögerung ein Wechsel der Phasenfunktion. Es wurden hier alle zu vergleichenden Phasenfunktionen (z. B. Subimpulsabstände) getestet. Anschließend wurde die Verzögerung inkrementiert und die Prozedur wiederholt. Die auf diese Weise gemessenen Transienten für verschiedene Impulsformen wurden mehrfach wiederholt und entsprechend gemittelt. Der MEMS-Impulsformer arbeitete bei den hier vorgestellten Messungen ausschließlich beugungsbasiert.

### B.3. Entwicklung eines Diodenarraydetektors zur spektral aufgelösten transienten Absorptionsmessung

Die gleichzeitige Aufnahme aller Abfrage-Wellenlängen durch Zeilendetektoren ist, aufgrund des großen Multiplexvorteils, mittlerweile eine Standardmethode bei TA-Messungen.<sup>[3,202,203]</sup> Kommerziell sind Detektoren, die ausgezeichnete Leistung bei dieser Datenaufnahme liefern, kaum verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein entsprechender Detektor entwickelt. Hierbei wurde vor allem ein besonderes Augenmerk darauf gelegt, die Zahl der benötigten Baugruppen und damit mögliche Stör- und Fehlerquellen zu reduzieren.

Zunächst ist es wichtig, die Anforderungen an einen derartigen Detektor auf Basis der Signalquelle, d. h. des Lasersystems, zu definieren. Es kann gezeigt werden, dass die Einzelschuss-Statistik von CPA-Laserverstärkern eine deutliche Korrelation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserimpulsen zeigt.<sup>[204]</sup> Der Quotient zweier aufeinanderfolgender Laserimpulse ist also mit einem deutlich niedrigeren Rauschen behaftet als das Gesamtrauschen des Systems. Ein Detektor, der diese Korrelation nutzen will, muss demnach in der Lage sein, den Abfrageimpuls bei jedem Laserschuss individuell zu vermessen. Für das verwendete Lasersystem wird also ein Detektor benötigt, dessen Ausleserate mindestens 1 kHz beträgt.

Zur Mehrkanaldetektion von TA-Messungen bieten sich grundsätzlich zwei verschiedene Technologien an: CCD- (Charge Coupled Device) oder MOS- (Metal on Semiconductor) Zeilen. Sättigungsladung und Quantenausbeute der jeweiligen Pixel bestimmen die maximale Impulsenergie des Abfrageimpulses und damit auch das erreichbare Schrottrauschlimit.<sup>[203]</sup> Ein Vorteil von CCD-Detektoren ergibt sich durch die deutlich höhere Quantenausbeute vor allem im UV-Bereich. Für Impulse der Wellenlänge 550 nm beträgt die Sättigungsgrenze eines typischen CCD-Detektors 0,13 pJ, wohingegen ein (N)MOS-Detektor mit 250 pJ/Pixel um über 3 Größenordnungen darüber liegt.<sup>4</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund der höheren Sättigungsgrenze von NMOS-Detektoren eine Detektion basierend auf diesem Detektortyp entwickelt. Dies geschah weiter auch

<sup>4</sup> Die hier verglichenen Detektoren der Firma Hamamatsu sind: CCD-Detektor: S7031-1007S  $C_{Sat} = 0.051 \text{ pC}$  gegenüber dem NMOS-Detektor S3901-256Q  $C_{Sat} = 50 \text{ pC}$ . Die Sättigungsgrenze der CCD lässt sich durch Zusammenfassen mehrerer Pixel deutlich steigern.<sup>[203]</sup> Megerle et al. folgend sind andere Rauschquellen ohnehin deutlich signifikanter als der Unterschied der beiden hier diskutierten Technologien.<sup>[203]</sup> Die hohe Empfindlichkeit von CCD-Detektoren im UV sollte jedoch für diesen Spektralbereich deutliche Vorteile vermuten lassen, da gerade hier die maximal verfügbare Weißlichtintensität eng begrenzt ist. Ein vielversprechender Ausblick zur Anwendung von CCD-Zeilen ist die TA-Detektion mit hohem Dynamikumfang: Da Weißlichtquellen bei diesem Detektor ohnehin abgeschwächt werden müssen, kann hier eine adaptive Abschwächung verwendet werden. Wird anstelle eines Neutralsdichtefilters der Strahl durch Amplitudenmodulation im Impulsformer abgeschwächt, so können spektrale Bereiche, in denen die Probe das Abfragelicht absorbiert, mit deutlich höherer Intensität beobachtet werden als Regionen, in denen keine Absorption stattfindet. Dies erlaubt bei breitbandigen WL-Abfrageimpulsen die gleichzeitige Vermessung von stark und schwach linear absorbierenden Spektralbereichen und damit einen großen Dynamikumfang des Experiments.

vor dem Hintergrund, dass spektroskopische CCD-Zeilen mit einer ausreichend hohen Ausleserate erst in neuerer Zeit verfügbar sind.

Der hier verfolgte Ansatz konzentriert sich auf die Signalaufbereitung des von der Diodenzeile (Hamamatsu S3901-256Q bzw. S3903-256Q) ausgegebenen Videosignals und die Minimierung der insgesamt notwendigen Systemkomponenten. Vom Hersteller der Diodenzeile werden zur Signalaufbereitung verschiedene Schaltungen angeboten, die als Bindeglied zwischen Zeile und Datenerfassungssystem (kombinierte Analog-Digitalwandlung und digitale Ein- und Ausgabe) dienen. NMOS-Diodenzeilen erzeugen beim Entladen der einzelnen Photodioden über einen Widerstand einen nadelförmigen Stromimpuls, dessen Fläche zur gemessenen Intensität proportional ist. Eine bisher eingesetzte Schaltung (Hamamatsu C7883) verwendet diese einfache Form der direkten Strom-Spannungskonversion als Signalaufbereitung, bei der die Amplitude des Spannungsimpulses an einem einzelnen Zeitpunkt als Messsignal abgetastet wird. Aufgrund des schnellen Zeitverhaltens des Diodensignals übersetzen sich hierbei kleinste Abweichungen des Abtastzeitpunktes in große Streuungen des Messsignals. Um eine ausreichend präzise zeitliche Ansteuerung zu erzielen, ist hierbei die Verwendung einer externen programmierbaren Logik (z. B. CPLD der Firma Xilinx) notwendig, welche dem Analog-Digitalkonverter zeitlich ausreichend präzise Auslöseimpulse zur Verfügung stellt. In dieser Arbeit wird stattdessen auf eine Signalaufbereitung (Hamamatsu C7884) zurückgegriffen, welche das Diodensignal integriert und eine dazu proportionale Spannung ausgibt. Dies reduziert die notwendige zeitliche Präzision um mehrere Größenordnungen und erlaubt so eine deutliche Steigerung der TA-Signalqualität. Ferner konnte so die Zahl der Komponenten im System reduziert werden, da die Funktion der externen Logikschaltung nun in das ohnehin benötigte Datenerfassungsmodul (National Instruments NI USB-6251 OEM) integriert werden konnte.

Alle in dieser Arbeit gezeigten transienten Absorptionsspektren wurden unter Verwendung dieses NMOS-Zeilendetektors gemessen. Als Beispiel für dessen ausgezeichnete Leistungsfähigkeit sind vor allem die spektral aufgelösten Wellenpaketdynamiken in  $\text{BP}(\text{OH})_2$  zu nennen (vgl. Absch. 5).<sup>5</sup>

## **B.4. Kurze Abfrageimpulse aus einer Weißlichtquelle**

### **B.4.1. Impulscharakterisierung von breitbandigem Weißlicht mittels Kreuzphasenmodulation**

Für die Experimente in Kapitel 5 wird eine komprimierte Weißlicht-Quelle benötigt. Als Hilfsmittel zur Kompression von breitbandigen Abfrageimpulsen soll hier kurz eine geeignete Charakterisierungsmethode vorgestellt werden.<sup>6</sup> Diese basiert auf der spektral aufgelösten Messung von Kreuzphasenmodulationssignalen und erlaubt die Vermessung von extrem breitbandigen Impulsen ohne Einschränkungen durch die Phasenanpassungs-

---

<sup>5</sup> Die in Kapitel 4 vorgestellten Spektren des Cumarin-Systems sind eher nicht geeignet, die Leistungsfähigkeit des NMOS-Detektors zu beurteilen, da hier eine weniger stabile  $\text{CaF}_2$ -Weißlichtquelle zum Einsatz kam.

<sup>6</sup> Die hier diskutierte Methode wurde bereits auszugsweise in einem Artikel veröffentlicht.<sup>[185]</sup>

bandbreite. Das Prinzip dieser Methode wurde von Franko et al. im NIR-Bereich vorgestellt.<sup>[205]</sup> In dieser Arbeit wird die Methode vor allem im Hinblick auf die Kompression extrem großer Bandbreiten von Femtosekunden-Superkontinuumsquellen etabliert.

Für das elektrische Feld eines schwachen Impulses  $E_{Abfrage}(t)$ , der durch den normierten Intensitätsverlauf eines stärkeren Impulses  $I_{Anreg.}(t)$  eine Kreuzphasenmodulation in einem instantanen Kerr-Medium erfährt, gilt:

$$E_{Abfrage}(t, \tau) = E_{Abfrage,0}(t) \times e^{i q_{NL} \cdot I_{Anreg.}(t-\tau)}. \quad (\text{B.1})$$

Hierbei ist  $q_{NL}$  ein Parameter, der die Effektivität der nichtlinearen Wechselwirkung im Medium beschreibt. Dieser setzt sich zusammen aus nichtlinearem Brechungsindex des Kerr-Mediums  $n_2$ , dessen Dicke  $z$ , der Zentralwellenlänge  $\lambda_0$  und der Intensität des Anregungsimpulses  $I$ . Es gilt hierbei:

$$q_{NL} = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_2 \cdot z \cdot I. \quad (\text{B.2})$$

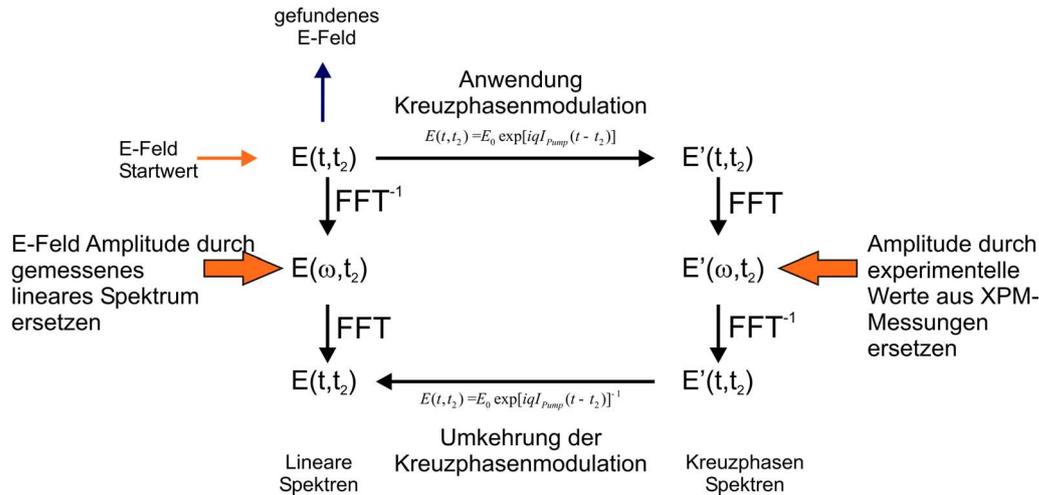
Werden für verschiedene Verzögerungen  $\tau$  zwischen Anregung und Abfrageimpuls TA-Spektren aufgenommen und diese als 2D-Spektrogramm angeordnet, erhält man eine 2D-Zeit-Frequenzdarstellung. Diese ist in ihrem Informationsgehalt grundsätzlich vergleichbar mit FROG- und Sonogramm-messungen. Entsprechende Messungen sind z. B. in Abb. B.3 dargestellt. Franko et al. haben einen einfachen Algorithmus zur Rekonstruktion der Phasenfunktion aus XPM-Spektren entwickelt.<sup>[205]</sup> Der Ablauf dieses Algorithmus ist in Abbildung B.2 skizziert. Für jedes XPM-Spektrum bei jeder Verzögerung erfolgt ein Durchlauf der dargestellten Schleife. Dabei wird zunächst das aktuelle geschätzte E-Feld unter Kreuzphasenmodulation (vgl. Gl. B.1) propagiert. Anschließend wird die hierbei bestimmte Amplitude durch die experimentelle ersetzt. Im nächsten Schritt wird durch Umkehrung der Zeitentwicklung in Gl. B.1 wieder ein lineares E-Feld berechnet. Dort erfolgt anschließend wiederum ein Austausch der Amplitude durch einen Messwert. In diesem Fall kann einfach das lineare Spektrum des Impulses eingesetzt werden. Die erfolgreiche Anwendung dieser Methode zur Phasenrekonstruktion von gemessenen Daten ist in Abbildung B.3 gezeigt.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Abnahme von  $q_{NL}$  um eine Größenordnung die Geschwindigkeit der Konvergenz des Rekonstruktionsalgorithmus um zwei Größenordnungen herabsetzt.<sup>[206]</sup> Bei den geringen im Experiment beobachteten Modulationen (typischerweise  $< 10$  mOD) kann dem entgegengewirkt werden, indem das gemessene  $\Delta$ mOD-Signal mit einem konstanten Faktor multipliziert wird.<sup>7</sup> Hierbei tritt ein geringfügiger Phasenfehler in der Rekonstruktion auf, der durch langsames Zurückfahren des Multiplikators während der Rekonstruktion entfernt werden kann.

Um ein reines Kreuzphasensignal zu erzeugen, wird hier eine TA-Messung zwischen UV-Anregungsimpuls und Weißlicht in einem 140  $\mu\text{m}$  dicken Mikroskop-Deckgläschen durchgeführt. Diese Probe sollte in erster Näherung einem idealen Kerr-Medium mit, im Vergleich zu den aktuellen Impulsdauern, instantaner Antwortfunktion entsprechen.

---

<sup>7</sup> Der Algorithmus arbeitet auf der Ebene der E-Feld-Amplitude, die aus dem  $\Delta$ mOD-Signal und dem linearen Impulsspektrum berechnet wird.



**Abbildung B.2.:** Rekonstruktion der E-Feld-Phasenfunktion aus spektral aufgelösten Kreuzphasendaten. Hierbei erfolgt eine wechselnde Projektion auf den experimentellen Wert des linearen Impulsspektrums und des Impulsspektrums nach der Kreuzphasen-Wechselwirkung. Das so berechnete E-Feld ist der Startwert für die Schleife bei der nächsten Verzögerung. Es wird mehrfach über alle Verzögerungen iteriert, bis der Algorithmus konvergiert ist.

Die Anregung des Kreuzphasensignals erfolgt durch die UV-Impulse, die ohnehin in den molekularen TA-Experimenten zum Einsatz kommen. Typische Impulsenergien im UV-Strahl liegen im Bereich von 20 nJ.

Im Folgenden wird die Kompression von Weißlichtspektren, die in einem Saphir-Kristall erzeugt werden diskutiert. Die hier vorgestellte Charakterisierungsmethode wird hierbei zur Vermessung der Phasenfunktion des Weißlichts eingesetzt. In Abbildung B.3 wird eine Messung von Weißlichtimpulsen gezeigt, bei der die Kreuzphasencharakterisierung angewendet wird.

### B.4.2. Kompression des Weißlichts

Um in Kontrollexperimenten die Auswirkungen von Impulszügen auf Wellenpakete bei verschiedenen Detektionswellenlängen zu untersuchen, ist die Verwendung eines ultrakurzen, breitbandigen Abfrageimpulses besonders interessant. Zur spektral aufgelösten Detektion von Wellenpaketdynamiken ist es neben hoher Bandbreite notwendig, dass letztere auch transformlimitiert zur Verfügung steht. Gerade bei Kontrollexperimenten ist dies besonders wichtig, da unterschiedliche Wellenlängen als Marker für verschiedene Kanäle genutzt werden, diese bei gechirpten Abfragimpulsen jedoch unterschiedliche Verzögerungen betrachten. Für verstärkte Femtosekunden-Lasersysteme ist vor allem die Erzeugung von Superkontinua in Volumenmaterialien eine gängige Quelle für ultrabreitbandige Impulse. Breitbandige Superkontinua werden vor allem in dielektrischen Materialien mit großer Bandlücke erzeugt.

Im Gegensatz zu nc-OPAs ist die Komprimierbarkeit einer Weißlichtquelle nicht durch

die Verkipfung von Pulsfronten begrenzt.<sup>8</sup> Weißlichtquellen stellen unter anderem deswegen einen äußerst vielversprechenden Zugang zur Erzeugung von ultrakurzen Abfrageimpulsen dar. Beispiele für diese Anwendung in der TA-Spektroskopie sind jedoch selten. Interessant ist diese Strategie aus zwei Gründen: Zunächst offensichtlich ist die gesteigerte Zeitauflösung eines komprimierten Kontinuums. Für einzelne Wellenlängen lassen sich jedoch auch bei direkter Verwendung des unkomprimierten Impulses bereits Zeitauflösungen von unter 50 fs erzielen. Es existiert jedoch ein weiterer entscheidender Grund für die Kompression von Weißlichtimpulsen: Soll die initiale Dynamik auf der gesamten Bandbreite z. B. entlang der ersten 500 fs mit einer Schrittweite von 10 fs untersucht werden, so muss die gesamte Dauer des Weißlichtimpulses mit der entsprechenden Zeitauflösung abgefahren werden, um für alle Farben die gewünschte Transiente zu erhalten. Bei einem Gruppengeschwindigkeitsunterschied von ca. 1 ps über das gesamte Kontinuum müssen bei einem unkomprimierten Impuls also 1500 fs anstelle von 500 fs mit der kleinen Schrittweite abgetastet werden, um dieselbe Information zu erhalten. Eine Kompression würde in diesem Fall also eine Messzeitverkürzung um den Faktor 3 bedeuten. Das Potenzial komprimierter WL-Impulse im Hinblick auf die Impulsdauer wurde bereits im Jahr 1987 eindrucksvoll demonstriert: Fork et al. gelang hier die Erzeugung von 6-fs-Impulsen durch Kompression von Laserimpulsen, die in einer dünnen Quarzfasern durch Selbstphasenmodulation verbreitert wurden.<sup>[208]</sup>

Auch im Volumenmaterial ist einer der zentralen Beiträge zum Verbreiterungsmechanismus bei der Weißlichterzeugung Selbstphasenmodulation. Im Vergleich zu den auf Solitonenzerfällen basierenden extremen Verbreiterungsmechanismen im anormalen Dispersionsbereich photonischer Kristallfasern (PCF),<sup>[209]</sup> unterliegt dieser Prozess meist keinem deutlichen Verlust an Kohärenz.<sup>9</sup> Der komplette Mechanismus der Superkontinuumserzeugung beinhaltet neben den einfachen durch den Kerreffekt hervorgerufenen Beiträgen wie Selbstphasenmodulation und Selbstfokussierung noch weitere Komponenten,<sup>[200,212]</sup> deren Diskussion jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus geht. Die ausgezeichnete Interferenzfähigkeit von zwei unabhängigen Weißlichtkontinua, die vom selben Laser gepumpt werden, belegt ferner eine robuste Phasenfunktion des erzeugten Weißlichts.<sup>[213,214]</sup> Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass ein im Volumenmaterial erzeugtes Superkontinuum eine ausgezeichnete kohärente Quelle für potenziell extrem kurze Abfrageimpulse bildet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kompression von Saphir-Weißlicht

---

<sup>8</sup> Bei nc-OPAs kann diese Begrenzung zwar durch Pump-Impulse mit verkippter Impulsfront kompensiert werden, was jedoch eine deutliche Steigerung des experimentellen Aufwandes nach sich zieht.<sup>[207]</sup>

<sup>9</sup> Dudley et al. konnten zeigen, dass die Kohärenzeigenschaften eines mit Femtosekundenlaser gepumpten Faserkontinuums deutlich von der Eingangsimpulslänge abhängig sind. Hierbei ist entscheidend, durch welchen physikalischen Mechanismus die Frequenzen fern ab der Pumpwellenlänge erzeugt werden. Liegen hier z. B. ramanartige Verstärkungsprozesse zugrunde, ohne dass der Eingangslaser die entsprechenden Frequenzen anbietet, werden inkohärente Beiträge (Quantenrauschen des Lasers oder spontane Ramanphotonen) verstärkt.<sup>[210]</sup> Selbstphasenmodulation hingegen erzeugt neue Frequenzen auf in einem „deterministischen“ d. h. vollständig kohärenten Weg. Diese Beobachtung zeigt sich besonders deutlich bei der parametrischen Verstärkung geformter PCF-Superkontinua.<sup>[211]</sup>

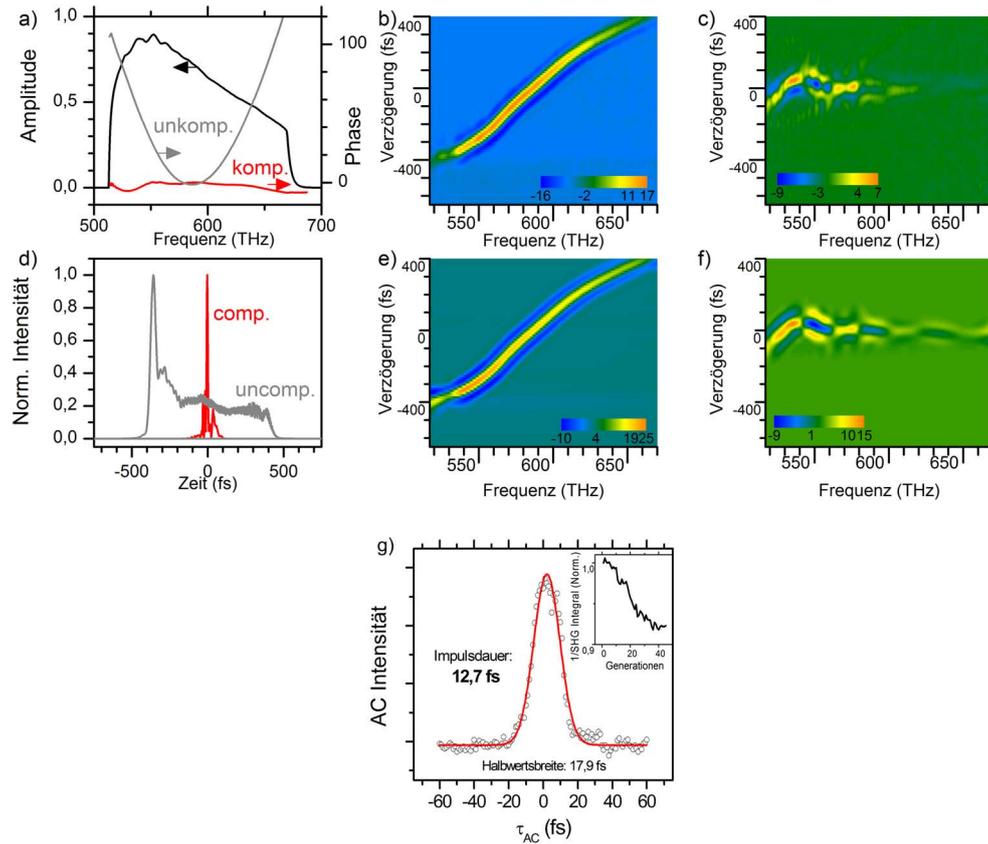
durch einen LCD-Impulsformer<sup>10</sup> und eine auf Selbstphasenmodulation basierende Impulscharakterisierung realisiert. Das Prinzip dieser Charakterisierungsmethode wurde in Abschnitt B.4.1 erläutert. Hiermit ist es prinzipiell möglich, die Phase eines Kontinuums ohne Einschränkungen durch Phasenanpassungsbandbreiten zu messen. Die Kombination aus Impulsformer und Phasenmessung ermöglicht hierbei prinzipiell die Kompression von Impulsen durch Anlegen der invertierten gemessenen Phasenfunktion an den Impulsformer. Im vorliegenden Fall wurde dieser Schritt noch nicht realisiert, die Kompression erfolgte hier durch manuelles Anlegen entsprechender Tailorfunktionen an den Impulsformer. Abbildung B.3 zeigt die Kompression eines sichtbaren WL-Kontinuums und die Rekonstruktion der jeweils gewonnenen spektral aufgelösten Kreuzphasenmodulationen (vgl. Abschn. B.4.1). Die gemessene Phasenfunktion zeigt in erster Näherung einen quadratischen Phasenverlauf. Durch manuelles Schreiben von quadratischen und kubischen Phasenbeiträgen auf den SLM kann eine Kompression des Impulses, wie in den Abbildungsteilen (c) und (d) dargestellt, erreicht werden. Der so komprimierte Impuls erlaubt unter Verwendung eines 34-fs-UV-Anregungsimpulses die breitbandige Detektion von Wellenpaketen bis hin zu  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Für Experimente mit kurzen Anregungsimpulsen im Sichtbaren sollten sich deutliche Steigerungen dieser Zeitauflösung erzielen lassen.

Eine weitere Strategie zur Erzeugung kurzer WL-Impulse wird in Abbildung B.3(g) skizziert: Unter Verwendung eines mit quadratischer Phase vorkomprimierten Impulses wurde das in einem BBO-Kristall erzeugte SHG-Signal des Weißlichtes durch einen evolutionären Algorithmus optimiert.<sup>11</sup> Die gezeigte Autokorrelation repräsentiert nur einen Teil der Impulsbandbreite, zeigt aber deutlich, dass ultrakurze Impulse durch adaptive WL-Kompression zugänglich sind.

Zusammenfassend zeigen die hier vorgestellten Daten, dass durch die Impulsformerbasierte Kompression von Weißlicht eine flexible, breitbandige Strahlquelle mit potenziell extrem hoher Zeitauflösung zur Verfügung steht. Die robuste Phasenstabilität der Quelle<sup>[213,214]</sup> würde es vermutlich ebenfalls zulassen, die Teilstrahlen für ein Experiment wie entartetes Vierwellenmischen (DFWM) in Boxcars-Geometrie in verschiedenen Kontinua zu erzeugen und mit einer gemeinsamen Phasenfunktion zu komprimieren. Diese Strategie zeigt eine Möglichkeit auf, den Nachteil der geringen Impulsenergie von Weißlichtquellen

<sup>10</sup>Der hier verwendete Impulsformer ist eine 640-Pixel-Doppelmaske (Jenoptik SLM640-d), die in einem auf zylindrischen Spiegeln ( $f = 300 \text{ mm}$ ) basierenden 4f-Aufbau eingesetzt wird. Eine Kompression des Weißlichts durch einen Kompressor auf Basis von synthetischen Quarzprismen war, primär aufgrund nicht kompensierter Phasenterme höherer Ordnung, nicht möglich.

<sup>11</sup>Hier kam ein  $\theta = 30 \text{ } \mu\text{m}/29^\circ$  BBO-Kristall zum Einsatz, der keine ausreichende Phasenanpassungsbandbreite für das gesamte Kontinuum zur Verfügung stellt. Die Detektion erfolgte mittels Integration des Signals einer CCD-Kamera hinter einem Monochromator. Durch Verwendung eines geeigneten Kurzpassfilters und eines Photomultipliers in Kombination mit einem passenden BBO-Kristall, z. B.  $\theta = 47^\circ$  und  $d = 10 \text{ } \mu\text{m}$ , sollten sich deutliche Verbesserungen der Bandbreite und damit des Kompressionsresultates erzielen lassen. Um die hier gezeigte AC aufnehmen zu können, wurde das extrem schwache SHG-Signal des Weißlichts im blauen Flügel des WL (Bereich ca.  $450 \text{ nm}$ ) durch den „Solar Blind“ Photomultiplier detektiert. Dessen Ausgangssignal erlaubt die Optimierung des SHG-Kristalls ohne ein Übersprechen durch die Fundamentale. Die große Akzeptanzfläche des Detektors eliminiert hierbei Einkopplungsverluste. Aufgrund der eingeschränkten spektralen Empfindlichkeit dieses Detektors können hiermit jedoch keine Autokorrelationen für grüne Spektralbereiche aufgenommen werden.



**Abbildung B.3.:** Kompression von Weißlicht durch einen Impulsmodulator. (a) Spektrale Phase vor und nach der Kompression durch Tailorphasen zweiter und dritter Ordnung. Die Phasenfunktionen wurden jeweils aus den Abbildungsteilen (b) - unkomprimierter Impuls - und (c) - komprimierter Impuls - rekonstruiert. Die bei der Rekonstruktion berechneten Kreuzphasensignale sind in den Abbildungen (e) und (f) dargestellt. (d) Die Rekonstruktion der zeitlichen Impulsintensität zeigt eine sehr deutliche Kompression der Impulsdauer. (g) Zeigt die Autokorrelation eines adaptiv komprimierten Weißlicht-Impulses

zu umgehen. Durch Ausschneiden von Impulsen aus dem extrem breitbandigen Spektrum mittels Shaper wäre es hierbei besonders einfach, wellenlängenabhängige Studien durchzuführen.

---

# C. Cumarin und Umbelliferon - weitere Daten und Methoden

## C.1. Algorithmen zur globalen Analyse zeitaufgelöster Daten

Die Darstellung von Algorithmen zur globalen Analyse in diesem Abschnitt orientiert sich an Arbeiten von van Stokkum und Mullen, auf die für eine weitergehende Lektüre verwiesen sei.<sup>[153,215,216]</sup> Grundlage dieser Arbeiten ist wiederum der von Golub und Pereyra entwickelten „Variable Projection“ Algorithmus,<sup>[217]</sup> der von den eben genannten Autoren insbesondere als Auswertungsmethode für zeitaufgelöste optische Messungen weiterentwickelt wurde.

### Kompartiment-Modell

Einem Ansatz zur globalen Anpassung eines TA-Spektrums liegt immer die Annahme eines bestimmten Zerfallverhaltens zu Grunde.<sup>1</sup> Hierbei spielen zwei Dinge eine entscheidende Rolle: Wie viele Spezies sind an der beobachteten Kinetik beteiligt und über welche Wege sind diese verbunden? Der gängigste Weg, diese Überlegungen in eine mathematische Form zu fassen, ist ein Kompartiment-Modell:

$$\frac{d}{dt}c(t) = Kc(t) + j(t). \quad (\text{C.1})$$

Dabei beschreibt der Vektor  $j(t)$  die initiale Anregung des Systems ( $j(t) = i_{IRF}J_{init}$ ,  $i_{IRF}$  ist die Impulsantwortfunktion und  $J_{init}$  beschreibt die initiale Population). Der Vektor  $c(t)$  ist hierbei die zeitabhängige Population der beteiligten Zustände.  $K$  ist die Matrix der Ratenkonstanten, die das kinetische Netzwerk verbinden.

Für den Fall einer diagonalen  $K$ -Matrix lässt sich das Gleichungssystem einfach analytisch lösen. Hier liegt ein System nicht interagierender, monoexponentieller Zerfälle vor. Eine globale Analyse verwendet genau dieses einfache kinetische Modell. Im Fall eines allgemeinen Zerfall-Modells ist die  $K$ -Matrix nicht diagonal, d. h. Übergänge zwischen den Zuständen sind möglich. Die Anwendung einer Eigenwert-/Eigenvektor-Zerlegung auf diese  $K$ -Matrix erlaubt es jedoch, die nichtdiagonale  $K$ -Matrix in eine Diagonalma-

---

<sup>1</sup> Es existiert auch eine umgekehrte Herangehensweise, bei der ein parametrisches Modell der Zustandsspektren angenommen wird. Dabei kehrt sich die Rolle von Spektren und Konzentrationen in der späteren Diskussion entsprechend um. Diese Modellbildung wurde hier allerdings nicht eingesetzt.

trix zu überführen.<sup>2</sup> Dies verdeutlicht auch den Zusammenhang zwischen globaler und Target-Analyse: Die durch eine globale Analyse bestimmte diagonale K-Matrix kann durch Matrixtransformation in ein vollständiges Kompartimentmodell umgewandelt werden. Eine globale Analyse eines Systems hat so, in Abwesenheit weiterer Einschränkungen z. B. auf die Spektrenformen der Zustände, die gleiche Anzahl an Zuständen wie für eine Target-Analyse benötigt würden.

### Globale Analyse mit dem VPA-Algorithmus

Das Problem einer globalen oder Target-Analyse lässt sich mittels direkter Optimierung aller beteiligten Parameter z. B. durch eine evolutionäre Optimierungsstrategie lösen. Dies führt zu einem notwendigerweise sehr großen Parameterraum, da neben den kinetischen Parametern auch alle spektralen Stützpunkte optimiert werden müssen. Im Fall von TA-Spektren bedeutet dies pro Kompartiment bei einem typischen Detektor 256 oder mehr Parameter. Die Zielsetzung, ein adäquates Modell für ein unbekanntes System zu finden, ergibt daher häufig eine große Anzahl von Kinetiknetzwerken und Startparametern die zu testen sind. Hierbei unterscheiden sich verschiedene Modelle meist nicht im absoluten Fehler der gesamten Anpassung, sondern oft nur durch die Plausibilität der erhaltenen Spektren. Damit wird die Optimierung der Ausführungsgeschwindigkeit einer globalen Analyse nicht nur wichtig für deren Handhabung, sondern viel mehr notwendig zum ausreichenden Abtasten aller möglichen Modellierungen.

Ein effizienter Algorithmus zum Lösen eines globalen Anpassungsproblems steht mit dem sogenannten „Variable Projection Algorithm“ zur Verfügung (VPA).<sup>[217]</sup> Diese Methode basiert auf der Überlegung, dass es sich bei Daten wie dem TA-Signal um eine Linearkombination weniger nichtlinearen Funktionen handelt. So können TA-Daten durch eine Linearkombination (lineare Koeffizienten sind die Spektren) von exponentiellen Funktionen (nichtlineare Parameter bestimmen das Kinetikmodell) beschrieben werden. Das Optimierungsproblem der Anpassung lässt sich also prinzipiell in zwei Teile trennen: einen nichtlinearen Teil, der die Kinetik beschreibt, und einen Satz linearer Koeffizienten, die Spektren, deren Optimum vom Kinetiknetzwerk abhängt. Mathematisch kann ein solches Problem in einen Satz zu optimierender Parameter und einen weiteren Parametersatz, der eine Funktion der ersten Parameter bildet, aufgespalten werden. Allgemein formuliert ergibt sich folgende Optimierung einer Fehlerfunktion  $\gamma$ :

$$\text{Minimiere } \gamma(y(z), z). \quad (\text{C.2})$$

Ist die Evaluierung der Funktion  $y(z)$  einfacher als die direkte Optimierung des durch  $y(z)$  beschriebenen Parametersatzes, ergibt sich ein zweifacher Vorteil: Neben einer entsprechenden Ersparnis an Rechenzeit ist nur ein reduzierter Satz von Startparametern notwendig. Ferner verändert sich auch das Konvergenzverhalten des Optimierungsproblems positiv. Im Fall von transienter Absorption beschreibt somit  $z$  die Zerfallsfunktionen und  $y(z)$  die jeweiligen Zustands-Spektren. Das allgemeine Problem, das zur Lösung einer globalen Optimierung im Fall von TA-Daten gelöst werden muss, lautet daher:

---

<sup>2</sup> Dies gilt, insofern die K-Matrix einen vollen Rang hat.

$$\text{Min}_{E^T} |C(\phi)E^T - \Phi|^2. \quad (\text{C.3})$$

Hierbei ist  $\Phi$  die Matrix der spektral aufgelösten TA-Messwerte,  $E$  entspricht der Matrix der Spektren für alle Komponenten. Für eine gegebene Konzentrationsmatrix  $C(\phi)$  lässt sich Gleichung C.3 durch die sogenannte Moore-Penrose-Pseudoinverse  $C^+(\phi)$  ( $C^+(\phi) = (C(\phi)^T C(\phi))^{-1} C(\phi)^T$ ) der Konzentrationsmatrix  $C(\phi)$  analytisch lösen. Die Pseudoinverse ist eine Erweiterung der inversen Matrix auf nichtquadratische Matrizen. Durch Anwendung dieser Matrix wird eine Optimierung der kleinsten Fehlerquadrate analytisch gelöst. Die Matrix der SAS-Spektren  $E^T$  ergibt sich dann durch  $E^T = C^+(\phi)\Psi$ . Diese Lösung eines Teils des separierten Problems erlaubt die Umformulierung der Zielfunktion  $q(\phi)$  für das vollständige Optimierungsproblem aus Gleichung C.3:

$$\begin{aligned} q(\phi) &= |C(\phi)E^T - \Phi|^2 \\ &= |\Phi(C^+(\phi)C(\phi) - I)|^2 \\ &= |Q_2 Q_2^T \Phi|^2. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

In der letzten Zeile wird die sogenannte vollständige QR-Matrix-Zerlegung der Konzentrationsmatrix ( $C(\phi) = QR = [Q_1 Q_2]R$ ) genutzt, um eine stabile Berechnung der Pseudoinversen durchzuführen. Dieser Schritt wurde vergleichbar in der ersten Formulierung des Golub-Pereyra-Algorithmus formuliert, wo sich auch eine ausführlichere Herleitung findet.<sup>[217]</sup> Die Hauptaussage von Gleichung C.4 ist, dass sich das in Gleichung C.3 formulierte Optimierungsproblem in die Optimierung einer definierten Matrixzerlegung der Konzentrationsmatrix  $C(\phi)$  umformulieren lässt. Die Verwendung der QR-Zerlegung führt dabei zu einem numerisch stabilen Algorithmus und erlaubt es, auf optimierte Matrixoperationen zurückzugreifen. Der Optimierungsalgorithmus muss also lediglich die nichtlinearen Parameter  $\phi$ , welche über das Kinetikmodell die Konzentrationsmatrix definieren, variieren. Die Erweiterung der globalen Analyse hin zur Target-Analyse besteht lediglich darin, dass die Konzentrationsmatrix  $C(\phi)$  im letzteren Fall durch ein Kompartiment-Modell berechnet wird.

Die Optimierung der Fehlerfunktion  $q(\phi)$  erfolgt typischerweise durch gradientenbasierte numerische Algorithmen wie Levenberg-Marquardt oder Gauß-Newton.<sup>[216]</sup> Zur Berechnung der hierfür notwendigen Gradienten stehen analytische Lösungen zur Verfügung, sodass eine numerisch effiziente Bestimmung der globalen Anpassung erfolgen kann.<sup>[216]</sup> Die hier geschilderte direkte Implementierung des VPA-Algorithmus kann durch Verwendung einer eingeschränkten Optimierung der Anpassungsparameter weiter verbessert werden. Dazu zählen Einschränkungen für die Bereiche der Ratenkonstanten, aber auch spektrale Regionen, in denen Komponentenspektren auf null gesetzt werden können. Einschränkungen der nichtlinearen Parameter können direkt durch die Verwendung eingeschränkter Optimierungsalgorithmen implementiert werden. Bei den linearen Parametern müssen aufgrund deren indirekter Berechnung indirekte Wege gewählt werden.

### Implementierung der globalen Anpassung

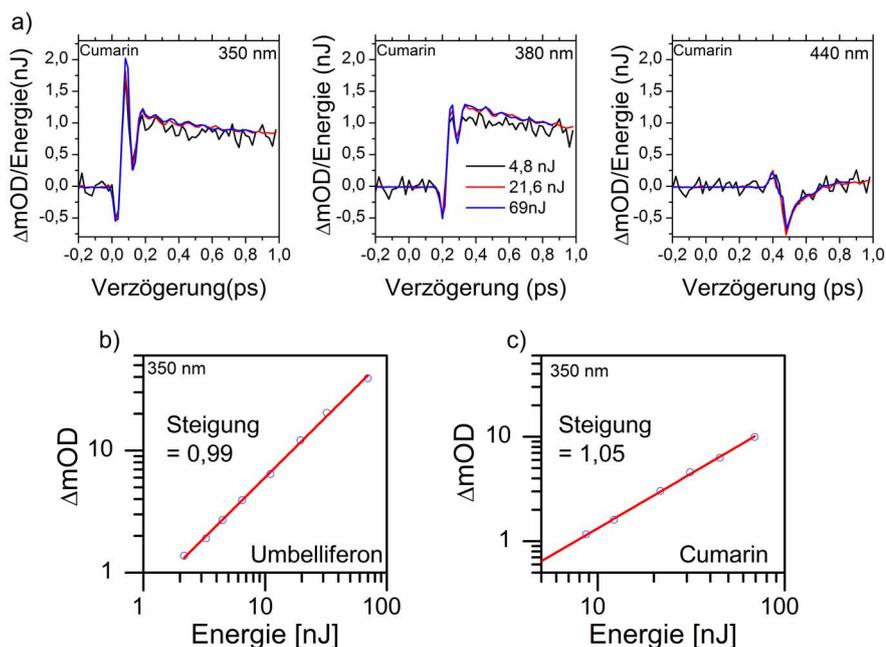
Der oben beschriebene Algorithmus kann in einer Programmierumgebung, welche die notwendigen Optimierungsroutinen und Matrizenoperationen zur Verfügung stellt, schnell umgesetzt werden. Der Einsatz analytischer Gradienten, die Notwendigkeit von Einschränkungen des Parameterraumes und die numerisch effektivere Methode eines partitionierten VPA-Algorithmus<sup>[155]</sup> machen die praktische Implementierung eines Anpassungsalgorithmus jedoch deutlich komplexer. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher aufbauend auf einem bestehenden Software-Paket eine Anpassungsumgebung entwickelt. Der VPA-Algorithmus wird dabei durch das Paket „TIMP“ zur Verfügung gestellt, das unter der Programmiersprache „R“ in einer Interpreterumgebung läuft.<sup>[155]</sup> Um dieses System in Kombination mit aktuellen Messdaten anpassen zu können, wurde eine Schnittstelle zwischen „TIMP“ und einer Oberfläche unter der Entwicklungsumgebung LabView entwickelt. Diese Kombination erlaubt es, Daten, Modellbeschreibungen und Hilfsgrößen an den textbasierten VPA-Algorithmus zu senden und so eine effektive Auswertung von TA-Daten zu erreichen.

Mit dem aktuellen Algorithmus ist es prinzipiell auch möglich, die Region der kohärenten Artefakte anzupassen. Auch können verschiedene Parameter wie die Zeitauflösung flexibel über die Impulsbandbreite variiert werden. Da „TIMP“ als „Open-Source“ Paket vorliegt, kann das System je nach Fragestellung angepasst werden. So war es möglich, die Simulation der Kreuzphasenantwort von linear gechirpten Impulsen zu integrieren. Ein vielversprechender Ausblick wäre hierbei die Integration eines komplexen kohärenten Artefaktes, wie es bei nahezu komprimierten Impulsen auftritt. Ein Ansatzpunkt hierzu könnte sich durch die Verwendung des hier vorgestellten XPM-Rekonstruktionsalgorithmus ergeben.

## C.2. Intensitätsabhängigkeit der TA-Transienten

Bei allen hier untersuchten Systemen findet sich eine spektrale Überlagerung zwischen der linearen Absorption des Grundzustandes und ESA-Banden im transienten Spektrum. Dies wird in den spektral aufgelösten TA-Messungen durch das Fehlen von (negativen) Signalbeiträgen des Grundzustandsbleichens in Bereich der linearen Absorption deutlich. In dieser Region ist anstelle dieses Signals immer ein (positiver) ESA-Beitrag zu beobachten. Das Übergangsdipolmoment der mit der ESA verknüpften Anregung ist demzufolge deutlich größer als der entsprechende Übergang aus dem Grundzustand. Daher muss die Möglichkeit diskutiert werden, dass die beobachteten Dynamiken durch resonante Mehrphotonenprozesse beeinflusst werden.

Zunächst kann ein Blick in die Literatur hier erste Anhaltspunkte liefern. Wie bereits diskutiert, findet sich ein entsprechender Überlapp auch in dem von Kovalenko et al. mittels TA untersuchten 7-Amino-Cumarin C153.<sup>[148]</sup> Die dort verwendete Anregungsintensität



**Abbildung C.1.:** Energieabhängigkeit der TA-Messungen. (a) Zeigt entlang von drei Abfragewellenlängen die Energieabhängigkeit der ultraschnellen Relaxation von Cumarin in Acetonitril. In (b) ist die Abhängigkeit des Populationssignals von Umbelliferon von der Anregungsintensität in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. (c) Zeigt die gleiche Analyse für Umbelliferon.

scheint deutlich über der typischerweise hier verwendeten Anregungsstärke zu liegen.<sup>3</sup> Bei dieser Messung von C153 wurde ein Anstiegsverhalten verschiedener Signalteile beobachtet, das ca. 10% der jeweiligen Amplitude ausmacht. Dieses Signal wurde einer Repopulation des  $S_1$ -Zustandes durch einen hoch liegenden elektronischen Zustand nach resonanter Zweiphotonenanregung zugeschrieben. Da die hier durchgeführten Messungen mit deutlich geringerer Anregungsintensität aufgenommen wurden als die gerade diskutierte TA-Messung von C153 kann dieser Beitrag als obere Grenze für Beteiligungen höher angeregter Zustände angesehen werden.

Um einen Multiphotonenbeitrag zur Dynamik für die aktuellen Daten möglichst auszuschließen, wurden TA-Spektren in einem Intensitätsfenster von 70 bis 3 nJ untersucht. Der Vergleich von Transienten auf der ps-Zeitskala ( $<30$  ps) zeigt für Cumarin und Umbelliferon in Acetonitril in dieser Region keine Abweichungen im beobachtbaren Zerfallsver-

<sup>3</sup> Umbelliferon hat in Acetonitril einen Extinktionskoeffizienten von  $1,6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . C153 erreicht einen Wert von  $1,9 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[218]</sup> in Ethanol. Setzt man in erster Näherung gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorption und Emission an, so sollten beide Substanzen bei gleicher Populationsdichte vergleichbare SE-Signale erzeugen. Die im SE-Bereich von Kovalenko et al. erreichten Signalpegel liegen bei über 100 mOD. Da auch die optischen Dichten der Lösungen vergleichbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass dort, im Vergleich zur vorliegenden Arbeit, mit größerer Intensität angeregt wurde. Dafür sprechen auch die verwendeten Impulsenergien von 500 nJ. Da jedoch keine Fokusbedingungen angegeben werden, lässt sich daraus die Intensität im Fokusvolumen nicht abschätzen.

halten. Auch für den ultrakurzen Bereich werden keine qualitativen Unterschiede bei der stichprobenartigen Kontrolle verschiedener Transienten beobachtet. In Abbildung C.1(a) ist die sub-ps-Kinetik von Cumarin in Acetonitril bei verschiedenen Abfragewellenlängen in Abhängigkeit der Anregungsenergie wiedergegeben. Für die geringste Anregungsstärke von 4,1 nJ lässt sich ein leichter Rückgang der Signalamplitude bei zwei Wellenlängen nachweisen. Diese Amplitudenabweichungen (<10%) bei einzelnen Transienten sind jedoch eher durch die Justage des verwendeten Abschwächers zu erklären. Da die Abschwächung durch einen Neutraldichtefilter erfolgte, können hierfür Richtungseffekte des Filters im Zusammenspiel mit chromatischer Abberation des Weißlichts verantwortlich sein. Wichtig ist, dass sich keine qualitativen Abweichungen der Dynamik im beobachteten Energiefenster ergeben. Zusätzlich zeigt auch die Steigung des bei 350 nm abgefragten Populationssignals weniger als 5% Abweichung vom linearen Verhalten (vgl. Abb. C.1(b) und (c)). Für Umbelliferon findet sich in der doppelt logarithmischen Auftragung des Signals gegen die Anregungsenergie eine Steigung von 0,99, was praktisch ideal lineares Verhalten anzeigt. Beim Cumarin ergibt sich mit einer Steigung von 1,05 zwar eine geringfügige Abweichung, jedoch sollte sich diese im Bereich der Messgenauigkeit bewegen. Im Fall niedriger Anregungsenergien (<10 nJ), ist der Rauschanteil des CaF<sub>2</sub>-Weißlichts der limitierende Faktor und schränkt die Messungen der absoluten Signalstärke erheblich ein.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Intensitätsabhängigkeit im Bereich der Messung eine gute Linearität zeigt. Vollständig ausgeschlossen werden kann ein Multiphotonenübergang jedoch nie. Im resonanten Fall wird oft näherungsweise lineares Intensitätsverhalten bei Zweiphotonenprozessen beobachtet. So kann gerade bei Impulsdauern im ns-Bereich eine Mehrfachanregung von Population innerhalb der ESA-Bande erfolgen, die zu signifikanter Abnahme der Quantenausbeute bei 7-Amino-Cumarinen führen kann.<sup>[219]</sup> Unter Berücksichtigung der vorgestellten Intensitätsabhängigkeit und durch Vergleich mit Literaturdaten in C153 lässt sich jedoch abschätzen, dass der Beitrag von Multiphotonenprozessen zur beobachtbaren Dynamik gering ausfallen sollte. Um den Bereich der Energieabhängigkeit zu niedrigeren Energien zu erweitern, muss der Rauschanteil der Abfragemethode zum Signal gesenkt werden.<sup>4</sup>

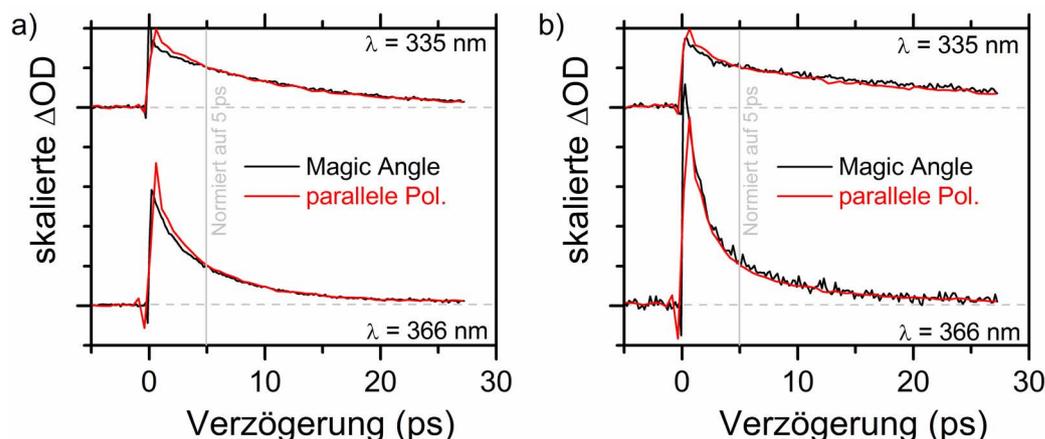
### C.3. Diskussion des Polarisationsinflusses auf die ps-Dynamiken

Die TA-Messungen in Cumarin und Umbelliferon in Kapitel 4 wurden mit paralleler Polarisation von Anregung und Abfrage aufgenommen.<sup>5</sup> Um den Einfluss von Orientierungsanisotropie darstellen zu können, wurden in der ps-Zeitskala Messungen mit einem Magic-Angle-Polarisationsschema (MA) (54,7° zwischen Polarisation der Anregung und

---

<sup>4</sup> Da hier aktuell Intensitätsmodulationen des Weißlichts, die durch die Bewegung des Kristalls verursacht werden, dominierend sind, müssten hierzu der Einsatz von Mehrstrahlverfahren oder die Verwendung von CaF<sub>2</sub>-Substraten mit besserer Oberflächengüte erwogen werden.

<sup>5</sup> Einzige Ausnahme ist die Messung der Umbelliferondynamik in Methanol bis 300 ps, für die kein anderer Datensatz zur Verfügung stand.



**Abbildung C.2.:** Vergleich von Polarisationsanisotropie-Effekten auf Transienten der beiden ESA-Banden in Cumarin in Methanol (a) und Acetonitril (b). (a) Innerhalb der ersten 5 ps zeigt der Vergleich zwischen MA-Daten und paralleler Polarisation, dass eine leichte Orientierungsrelaxation stattfindet. (b) Für Cumarin in Acetonitril zeigen sich praktisch keine Einflüsse durch die Polarisationsrelaxation. (In (a) und (b) erscheint durch die Normierung bei 5 ps die eigentlich stärkere Bande bei 330 nm schwächer.)

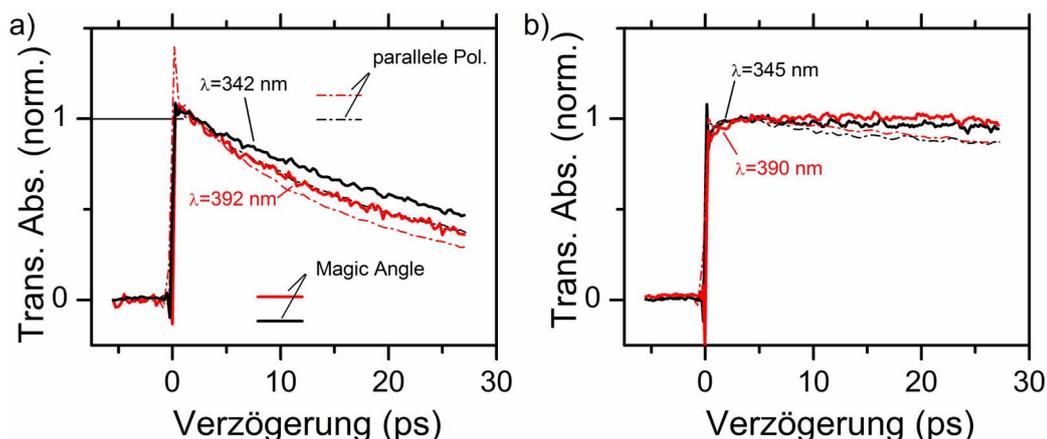
der Abfrage) durchgeführt. Die hierbei gefunden Unterschiede werden hier kurz für die vier vorgestellten Molekül-Lösungsmittel-Systeme diskutiert.

Die Vorabuntersuchung zum Einfluss der Polarisationsanisotropie wurden im System Cumarin-Acetonitril durchgeführt (vgl. Abb. C.2(b)). Der Vergleich zwischen anisotropiefreien Magic-Angle-Daten und parallelem Polarisationschema zeigt dort keinen signifikanten Einfluss durch räumliche Reorientierungseffekte. Auf den Daten von Abbildung C.2(b) basierte die Wahl eines parallelen Polarisationschemas in Kapitel 4. Für Cumarin in Methanol zeigt sich ein Anisotropiebeitrag (Abbildung C.2(a)) zu den beiden ESA-Banden<sup>6</sup>

Im Umbelliferon finden sich etwas stärkere Einflüsse durch Orientierungseffekte. So wird in Acetonitril (Abb. C.3(a)) die Lebensdauer der 340-nm-ESA-Bande bei paralleler Polarisation um ca. 22% unterschätzt. Allgemein kommt es durch die Relaxation der Polarisationsanisotropie zu einer Abnahme der gemessenen Lebensdauer, so auch im Umbelliferon-Methanol-System (Abb. C.3(b)). Aus Abbildung C.3(b) wird klar, dass auch bei Entfernung des Anisotropiebeitrages noch zwei unterschiedliche Zerfallszeiten für ESA- und SE-Bande gefunden werden. Für die Target-Analysen bleibt demnach die Notwendigkeit von zwei Zuständen für diese Beiträge erhalten.

Durch Beiträge der Orientierungspolarisation können, vor allem im Umbelliferon, Zeitkonstanten im Bereich von 10 ps um ca. 10-20% unterschätzt werden. Ferner ist nicht auszuschließen, dass in einer globalen Anpassung eine zusätzliche Zeitkonstante zur Beschreibung der Orientierungsrelaxation benötigt wird. Dabei sollte jedoch beachtet werden,

<sup>6</sup> Um eine Vergleichbarkeit herzustellen, wurden die Daten bei 5 ps normiert. Die Position wurde gewählt, um eventuelle Beiträge des Kohärenzpeaks auszuschließen und die Fehler durch schnelle Dynamikänderung zu minimieren.



**Abbildung C.3.:** Einfluss der Polarisationsanisotropie auf die ps-Dynamik bei der TA-Messung von Umbelliferon ((a) in Acetonitril und (b) in Methanol). Die durchgezogenen Linien sind frei vom Polarisationsartefakt (gemessen mit MA-Polarisationsschema) und zeigen eine entsprechend längere Lebensdauer.

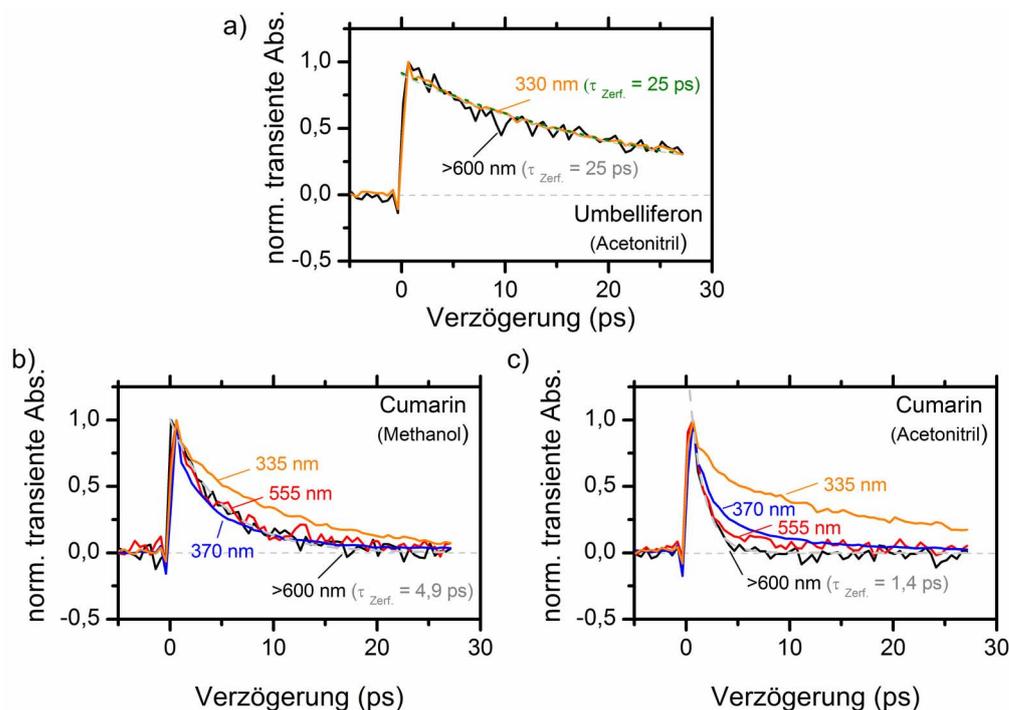
dass die Relaxation der Anisotropie auf einer Zeitskala von einigen ps erfolgt und gerade die komplexere Dynamik des Cumarins hier bereits abgeschlossen ist. Im Cumarin sind die beobachteten Effekte eher klein, in Acetonitril lässt sich kein Einfluss dieser Relaxation nachweisen. Auch in diesem System, wird jedoch in einer Target-Analyse die gleiche Anzahl an Komponenten benötigt wie für die anderen Lösungsmittel. In Anbetracht der Tatsache, dass zwar kein substanzieller (im Hinblick auf den Mechanismus der Reaktion) aber ein quantitativer Fehler (z. B. für die exakte Angabe von Zeitkonstanten) durch die Orientierungsrelaxation entsteht, sollten folglich alle weiteren Messungen an den Cumarinsystemen in Magic-Angle-Anordnung erfolgen.

## C.4. Diskussion einer längeren $S_1$ -Lebensdauer in Cumarin

In diesem Teil des Anhangs wird ein weiterer Aspekt der Cumarin-Dynamik kurz umrissen. In allen betrachteten Systemen existiert neben der starken ESA-Region unterhalb von 400 nm eine weitere Region mit ESA-Beiträgen, oberhalb von 500 nm. Diese Region kann als weiterer Indikator für die Cumarin-Dynamik herangezogen werden.

### C.4.1. Vergleich der ESA-Regionen

Bei allen betrachteten Systemen ist neben den ausgeprägten ESA-Beiträgen im Bereich unterhalb von 400 nm eine weitere, deutlich schwächere ESA-Region oberhalb von 500 nm auszumachen (vgl. z. B. die spektral aufgelösten TA-Messungen in Abb. 4.9(b) und 4.12). Die Bande erscheint breit und unstrukturiert und wird im Roten nur durch das aktuell verwendete Spektrometer bzw. die eingesetzten Filter begrenzt. Im blauen Flügel überlappt



**Abbildung C.4.:** Vergleich des Zeitverhaltens der ESA-Regionen im Roten ( $>500$  nm) und Blauen ( $<400$  nm) (alle Transienten sind normiert). (a) Bei Umbelliferon in Acetonitril zerfallen beide Regionen mit der gleichen Dynamik (25 ps). (b) Bei Cumarin in Acetonitril zeigt die Bande bei 370 nm ein zum roten Flügel (Transienten bei 555 und  $>600$  nm) identisches Zeitverhalten, wohingegen die 330-nm-Komponente deutlich davon abweicht. Das Signal oberhalb von 600 nm zerfällt monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von 4,9 ps. (c) Grundsätzlich zeigt Cumarin in Acetonitril das gleiche Verhalten wie in Abbildungsteil (b). Die Abweichungen sind hier jedoch größer, da die Komponenten bei 370 und 550 nm ein stärker biexponentielles Verhalten zeigen. Der Zerfall bei 600 nm ist wieder monoexponentiell und hier mit 1,4 ps deutlich schneller.

dieses Signal mit der stimulierten Emission und wird (vgl. Abb. 4.13) durch diese begrenzt. Abbildung C.4 untersucht das Zeitverhalten dieses Signals im Vergleich zur Dynamik der ESA-Region unterhalb von 400 nm.

Für Umbelliferon in Acetonitril findet sich ein identisches Zeitverhalten beider ESA-Regionen, die mit einer Zeitkonstante von ungefähr 25 ps relaxieren.<sup>7</sup> Dies legt nahe, dass beide Signalanteile vom gleichen Zustand ausgehen. Damit steht eine weitere spektrale Region zur Verfügung, die das Abklingverhalten des  $S_1$ -Zustandes in Umbelliferon widerspiegelt. Eine entsprechende Betrachtung in Cumarin kann daher wertvolle Hinweise über die Lebensdauer des initial angeregten elektronischen Zustands geben.

Wie weiter oben diskutiert, zeigt Cumarin zwei Banden mit unterschiedlichem Zeitverhalten (bei 340 und 370 nm) in der ESA-Region  $<400$  nm. Abbildung C.4(b) vergleicht

<sup>7</sup> Unter Verwendung eines Magic-Angle-Polarisationsschemas wird hier eine Abklingzeit von 30,6 ps gemessen. Diese Abweichung von 25% kann als Beispiel für mögliche Effekte durch Orientierungsrelaxation gelten (vgl. Anhang. C.3).

für Cumarin in Methanol Transienten entlang beider Banden (hier bei 335 und 370 nm) mit der Dynamik des roten ESA-Bereichs (als Transienten wurden hier Schnitte bei 555 und  $>600$  nm<sup>8</sup> gewählt). Hierbei stimmt das Zeitverhalten der roten ESA-Region gut mit der Bande bei 370 nm überein. Für den Zerfall der  $> 600$ -nm-Transiente wird ein mono-exponentielles Verhalten mit einer Zeitkonstante von 4,9 ps gefunden. Eine vollständige Beschreibung der 370-nm-Bande mit nur einer Zeitkonstante ist jedoch nicht möglich. Die Dynamik der 330-nm-Bande weicht hingegen signifikant von der Zeitentwicklung der roten ESA-Region ab.

Ein ähnliches Verhalten der beiden ESA-Regionen lässt sich auch im Acetonitril beobachten (vgl. Abb. C.4(c)). Hier findet sich jedoch keine vollständige Übereinstimmung zwischen der ESA-Bande bei 370 nm und den ESA-Transienten im Roten. Allerdings zeigt Cumarin unter Berücksichtigung der vorhergehenden Diskussion bei 370 nm einen deutlichen Überlapp verschiedener transienter Signale (mindestens 2 ESA-Banden und eine T-T-Absorption). Qualitativ ist jedoch auch hier wieder ein hoher Anteil gleicher Signaldynamik auszumachen. Die Zerfallszeit der 600-nm-Bande ist hier mit 1,4 ps deutlich kürzer als in Methanol. Zusammenfassend lässt sich in Cumarin, vergleichbar zur Situation in Umbelliferon, ein paralleles Verhalten der 330-nm-Bande und der ESA-Region im Roten identifizieren.

Basierend auf diesem Vergleich kann möglicherweise eine  $S_1$ -Lebensdauer im Bereich von einigen ps angenommen werden. Im Folgenden wird diese Hypothese mit einem Target-Modell überprüft.

### Target-Modell mit längerer $S_1$ -Lebensdauer

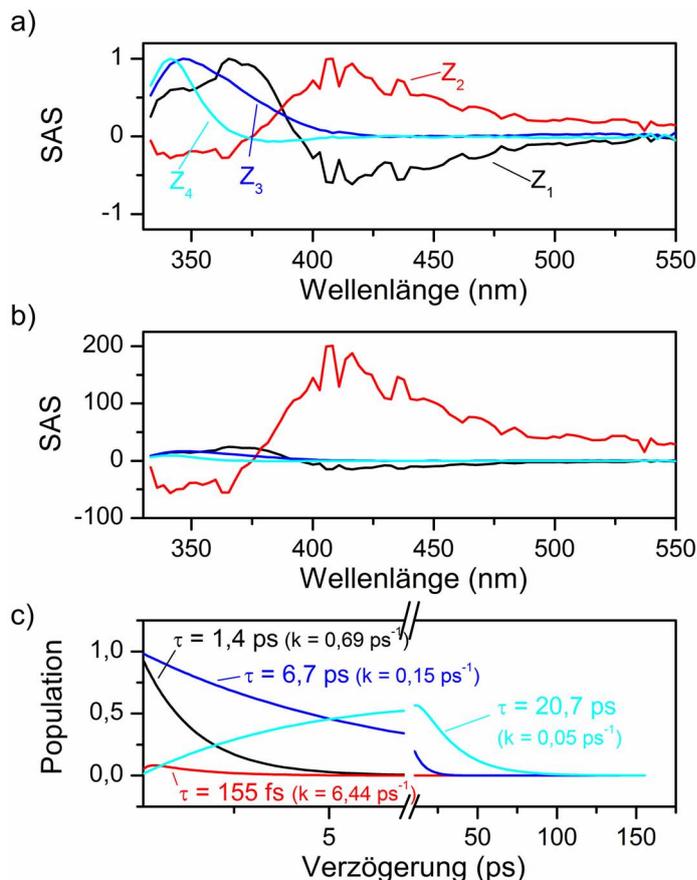
Für die Anpassung mit dem Netzwerk von Modell 2 kann eine zweite, numerisch gleichwertige Lösung gefunden werden, die zu einer größeren Lebensdauer des fluoreszierenden Zustandes  $Z_1$  führt. Da diese Lösung das gleiche Netzwerk annimmt wie Target-Modell 2, wird es hier als **Modell 2b** bezeichnet. Entscheidend ist dabei, dass die Raten-Startwerte für die bisher diskutierten Modelle in absteigender Reihenfolge gewählt wurden, d. h. spätere Zustände wurden mit geringeren Ratenkonstanten gestartet. Wird eine Target-Analyse durchgeführt, bei der die anfängliche Zerfallsrate des  $Z_2$ -Zustands höher ist als die des  $Z_1$ ,<sup>9</sup> gelangt man zum Ergebnis von Modell 2b.

Das Resultat dieser Targetanalyse ist in Abbildung C.5 gezeigt. Abbildung C.5(c) zeigt, dass hier ein langlebigerer  $Z_1$ -Zustand mit einer Zeitkonstante von 1,4 ps gefunden wird. Dessen SAS-Spektrum zeigt eine dem Umbelliferon  $S_1$  entsprechende Strukturierung aus ESA- und SE-Bande. Da die Relaxationsrate dieses Zustands in den nachfolgenden  $Z_2$ -

---

<sup>8</sup> Bei diesen Wellenlängen ist die Dispersion des verwendeten  $\text{CaF}_2$ -Prismas im Abfragespektrometer so gering, dass hier mehr als 20 nm oberhalb von 600 nm integriert werden.

<sup>9</sup> Wird eine Target-Analyse ähnlich zu den Startwerten von Modell 2 mit Zerfallsraten von  $k_1 = 2 \text{ ps}^{-1}$  und  $k_2 = 0,2 \text{ ps}^{-1}$  gestartet, findet die Target-Analyse jeweils Zerfallskonstanten von  $k_1 = 6,45 \text{ ps}^{-1}$  und  $k_2 = 0,69 \text{ ps}^{-1}$ . Hier ist der Zerfall des ersten Zustands also deutlich schneller als der des zweiten. Werden umgekehrte Startwerte gewählt ( $k_1 = 0,2 \text{ ps}^{-1}$  und  $k_2 = 2 \text{ ps}^{-1}$ ) so finden sich auch umgekehrte Zeitkonstanten in der Anpassung ( $k_1 = 0,69 \text{ ps}^{-1}$  und  $k_2 = 6,46 \text{ ps}^{-1}$ ). Die entsprechende Target-Analyse liefert demnach tatsächlich eine Umkehrung der Ratenkonstanten zwischen  $Z_1$  und  $Z_2$ . Die Anpassungen zeigen dabei keinen Unterschied in der Residuenqualität und liefern die gleiche Fehlerquadratsumme.



**Abbildung C.5.:** Resultate der Target-Analyse von Cumarin in Acetonitril mit einem parallelen Zerfallsmodell analog zur Modellbildung in Abbildung 4.23. Unter den hier gestellten Vorgaben erzeugt das Netzwerk einen  $Z_1$ -Zustand mit einer längeren Lebensdauer im Bereich einiger ps (**Modell 2b**). (a) Zeigt die entsprechenden normierten SAS-Spektren. (b) Die gleichen SAS-Spektren ohne Normierung. (c) Hier sind die Populationen der Zustände und die entsprechenden Zerfallszeiten/Konstanten wiedergegeben.

Zustand kleiner ist als die eigene Relaxationsrate, bildet sich in  $Z_2$  sehr früh ein Populations-Maximum heraus. Das SAS-Spektrum dieses Zustands zeigt ein ESA-Signal mit Maximum im Wellenlängenbereich der stimulierten Emission. Das ultraschnelle Anstiegsverhalten dieser ESA ist dabei die Ursache für das beobachtete Abklingen der stimulierten Emission direkt nach der Anregung. Der eigentliche fluoreszierende Zustand zeigt in Modell 2b eine höhere Lebensdauer (1,4 ps in Acetonitril).

Die hier vorgestellte Target-Analyse liefert allerdings eine sehr niedrige maximale Population in  $Z_2$ , da er mit einer signifikant höheren Rate zerfällt als Population vom  $Z_1$ -Zustand nachfließt (vgl. Abb. C.5(c)). Um dennoch das SE-Signal vollständig überlagern zu können, muss in diesem Modell das Übergangsdipolmoment des entsprechenden ESA-Übergangs von  $S_2$  groß ausfallen (vgl. Abb. C.5(b)).

Modell 2b besitzt ebenfalls den Vorteil, keine artifizialen Linearkombinationen zur Erzeugung von Banden zu nutzen. Ferner ergibt sich hier eine erhöhte Lebensdauer des

$S_1$ -Zustands von 1,4 ps. Dies wird allerdings durch ein sehr hohes Übergangsdipolmoment des  $Z_2$ -Zustandes erkaufte.

Zusammenfassend erfolgt in Modell 2b eine relative Umkehrung der Ratenkonstanten, mit denen  $Z_1$  und  $Z_2$  zerfallen, gegenüber Modell 2 (vgl. Abb. C.5). Dies führt zu einem ultraschnellen Erreichen eines Populationsmaximums in  $Z_2$ . Das SAS-Spektrum des  $Z_1$ -Zustands zeigt eine zum Umbelliferon vergleichbare Struktur und besitzt eine Lebensdauer von 1,4 ps. Das SAS-Spektrum von  $Z_2$  wird von einer ESA-Bande dominiert, welche mit der SE-Region überlappt. Das Ansteigen dieser Bande erzeugt durch Überlagerung ein ultraschnelles Abfallen der SE unter Erhaltung der Population im  $Z_1$ -Zustand. Hinsichtlich der anderen beiden Zustände verhält sich das Modell ebenfalls plausibel. Durch die schnelle Rate, mit welcher der  $Z_2$ -Zustand zerfällt ( $\tau = 155$  fs), wird allerdings nie eine hohe Populationsdichte in diesem Zustand erreicht. Um dennoch eine effektive Überlagerung der  $S_1$ -SE zu erzielen, müssen aus diesem Zustand sehr große Übergangsdipolmomente beobachtet werden (vgl. Abb. C.5(b)). Dieses Modell bietet einen weiteren Ansatzpunkt für eine plausible Dynamik von Cumarin durch eine Überlagerung von ESA- und SE-Beiträgen. Die Target-Analyse offenbart jedoch in Form der extrem hohen Übergangsdipolmomente von  $Z_2$  einen negativen Aspekt dieser Modellvorstellung, die ohne mathematische Modellierung nicht direkt einsichtig ist. Die hier erzeugten Übergangsdipolmomente erscheinen im Vergleich mit den anderen Beiträgen physikalisch nicht sinnvoll. Zur Unterstützung eines Zerfallsmodells mit langlebigerem  $S_1$ -Zustand müsste eine alternative Modellvorstellung mit einer höheren Populationsdichte im ESA-Zustand erzeugt werden. Bisher konnte eine entsprechende Anpassung mit verschiedenen Target-Modellen noch nicht erzeugt werden. Aktuell kann eine längere  $S_1$ -Lebensdauer daher nicht aus den Messungen abgeleitet werden.

---

# Literaturverzeichnis

- [1] ZEWAİL, A.H. ; SCHRYVER, F.C. de ; DE FEYTER, S. ; SCHWEITZER, G.: *Femtochemistry: with the Nobel lecture of A. Zewail*. Vch Verlagsgesellschaft MbH, 2001
- [2] KIMBLE, M.: *Femtochemistry VII: Fundamental Ultrafast Processes in Chemistry, Physics, and Biology*. Elsevier Science, 2006
- [3] POLLI, D. ; LÜER, L. ; CERULLO, G.: High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), S. 103108
- [4] KOBAYASHI, T.: Real-time vibrational spectroscopy and ultrafast structural relaxation. In: *Frontiers of molecular spectroscopy* (2009), S. 175
- [5] MOTZKUS, M. ; PEDERSEN, S. ; ZEWAİL, AH: Femtosecond real-time probing of reactions. 19. Nonlinear (DFWM) techniques for probing transition states of uni- and bimolecular reactions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 14, S. 5620–5633
- [6] HAUER, J. ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M.: Pump-degenerate four wave mixing as a technique for analyzing structural and electronic evolution: Multidimensional time-resolved dynamics near a conical intersection. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 42, S. 10517–10529
- [7] FEYNMAN, R.P. ; VERNON, F.L. ; HELLWARTH, R.W.: Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems. In: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), Nr. 1, S. 49–52
- [8] MUKAMEL, S. ; ZHUANG, W.: Coherent femtosecond multidimensional probes of molecular vibrations. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102 (2005), Nr. 39, S. 13717
- [9] ERNST, R.R.: Nuclear magnetic resonance Fourier transform spectroscopy (Nobel lecture). In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 31 (1992), Nr. 7, S. 805–823
- [10] WÜTHRICH, K.: NMR studies of structure and function of biological macromolecules (Nobel Lecture). In: *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003), Nr. 29, S. 3340–3363

- [11] SHIM, S.H. ; STRASFELD, D.B. ; LING, Y.L. ; ZANNI, M.T.: Automated 2D IR spectroscopy using a mid-IR pulse shaper and application of this technology to the human islet amyloid polypeptide. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (2007), Nr. 36, S. 14197
- [12] WAGNER, W. ; LI, C. ; SEMMLOW, J. ; WARREN, W.S.: Rapid phase-cycled two-dimensional optical spectroscopy in fluorescence and transmission mode. In: *Chem. Phys. Lett* 297 (1998), S. 307–313
- [13] TSENG, C. ; MATSIKA, S. ; WEINACHT, T.C.: Two-dimensional ultrafast fourier transform spectroscopy in the deep ultraviolet. In: *Optics Express* 17 (2009), Nr. 21, S. 18788–18793
- [14] TANNOR, D.J. ; RICE, S.A.: Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. In: *The Journal of chemical physics* 83 (1985), S. 5013
- [15] RABITZ, H. ; VIVIE-RIEDLE, R. de ; MOTZKUS, M. ; KOMPA, K.: Whither the future of controlling quantum phenomena? In: *Science* 288 (2000), Nr. 5467, S. 824
- [16] BUCKUP, T. ; LEBOLD, T. ; WEIGEL, A. ; WOHLLEBEN, W. ; MOTZKUS, M.: Singlet versus triplet dynamics of [beta]-carotene studied by quantum control spectroscopy. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180 (2006), Nr. 3, S. 314–321
- [17] HAUER, J. ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M.: Quantum control spectroscopy of vibrational modes: Comparison of control scenarios for ground and excited states in [beta]-carotene. In: *Chemical Physics* 350 (2008), Nr. 1-3, S. 220–229
- [18] TERANISHI, Y.: Quantum-control spectroscopy with exact state selectivity. In: *Physical review letters* 97 (2006), Nr. 5, S. 53001
- [19] NAGELE, T. ; HOICHE, R. ; ZINTH, W. ; WACHTVEITL, J.: Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene. In: *Chemical physics letters* 272 (1997), Nr. 5-6, S. 489–495
- [20] SENSION, R.J. ; REPINEC, S.T. ; SZARKA, A.Z. ; HOCHSTRASSER, R.M.: Femtosecond laser studies of the cis-stilbene photoisomerization reactions. In: *The Journal of chemical physics* 98 (1993), S. 6291
- [21] LAERMER, F. ; ELSAESSER, T. ; KAISER, W.: Femtosecond spectroscopy of excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole. In: *Chemical physics letters* 148 (1988), Nr. 2-3, S. 119–124
- [22] EDELSTEIN, D. C. ; WACHMAN, E. S. ; CHENG, L. K. ; BOSENBERG, W. R. ; TANG, C. L.: Femtosecond ultraviolet pulse generation in BBO. In: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988), Nr. 26, S. 2211–2213

- 
- [23] RODRIGUEZ, G. ; ROBERTS, J. P. ; TAYLOR, A. J.: Ultraviolet ultrafast pump-probe laser based on a Ti:sapphire laser system. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), Nr. 15, S. 1146–1148
- [24] DURFEE III, Charles G. ; BACKUS, Sterling ; KAPTEYN, Henry C. ; MURNANE, Margaret M.: Intense 8-fs pulse generation in the deep ultraviolet. In: *Opt. Lett.* 24 (1999), Nr. 10, S. 697–699
- [25] TRUSHIN, S.A. ; FUSS, W. ; KOSMA, K. ; SCHMID, W.E.: Widely tunable ultraviolet sub-30-fs pulses from supercontinuum for transient spectroscopy. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 85 (2006), Nr. 1, S. 1–5
- [26] GALE, G. M. ; CAVALLARI, M. ; DRISCOLL, T. J. ; HACHE, F.: Sub-20-fs tunable pulses in the visible from an 82-MHz optical parametric oscillator. In: *Opt. Lett.* 20 (1995), Nr. 14, S. 1562–1564
- [27] DI TRAPANI, P. ; ANDREONI, A. ; FOGGI, P. ; SOLCIA, C. ; DANIELIUS, R. ; PISKARSKAS, A.: Efficient conversion of femtosecond blue pulses by travelling-wave parametric generation in non-collinear phase matching. In: *Optics Communications* 119 (1995), Nr. 3-4, S. 327–332
- [28] WILHELM, T. ; PIEL, J. ; RIEDLE, E.: Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. In: *Opt. Lett.* 22 (1997), Nr. 19, S. 1494–1496
- [29] SHIRAKAWA, Akira ; KOBAYASHI, Takayoshi: Noncollinearly phase-matched femtosecond optical parametric amplification with a 2000 cm<sup>[sup - 1]</sup> bandwidth. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), Nr. 2, S. 147–149
- [30] RIEDLE, E. ; BEUTTER, M. ; LOCHBRUNNER, S. ; PIEL, J. ; SCHENKL, S. ; SPÖRLEIN, S. ; ZINTH, W.: Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 71 (2000), Nr. 3, S. 457–465
- [31] KOBAYASHI, Takayoshi ; BALTUSKA, Andrius: Sub-5 fs pulse generation from a noncollinear optical parametric amplifier. In: *Measurement Science and Technology* 13 (2002), Nr. 11, S. 1671
- [32] CERULLO, G. ; NISOLI, M. ; DE SILVESTRI, S.: Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification. In: *Applied physics letters* 71 (1997), S. 3616
- [33] KOZMA, Ida ; BAUM, Peter ; LOCHBRUNNER, Stefan ; RIEDLE, Eberhard: Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing. In: *Opt. Express* 11 (2003), Nr. 23, S. 3110–3115
- [34] RULLIERE, Claude [. (Hrsg.): *Femtosecond laser pulses*. 2. ed. New York, Heidelberg : Springer, 2005. – XVI, 426 S.. – Includes index. - Previous ed.: 1998
-

- [35] TRÄGER, Frank [. (Hrsg.): *Springer handbook of lasers and optics*. New York, NY : Springer, 2007. – XXVI, 1332 S.
- [36] DIELS, Jean-Claude ; RUDOLPH, Wolfgang: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Second Edition. Elsevier, 2006
- [37] WEINER, A. M.: Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000), Nr. 5, S. 1929–1960
- [38] MONMAYRANT, Antoine ; WEBER, Sebastien ; CHATEL, Beatrice: A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 43 (2010), Nr. 10, S. 103001
- [39] HANER, M. ; WARREN, W. S.: Generation of programmable, picosecond-resolution shaped laser pulses by fiber-grating pulse compression. In: *Opt. Lett.* 12 (1987), Nr. 6, S. 398–400
- [40] FOSTER, Mark A. ; SALEM, Reza ; OKAWACHI, Yoshitomo ; TURNER-FOSTER, Amy C. ; LIPSON, Michal ; GAETA, Alexander L.: Ultrafast waveform compression using a time-domain telescope. In: *Nat Photon* 3 (2009), Nr. 10, S. 581–585
- [41] FROEHLI, C. ; COLOMBEAU, B. ; VAMPOUILLE, M.: II Shaping and Analysis of Picosecond Light Pulses. In: *Progress in optics* 20 (1983), S. 63–153
- [42] WEINER, A. M. ; HERITAGE, J. P. ; KIRSCHNER, E. M.: High-resolution femtosecond pulse shaping. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 5 (1988), Nr. 8, S. 1563–1572
- [43] WEFERS, M.M. ; NELSON, K.A.: Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators. In: *JOSA B* 12 (1995), Nr. 7, S. 1343–1362
- [44] VAUGHAN, Joshua ; FEURER, T. ; STONE, Katherine ; NELSON, Keith: Analysis of replica pulses in femtosecond pulse shaping with pixelated devices. In: *Opt. Express* 14 (2006), Nr. 3, S. 1314–1328
- [45] FREI, F. ; GALLER, A. ; FEURER, T.: Space-time coupling in femtosecond pulse shaping and its effects on coherent control. In: *J. Chem. Phys.* 130 (2009), Nr. 3, S. 034302–14
- [46] WEFERS, M.M. ; NELSON, K.A.: Space-time profiles of shaped ultrafast optical waveforms. In: *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 32 (1996), Nr. 1, S. 161–172
- [47] SUSSMAN, Benjamin J. ; LAUSTEN, Rune ; STOLOW, Albert: Focusing of light following a 4- f pulse shaper: Considerations for quantum control. In: *Phys. Rev. A* 77 (2008), Nr. 4, S. 043416
- [48] KREBS, N. ; PROBST, R. A. ; RIEDLE, E.: Sub-20 fs pulses shaped directly in the UV by an acousto-optic programmable dispersive filter. In: *Opt. Express* 18 (2010), Nr. 6, S. 6164–6171

- [49] COUGHLAN, Matthew A. ; PLEWICKI, Mateusz ; LEVIS, Robert J.: Spatio-temporal and -spectral coupling of shaped laser pulses in a focusing geometry. In: *Opt. Express* 18 (2010), Nr. 23, S. 23973–23986
- [50] MCCABE, David J. ; AUSTIN, Dane R. ; TAJALLI, Ayhan ; WEBER, Sébastien ; WALMSLEY, Ian A. ; CHATEL, Béatrice: Space-time coupling of shaped ultrafast ultraviolet pulses from an acousto-optic programmable dispersive filter. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 28 (2011), Nr. 1, S. 58–64
- [51] WEFERS, Marc M. ; NELSON, Keith A. ; WEINER, Andrew M.: Multidimensional shaping of ultrafast optical waveforms. In: *Opt. Lett.* 21 (1996), Nr. 10, S. 746–748
- [52] NUERNBERGER, Patrick ; VOGT, Gerhard ; BRIXNER, Tobias ; GERBER, Gustav: Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007), Nr. 20, S. 2470–2497
- [53] WEINER, A. M. ; LEAIRD, D. E. ; PATEL, J. S. ; WULLERT, J. R.: Programmable femtosecond pulse shaping by use of a multielement liquid-crystal phase modulator. In: *Opt. Lett.* 15 (1990), Nr. 6, S. 326–328
- [54] WEFERS, Marc M. ; NELSON, Keith A.: Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms. In: *Opt. Lett.* 20 (1995), Nr. 9, S. 1047–1049
- [55] BRIXNER, T. ; GERBER, G.: Femtosecond polarization pulse shaping. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), Nr. 8, S. 557–559
- [56] KOEHL, Richard M. ; HATTORI, Toshiaki ; NELSON, Keith A.: Automated spatial and temporal shaping of femtosecond pulses. In: *Optics Communications* 157 (1998), Nr. 1-6, S. 57–61
- [57] FEURER, T. ; VAUGHAN, Joshua C. ; KOEHL, Richard M. ; NELSON, Keith A.: Multidimensional control of femtosecond pulses by use of a programmable liquid-crystal matrix. In: *Opt. Lett.* 27 (2002), Nr. 8, S. 652–654
- [58] VAUGHAN, J.C. ; HORNING, T. ; STONE, KW ; NELSON, K.A.: Coherently controlled ultrafast four-wave mixing spectroscopy. In: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), Nr. 23, S. 4873–4883
- [59] FRUMKER, E. ; SILBERBERG, Y.: Femtosecond pulse shaping using a two-dimensional liquid-crystal spatial light modulator. In: *Opt. Lett.* 32 (2007), Nr. 11, S. 1384–1386
- [60] SYSTEMS, Boulder N.: Datenblatt P12,288 Spatial Light Modulator Linear Series. 2006. – Forschungsbericht
- [61] STOBRAWA, G. ; HACKER, M. ; FEURER, T. ; ZEIDLER, D. ; MOTZKUS, M. ; REICHEL, F.: A new high-resolution femtosecond pulse shaper. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 72 (2001), Nr. 5, S. 627–630

- [62] HAZU, K. ; TANIGAWA, T. ; NAKAGAWA, N. ; SAKAKIBARA, Y. ; FANG, S. ; SEKIKAWA, T. ; YAMASHITA, M.: Two Dimension Spatial Light Modulator with an Over-Two-Octave Bandwidth for High-Powered Monocycle Optical Pulses. In: *Ultrafast Phenomena XVI* (2009), S. 899–901
- [63] KIRSCH, P. ; TARUMI, K.: A novel type of liquid crystals based on axially fluorinated cyclohexane units. In: *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998), Nr. 4, S. 484–489
- [64] HAZU, Kouji ; SEKIKAWA, Taro ; YAMASHITA, Mikio: Spatial light modulator with an over-two-octave bandwidth from ultraviolet to near infrared. In: *Opt. Lett.* 32 (2007), Nr. 22, S. 3318–3320
- [65] TANIGAWA, Takashi ; SAKAKIBARA, Yu ; FANG, Shaobo ; SEKIKAWA, Taro ; YAMASHITA, Mikio: Spatial light modulator of 648 pixels with liquid crystal transparent from ultraviolet to near-infrared and its chirp compensation application. In: *Opt. Lett.* 34 (2009), Nr. 11, S. 1696–1698
- [66] ZHU, Jiangfeng ; TANIGAWA, Takashi ; CHEN, Tao ; FANG, Shaobo ; YAMANE, Keisaku ; SEKIKAWA, Taro ; YAMASHITA, Mikio: Ultrabroadband spectral amplitude modulation using a liquid crystal spatial light modulator with ultraviolet-to-near-infrared bandwidth. In: *Appl. Opt.* 49 (2010), Nr. 3, S. 350–357
- [67] HACKER, M. ; NETZ, R. ; ROTH, M. ; STOBRAWA, G. ; FEURER, T. ; SAUERBREY, R.: Frequency doubling of phase-modulated, ultrashort laser pulses. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 73 (2001), Nr. 3, S. 273–277
- [68] HACKER, M. ; FEURER, T. ; SAUERBREY, R. ; LUCZA, T. ; SZABO, G.: Programmable femtosecond laser pulses in the ultraviolet. In: *JOSA B* 18 (2001), Nr. 6, S. 866–871
- [69] HILLEGAS, C. W. ; TULL, J. X. ; GOSWAMI, D. ; STRICKLAND, D. ; WARREN, W. S.: Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), Nr. 10, S. 737–739
- [70] RAUSCH, Stefan ; BINHAMMER, Thomas ; HARTH, Anne ; KRTNER, Franz X. ; MORGNER, Uwe: Few-cycle femtosecond field synthesizer. In: *Opt. Express* 16 (2008), Nr. 22, S. 17410–17419
- [71] DUGAN, M. A. ; TULL, J. X. ; WARREN, W. S.: High-resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified femtosecond laser pulses. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997), Nr. 9, S. 2348–2358
- [72] PEARSON, Brett J. ; WEINACHT, Thomas C.: Shaped ultrafast laser pulses in the deep ultraviolet. In: *Opt. Express* 15 (2007), Nr. 7, S. 4385–4388

- [73] ROTH, M. ; MEHENDALE, M. ; BARTELT, A. ; RABITZ, H.: Acousto-optical shaping of ultraviolet femtosecond pulses. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 80 (2005), Nr. 4, S. 441–444
- [74] VERLUISE, F. ; LAUDE, V. ; CHENG, Z. ; SPIELMANN, Ch. ; TOURNOIS, P.: Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping. In: *Opt. Lett.* 25 (2000), Nr. 8, S. 575–577
- [75] COUDREAU, Sebastien ; KAPLAN, Daniel ; TOURNOIS, Pierre: Ultraviolet acousto-optic programmable dispersive filter laser pulse shaping in KDP. In: *Opt. Lett.* 31 (2006), Nr. 12, S. 1899–1901
- [76] OKSENHENDLER, Thomas ; FORGET, Nicolas ; GARZELLA, David ; GOBERT, Olivier ; HERZOG, Richard ; HOLLANDER, Philippe ; LEPETIT, Fabien: Direct UV Pulse Shaping Applied to 3ps Square and Parabolic Pulses. In: *OSA Technical Digest Series (CD)*, Optical Society of America, 2007, S. CFO5–
- [77] WEBER, S. ; BARTHÉLEMY, M. ; CHATEL, B.: Direct shaping of tunable UV ultra-short pulses. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 98 (2010), Nr. 2, S. 323–326
- [78] FASTLITE, Datasheet: UV DAZZLER - Programmable amplitude and phase filter for femtosecond laser pulse shaping - Juni. 2010. – Forschungsbericht
- [79] BAUM, Peter ; LOCHBRUNNER, Stefan ; RIEDLE, Eberhard: Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequencydoubling. In: *Opt. Lett.* 29 (2004), Nr. 14, S. 1686–1688
- [80] BROUSSEAU, D. ; BORRA, E.F. ; THIBAUT, S.: Wavefront correction with a 37-actuator ferrofluid deformable mirror. In: *Optics Express* 15 (2007), Nr. 26, S. 18190–18199
- [81] HORNBECK, L.J.: *Spatial light modulator and method.* 1987. – US Patent - 4,662,746
- [82] HORNBECK, L.J.: *Multi-level deformable mirror device.* 1992. – US Patent - 5,083,857
- [83] FLORENCE, J.M. ; BOYSEL, R.M.: *Optical correlator using light phase modulation and two reflective spatial light modulators.* 1996. – US Patent - 5,523,881
- [84] GEHNER, A. ; DOLESCHAL, W. ; ELGNER, A. ; KAUERT, R. ; KUNZE, D. ; WILDENHAIN, M.: Active-matrix-addressed micromirror array for wavefront correction in adaptive optics. In: *Proceedings of SPIE* Bd. 4561, 2001, S. 265

- 
- [85] HACKER, M. ; STOBRAWA, G. ; SAUERBREY, R. ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M. ; WILDENHAIN, M. ; GEHNER, A.: Micromirror SLM for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 76 (2003), Nr. 6, S. 711–714
- [86] DRESDEN, IPMS: MEMS PHASE FORMER KIT. – Forschungsbericht
- [87] TSAI, J.: The Evolution of MEMS Displays. In: *Industrial Electronics, IEEE Transactions on* 56 (2009), Nr. 4, S. 1057–1065
- [88] WEBER, Stefan M. ; EXTERMANN, Jérôme ; BONACINA, Luigi ; NOELL, Wilfried ; KISELEV, Denis ; WALDIS, Severin ; ROOIJ, Nico F. ; WOLF, Jean-Pierre: Ultraviolet and near-infrared femtosecond temporal pulse shaping with a new high-aspect-ratio one-dimensional micromirror array. In: *Opt. Lett.* 35 (2010), Nr. 18, S. 3102–3104
- [89] SUDA, Akira ; OISHI, Yu ; NAGASAKA, Keigo ; WANG, Pengqian ; MIDORIKAWA, Katsumi: A spatial light modulator based on fused-silica plates for adaptive feedback control of intense femtosecond laser pulses. In: *Opt. Express* 9 (2001), Nr. 1, S. 2–6
- [90] PANDIRI, Kanaka R. ; SUZUKI, Takayuki ; SUDA, Akira ; MIDORIKAWA, Katsumi ; KATSURAGAWA, Masayuki: Line-by-line control of 10-THz-frequency-spacing Raman sidebands. In: *Opt. Express* 18 (2010), Nr. 2, S. 732–739
- [91] VAUGHAN, Joshua C. ; HORNING, Thomas ; FEURER, T. ; NELSON, Keith A.: Diffraction-based femtosecond pulse shaping with a two-dimensional spatial light modulator. In: *Opt. Lett.* 30 (2005), Nr. 3, S. 323–325
- [92] RONDI, A. ; EXTERMANN, J. ; BONACINA, L. ; WEBER, S. ; WOLF, J.-P.: Characterization of a MEMS-based pulse-shaping device in the deep ultraviolet. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 96 (2009), Nr. 4, S. 757–761
- [93] GU, Xun ; AKTURK, Selcuk ; SHREENATH, Aparna ; CAO, Qiang ; TREBINO, Rick: The Measurement of Ultrashort Light Pulses - Simple Devices, Complex Pulses. In: *Optical Review* 11 (2004), Nr. 3, S. 141–152
- [94] STIBENZ, G. ; ROPERS, C. ; LIENAU, C. ; WARMUTH, C. ; WYATT, AS ; WALMSLEY, IA ; STEINMEYER, G.: Advanced methods for the characterization of few-cycle light pulses: a comparison. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 83 (2006), Nr. 4, S. 511–519
- [95] WALMSLEY, I.A. ; DORRER, C.: Characterization of ultrashort electromagnetic pulses. In: *Advances in Optics and Photonics* 1 (2009), Nr. 2, S. 308–437
- [96] BOWLAN, P. ; GABOLDE, P. ; SHREENATH, A. ; MCGRESHAM, K. ; TREBINO, R. ; AKTURK, S.: Crossed-beam spectral interferometry: a simple, high-spectral-resolution method for completely characterizing complex ultrashort pulses in real time. In: *Optics Express* 14 (2006), Nr. 24, S. 11892–11900
-

- [97] TREBINO, Rick: *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Springer Netherlands, 2002
- [98] IACONIS, C. ; WALMSLEY, I.A.: Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. In: *Opt. Lett.* 23 (1998), Nr. 10, S. 792–794
- [99] VENTALON, C. ; FRASER, J.M. ; JOFFRE, M.: Time-domain interferometry for direct electric field reconstruction of mid-infrared femtosecond pulses. In: *Optics letters* 28 (2003), Nr. 19, S. 1826–1828
- [100] MONMAYRANT, A. ; JOFFRE, M. ; OKSENHENDLER, T. ; HERZOG, R. ; KAPLAN, D. ; TOURNOIS, P.: Time-domain interferometry for direct electric-field reconstruction by use of an acousto-optic programmable filter and a two-photon detector. In: *Optics letters* 28 (2003), Nr. 4, S. 278–280
- [101] LONDERO, Pablo ; ANDERSON, Matthew E. ; RADZEWICZ, Czeslaw ; IACONIS, Chris ; WALMSLEY, Ian A.: Measuring ultrafast pulses in the near-ultraviolet using spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction. In: *Journal of Modern Optics* 50 (2003), Nr. 2, S. 179–184
- [102] BAUM, Peter ; LOCHBRUNNER, Stefan ; RIEDLE, Eberhard: Zero-additional-phase SPIDER: full characterization of visible and sub-20-fs ultraviolet pulses. In: *Opt. Lett.* 29 (2004), Nr. 2, S. 210–212
- [103] NUERNBERGER, P. ; VOGT, G. ; SELLE, R. ; FECHNER, S. ; BRIXNER, T. ; GERBER, G.: Generation of shaped ultraviolet pulses at the third harmonic of titanium-sapphire femtosecond laser radiation. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 88 (2007-09-01), Nr. 4, S. 519–526
- [104] KANE, Daniel J. ; TAYLOR, A. J. ; TREBINO, Rick ; DELONG, K. W.: Single-shot measurement of the intensity and phase of a femtosecond UV laser pulse with frequency-resolved optical gating. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), Nr. 14, S. 1061–1063
- [105] TAKAGI, Y. ; KOBAYASHI, T. ; YOSHIHARA, K. ; IMAMURA, S.: Multiple-and single-shot autocorrelator based on two-photon conductivity in semiconductors. In: *Optics letters* 17 (1992), Nr. 9, S. 658–660
- [106] FEURER, T. ; GLASS, A. ; SAUERBREY, R.: Two-photon photoconductivity in SiC photodiodes and its application to autocorrelation measurements of femtosecond optical pulses. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 65 (1997), Nr. 2, S. 295–297
- [107] RANKA, J.K. ; GAETA, A.L. ; BALTUSKA, A. ; PSHENICHNIKOV, M.S. ; WIERSMA, D.A.: Autocorrelation measurement of 6-fs pulses based on the two-photon-induced photocurrent in a GaAsP photodiode. In: *Optics letters* 22 (1997), Nr. 17, S. 1344–1346

- [108] STRELTSOV, Alexander M. ; MOLL, K. D. ; GAETA, Alexander L. ; KUNG, P. ; WALKER, D. ; RAZEGHI, M.: Pulse autocorrelation measurements based on two- and three-photon conductivity in a GaN photodiode. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), Nr. 24, S. 3778–3780
- [109] ROTH, J.M. ; MURPHY, TE ; XU, C.: Ultrasensitive and high-dynamic-range two-photon absorption in a GaAs photomultiplier tube. In: *Optics letters* 27 (2002), Nr. 23, S. 2076–2078
- [110] TAKAGI, Yoshihiro: Simple autocorrelator for ultraviolet pulse-width measurements based on the nonlinear photoelectric effect. In: *Appl. Opt.* 33 (1994), Nr. 27, S. 6328–6332
- [111] IHARA, K. ; ZAITSU, S. ; IMASAKA, T.: Autocorrelator consisting of a solar-blind photomultiplier for use in the near-ultraviolet region. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (2005), S. 026109
- [112] HATTORI, T. ; KAWASHIMA, Y. ; DAIKOKU, M. ; INOUE, H. ; NAKATSUKA, H.: Femtosecond two-photon response dynamics of photomultiplier tubes. In: *Jpn. J. Appl. Phys* 39 (2000), S. 4793–4798
- [113] STOCK, Uwe K.: *Ultraschnelle intramolekulare Ladungstransferprozesse: Echtzeitbeobachtung der Kerne und Elektronen*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Diss., 2004
- [114] CHARMAN, W N.: Properties of photomultipliers with caesium telluride photocathodes. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 2 (1969), Nr. 2, S. 157–161
- [115] TREMSIN, A.S. ; SIEGMUND, O.H.W.: The quantum efficiency and stability of UV and soft x-ray photocathodes. In: *Proc. SPIE* Bd. 5920, 2005, S. 111–123
- [116] MASHIKO, H. ; SUDA, A. ; MIDORIKAWA, K.: All-reflective interferometric autocorrelator for the measurement of ultra-short optical pulses. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 76 (2003), Nr. 5, S. 525–530
- [117] KOZMA, IZ ; BAUM, P. ; SCHMIDHAMMER, U. ; LOCHBRUNNER, S. ; RIEDLE, E.: Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10 femtosecond pulses. In: *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), S. 2323
- [118] POWER, E. ; PENTLAND, J. ; NEES, J. ; HAURI, C.P. ; MERANO, M. ; LOPEZ-MARTENS, R. ; MOUROU, G.: All-reflective high fringe contrast autocorrelator for measurement of ultrabroadband optical pulses. In: *Optics letters* 31 (2006), Nr. 23, S. 3514–3516
- [119] WEINER, A. M. ; LEAIRD, D. E. ; WIEDERRECHT, Gary P. ; NELSON, Keith A.: Femtosecond Pulse Sequences Used for Optical Manipulation of Molecular Motion. In: *Science* 247 (1990), Nr. 4948, S. 1317–1319

- [120] HAUER, Jurgen ; BUCKUP, Tiago ; MOTZKUS, Marcus: Enhancement of molecular modes by electronically resonant multipulse excitation: Further progress towards mode selective chemistry. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), Nr. 6, S. 061101–3
- [121] CARRUTHERS, G.: Quantum efficiencies of imaging detectors with alkali halide photocathodes. I- Microchannel plates with separate and integral CsI photocathodes. In: *Applied optics* 26 (1987), S. 2925–2930
- [122] LI, J. ; FAN, Z. Y. ; DAHAL, R. ; NAKARMI, M. L. ; LIN, J. Y. ; JIANG, H. X.: 200 nm deep ultraviolet photodetectors based on AlN. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), Nr. 21, S. 213510–3
- [123] DAHAL, R. ; TAHTAMOUNI, T. M. A. ; FAN, Z. Y. ; LIN, J. Y. ; JIANG, H. X.: Hybrid AlN–SiC deep ultraviolet Schottky barrier photodetectors. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), Nr. 26, S. 263505–3
- [124] TANIYASU, Yoshitaka ; KASU, Makoto ; MAKIMOTO, Toshiki: An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. In: *Nature* 441 (2006), Nr. 7091, S. 325–328
- [125] MÖHRING, J. ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M.: Shaper-assisted ultraviolet cross correlator. In: *Optics letters* 35 (2010), Nr. 11, S. 1816–1818
- [126] KACPROWICZ, M. ; WASILEWSKI, W. ; BANASZEK, K.: Complete characterization of weak ultra-short near-UV pulses by spectral interferometry. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 91 (2008), Nr. 2, S. 283–286
- [127] SELLE, Reimer ; NUERNBERGER, Patrick ; LANGHOJER, Florian ; DIMLER, Frank ; FECHNER, Susanne ; GERBER, Gustav ; BRIXNER, Tobiass: Generation of polarization-shaped ultraviolet femtosecond pulses. In: *Opt. Lett.* 33 (2008), Nr. 8, S. 803–805
- [128] VACANO, B. von ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M.: Shaper-assisted collinear SPIDER: fast and simple broadband pulse compression in nonlinear microscopy. In: *JOSA B* 24 (2007), Nr. 5, S. 1091–1100
- [129] GALLER, A. ; FEURER, T.: Pulse shaper assisted short laser pulse characterization. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 90 (2008), Nr. 3, S. 427–430
- [130] TIAN, Peifang ; KEUSTERS, Dorine ; SUZAKI, Yoshifumi ; WARREN, Warren S.: Femtosecond Phase-Coherent Two-Dimensional Spectroscopy. In: *Science* 300 (2003), Nr. 5625, S. 1553–1555
- [131] GRUMSTRUP, E.M. ; SHIM, S.H. ; MONTGOMERY, M.A. ; DAMRAUER, N.H. ; ZANNI, M.T.: Facile collection of two-dimensional electronic spectra using femtosecond pulse-shaping Technology. In: *Opt. Expr.* 31 (2006), S. 2918–2920

- [132] M  
ÖHRING, J. ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M.: Shaper-assisted full-phase characterization of UV pulses without a spectrometer. In: *Optics letters* 35 (2010), Nr. 23, S. 3916–3918
- [133] CHILLA, J.L.A. ; MARTINEZ, O.E.: Analysis of a method of phase measurement of ultrashort pulses in the frequency domain. In: *Quantum Electronics, IEEE Journal of DOI - 10.1109/3.83381* 27 (1991), Nr. 5, S. 1228–1235
- [134] WONG, V. ; WALMSLEY, I.A.: Ultrashort-pulse characterization from dynamic spectrograms by iterative phase retrieval. In: *Journal of the Optical Society of America B* 14 (1997), Nr. 4, S. 944–949
- [135] DILL, B. (Hrsg.) ; HEIKER, F. R. (Hrsg.) ; KIRSCHNING, A. (Hrsg.): *Römpp Online*. Thieme, 2008
- [136] ANET, R.: The photodimers of coumarin and related compounds. In: *Can. J. Chem* 40 (1962), S. 1249
- [137] KIM, HC ; KREILING, S. ; GREINER, A. ; HAMPP, N.: Two-photon-induced cycloreversion reaction of coumarin photodimers. In: *Chemical physics letters* 372 (2003), Nr. 5-6, S. 899–903
- [138] TRÄGER, Jens ; KIM, Hee-Cheol ; HAMPP, Norbert: Ophthalmology: Two-photon treatment. In: *Nat Photon* 1 (2007), Nr. 9, S. 509–511
- [139] MELO, J.S. Seixas d. ; BECKER, R.S. ; MACANITA, A.L.: Photophysical Behavior of Coumarins as a Function of Substitution and Solvent: Experimental Evidence for the Existence of a Lowest Lying 1 (n, pi.\*) State. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 24, S. 6054–6058
- [140] MANTULIN, W.W. ; SONG, P.S.: Excited states of skin-sensitizing coumarins and psoralens. Spectroscopic studies. In: *Journal of the American Chemical Society* 95 (1973), Nr. 16, S. 5122–5129
- [141] HELDT, Janina R. ; HELDT, Józef ; STON, Marek ; DIEHL, Horst A.: Photophysical properties of 4-alkyl- and 7-alkoxycoumarin derivatives. Absorption and emission spectra, fluorescence quantum yield and decay time. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 51 (1995), Nr. 9, S. 1549–1563
- [142] ABU-EITTAH, R.H. ; EL-TAWIL, B.A.H.: The electronic absorption spectra of some coumarins. A molecular orbital treatment. In: *Canadian journal of chemistry* 63 (1985), Nr. 6, S. 1173–1179
- [143] REICHARDT, C.: Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. In: *Chemical Reviews* 94 (1994), Nr. 8, S. 2319–2358
- [144] VALEUR, B.: Molecular fluorescence. (2002)

- [145] WOLFF, T. ; GÖRNER, H.: Photodimerization of coumarin revisited: Effects of solvent polarity on the triplet reactivity and product pattern. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2003), Nr. 2, S. 368–376
- [146] BECKER, R.S. ; CHAKRAVORTI, S. ; GARTNER, C.A. ; GRACA MIGUEL, M. de: Photosensitizers: comprehensive photophysics/photochemistry and theory of coumarins, chromones, their homologues and thione analogues. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993), Nr. 7, S. 1007–1019
- [147] RECHTHALER, K. ; KOHLER, G.: Excited state properties and deactivation pathways of 7-aminocoumarins. In: *Chemical physics* 189 (1994), Nr. 1, S. 99–116
- [148] KOVALENKO, SA ; RUTHMANN, J. ; ERNSTING, NP: Ultrafast Stokes shift and excited-state transient absorption of coumarin 153 in solution. In: *Chemical physics letters* 271 (1997), Nr. 1-3, S. 40–50
- [149] UESUGI, Y. ; MIZUNO, M. ; SHIMOJIMA, A. ; TAKAHASHI, H.: Transient Resonance Raman and ab Initio MO Calculation Studies of the Structures and Vibrational Assignments of the T1 State and the Anion Radical of Coumarin and Its Isotopically Substituted Analogues. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 3, S. 268–274
- [150] CHOU, P.T. ; MARTINEZ, M.L. ; STUDER, S.L.: Studies of T2→S2 intersystem crossing for coumarins. In: *Chemical physics letters* 188 (1992), Nr. 1-2, S. 49–53
- [151] BEECHEM, J.M. ; AMELOOT, M. ; BRAND, L.: Global and target analysis of complex decay phenomena. In: *Instrumentation Science & Technology* 14 (1985), Nr. 3, S. 379–402
- [152] HOFF, W.D. ; VAN STOKKUM, IH ; VAN RAMESDONK, HJ ; VAN BREDERODE, ME ; BROUWER, AM ; FITCH, JC ; MEYER, TE ; VAN GRONDELLE, R. ; HEL-LINGWERF, KJ: Measurement and global analysis of the absorbance changes in the photocycle of the photoactive yellow protein from *Ectothiorhodospira halophila*. In: *Biophysical journal* 67 (1994), Nr. 4, S. 1691–1705
- [153] STOKKUM, I.H.M. van ; LARSEN, D.S. ; GRONDELLE, R. van: Global and target analysis of time-resolved spectra. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* 1657 (2004), Nr. 2-3, S. 82–104
- [154] WOHLLEBEN, W. ; BUCKUP, T. ; HEREK, J.L. ; COGDELL, R.J. ; MOTZKUS, M.: Multichannel carotenoid deactivation in photosynthetic light harvesting as identified by an evolutionary target analysis. In: *Biophysical journal* 85 (2003), Nr. 1, S. 442–450
- [155] MULLEN, K.M. ; VAN STOKKUM, I.H.M.: TIMP: an R package for modeling multi-way spectroscopic measurements. In: *Journal of Statistical Software* 18 (2007), Nr. 3, S. 1–46

- [156] EVANS, JC ; BERNSTEIN, HJ: Intensity in the Raman Effect: IV. Raman Intensity Sum Rules and Frequency Assignments for CH<sub>3</sub> CN, CD<sub>3</sub> CN, CH<sub>3</sub> CCl<sub>3</sub>, AND CD<sub>3</sub> CCl<sub>3</sub>. In: *Canadian Journal of Chemistry* 33 (1955), Nr. 12, S. 1746–1755
- [157] SCHIRMER, J. ; CEDERBAUM, LS ; WALTER, O.: New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems. In: *Physical Review A* 28 (1983), Nr. 3, S. 1237
- [158] EL-SAYED, MA: Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. In: *The Journal of Chemical Physics* 38 (1963), S. 2834
- [159] MIDDLETON, C.T. ; COHEN, B. ; KOHLER, B.: Solvent and solvent isotope effects on the vibrational cooling dynamics of a DNA base derivative. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 42, S. 10460–10467
- [160] BUCKUP, T. ; SAVOLAINEN, J. ; WOHLLEBEN, W. ; HEREK, J.L. ; HASHIMOTO, H. ; CORREIA, R.R.B. ; MOTZKUS, M.: Pump-probe and pump-deplete-probe spectroscopies on carotenoids with N= 9–15 conjugated bonds. In: *The Journal of chemical physics* 125 (2006), S. 194505
- [161] HARE, Patrick M. ; CRESPO-HERNÁNDEZ, Carlos E. ; KOHLER, Bern: Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (2007), Nr. 2, S. 435–440
- [162] ISMAIL, N. ; BLANCAFORT, L. ; OLIVUCCI, M. ; KOHLER, B. ; ROBB, M.A.: Ultrafast decay of electronically excited singlet cytosine via a  $\pi$ ,  $\pi^*$  to no,  $\pi^*$  state switch. In: *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), Nr. 24, S. 6818–6819
- [163] HARE, P.M. ; CRESPO-HERNÁNDEZ, C.E. ; KOHLER, B.: Solvent-dependent photophysics of 1-cyclohexyluracil: Ultrafast branching in the initial bright state leads nonradiatively to the electronic ground state and a long-lived  $1n\pi^*$  state. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Nr. 37, S. 18641–18650
- [164] PECOURT, J.M.L. ; PEON, J. ; KOHLER, B.: Ultrafast internal conversion of electronically excited RNA and DNA nucleosides in water. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 38, S. 9348–9349
- [165] FUSS, W. ; SCHMID, WE ; TRUSHIN, SA: Ultrafast electronic relaxation of s-trans-butadiene. In: *Chemical physics letters* 342 (2001), Nr. 1-2, S. 91–98
- [166] SCHANZ, R. ; KOVALENKO, SA ; KHARLANOV, V. ; ERNSTING, NP: Broad-band fluorescence upconversion for femtosecond spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 566

- [167] CANNIZZO, A. ; BRÄM, O. ; ZGRABLIC, G. ; TORTSCHANOFF, A. ; OSKOU EI, A.A. ; MOURIK, F. van ; CHERGUI, M.: Femtosecond fluorescence upconversion setup with broadband detection in the ultraviolet. In: *Optics letters* 32 (2007), Nr. 24, S. 3555–3557
- [168] KARUNAKARAN, V. ; KLEINERMANN S, K. ; IMPROTA, R. ; KOVALENKO, SA: Photoinduced Dynamics of Guanosine Monophosphate in Water from Broad-Band Transient Absorption Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), Nr. 16, S. 5839–5850
- [169] GLASS, A. ; ROZGONYI, T. ; FEURER, T. ; SAUERBREY, R. ; SZABO, G.: Control of the photodissociation of CsCl. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 71 (2000), Nr. 3, S. 267–276
- [170] ROTH, M. ; GUYON, L. ; ROSLUND, J. ; BOUTOU, V. ; COURVOISIER, F. ; WOLF, J.P. ; RABITZ, H.: Quantum control of tightly competitive product channels. In: *Physical review letters* 102 (2009), Nr. 25, S. 253001
- [171] GREENFIELD, M. ; MCGRANE, S. D. ; MOORE, D. S.: Control of cis-Stilbene Photochemistry Using Shaped Ultraviolet Pulses. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), Nr. 11, S. 2333–2339
- [172] BRUMER, P. ; SHAPIRO, M.: Control of unimolecular reactions using coherent light. In: *Chemical physics letters* 126 (1986), Nr. 6, S. 541–546
- [173] BRIF, Constantin ; CHAKRABARTI, Raj ; RABITZ, Herschel: Control of quantum phenomena: past, present and future. In: *New Journal of Physics* 12 (2010), Nr. 7, S. 075008
- [174] JUDSON, R.S. ; RABITZ, H.: Teaching lasers to control molecules. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), Nr. 10, S. 1500–1503
- [175] ASSION, A. ; BAUMERT, T. ; BERGT, M. ; BRIXNER, T. ; KIEFER, B. ; SEYFRIED, V. ; STREHLE, M. ; GERBER, G.: Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. In: *Science* 282 (1998), Nr. 5390, S. 919
- [176] HEREK, J.L. ; WOHLLEBEN, W. ; COGDELL, R.J. ; ZEIDLER, D. ; MOTZKUS, M.: Quantum control of energy flow in light harvesting. In: *Nature* 417 (2002), Nr. 6888, S. 533–535
- [177] ZEIDLER, D. ; FREY, S. ; KOMPA, K.L. ; MOTZKUS, M.: Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. In: *Physical Review A* 64 (2001), Nr. 2, S. 023420
- [178] HORNING, T. ; MEIER, R. ; MOTZKUS, M.: Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain. In: *Chemical Physics Letters* 326 (2000), Nr. 5-6, S. 445–453

- [179] YELIN, D. ; MESHULACH, D. ; SILBERBERG, Y.: Adaptive femtosecond pulse compression. In: *Optics letters* 22 (1997), Nr. 23, S. 1793–1795
- [180] BAUMERT, T. ; BRIXNER, T. ; SEYFRIED, V. ; STREHLE, M. ; GERBER, G.: Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 65 (1997), Nr. 6, S. 779–782
- [181] ZEIDLER, D. ; HORNUNG, T. ; PROCH, D. ; MOTZKUS, M.: Adaptive compression of tunable pulses from a non-collinear-type OPA to below 16 fs by feedback-controlled pulse shaping. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 70 (2000), Nr. 7, S. 125–131
- [182] ZHANG, H. ; MEULEN, P. Van d. ; GLASBEEK, M.: Ultrafast single and double proton transfer in photo-excited [2, 2'-bipyridyl]-3, 3'-diol. In: *Chemical physics letters* 253 (1996), Nr. 1-2, S. 97–102
- [183] STOCK, K. ; SCHRIEVER, C. ; LOCHBRUNNER, S. ; RIEDLE, E.: Reaction path dependent coherent wavepacket dynamics in excited state intramolecular double proton transfer. In: *Chemical Physics* 349 (2008), Nr. 1-3, S. 197–203
- [184] PLASSER, F. ; BARBATTI, M. ; AQUINO, A.J.A. ; LISCHKA, H.: Excited-State Diproton Transfer in [2, 2-Bipyridyl]-3, 3'-diol: the Mechanism Is Sequential, Not Concerted. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), Nr. 30, S. 8490–8499
- [185] MÖHRING, J. ; BUCKUP, T. ; MOTZKUS, M.: A quantum control spectroscopy approach by direct UV femtosecond pulse shaping. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics (Submitted)* - (2011), S. –
- [186] BULSKA, H.: Intramolecular cooperative double proton transfer in [2, 2'-bipyridyl]-3, 3'-diol. In: *Chemical Physics Letters* 98 (1983), Nr. 4, S. 398–402
- [187] CHELKOWSKI, S. ; BANDRAUK, A.D. ; CORKUM, P.B.: Efficient molecular dissociation by a chirped ultrashort infrared laser pulse. In: *Physical review letters* 65 (1990), Nr. 19, S. 2355–2358
- [188] HORNUNG, T. ; MEIER, R. ; VIVIE-RIEDLE, R. de ; MOTZKUS, M.: Coherent control of the molecular four-wave-mixing response by phase and amplitude shaped pulses. In: *Chemical Physics* 267 (2001), Nr. 1-3, S. 261–276
- [189] WAND, A. ; KALLUSH, S. ; SHOSHANIM, O. ; BISMUTH, O. ; KOSLOFF, R. ; RUHMAN, S.: Chirp effects on impulsive vibrational spectroscopy: a multimode perspective. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), Nr. 9, S. 2149–2163
- [190] SARKISOV, O.M. ; PETRUKHIN, AN ; GOSTEV, FE ; TITOV, AA: Control of elementary chemical reactions by femtosecond light pulses. In: *Quantum Electronics* 31 (2001), S. 483

- 
- [191] LIPKOWSKI, J. ; GRABOWSKA, A. ; WALUK, J. ; CALESTANI, G. ; HESS, BA: Ground state structures of molecules “prepared” for phototautomerization: 2, 2-bipyridyl-3, 3-diol and 2, 2-bipyridyl-3-ol. In: *Journal of Chemical Crystallography* 22 (1992), Nr. 5, S. 563–572
- [192] BOROWICZ, P. ; FAURSKOV-NIELSEN, O. ; CHRISTENSEN, DH ; ADAMOWICZ, L. ; LE, A. ; WALUK, J.: Vibrational spectroscopy of hydroxy-heterobiaryls:: I. Low frequency modes. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54 (1998), Nr. 10, S. 1291–1305
- [193] ULRICH, G. ; NASTASI, F. ; RETAILLEAU, P. ; PUNTORIERO, F. ; ZIESSEL, R. ; CAMPAGNA, S.: Luminescent Excited-State Intramolecular Proton-Transfer (ESIPT) Dyes Based on 4-Alkyne-Functionalized [2, 2-Bipyridine]-3, 3-diol Dyes. In: *Chemistry–A European Journal* 14 (2008), Nr. 14, S. 4381–4392
- [194] YUDILEVICH, Eitan ; LEVI, Aharon ; HABETLER, G. J. ; STARK, Henry: Restoration of signals from their signed Fourier-transform magnitude by the method of generalized projections. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 4 (1987), Nr. 1, S. 236–246
- [195] DELONG, K.W. ; FITTINGHOFF, D.N. ; TREBINO, R. ; KOHLER, B. ; WILSON, K.: Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections. In: *Optics letters* 19 (1994), Nr. 24, S. 2152–2154
- [196] KANE, D.J.: Principal components generalized projections: a review [Invited]. In: *JOSA B* 25 (2008), Nr. 6, S. A120–A132
- [197] KANE, Daniel J. ; RODRIGUEZ, G. ; TAYLOR, A. J. ; CLEMENT, Tracy S.: Simultaneous measurement of two ultrashort laser pulses from a single spectrogram in a single shot. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997), Nr. 4, S. 935–943
- [198] REID, D.T.: Algorithm for complete and rapid retrieval of ultrashort pulse amplitude and phase from a sonogram. In: *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 35 (1999), Nr. 11, S. 1584 –1589
- [199] CORMACK, IG ; SIBBETT, W. ; ORTEGA-MARTINEZ, R. ; REID, DT: Ultrashort pulse characterization using a scanning Fabry-Perot etalon enabling rapid acquisition and retrieval of a sonogram at rates up to 1.52 Hz. In: *Review of Scientific Instruments* 72 (2001), S. 4071
- [200] BRODEUR, A. ; CHIN, SL: Band-gap dependence of the ultrafast white-light continuum. In: *Physical review letters* 80 (1998), Nr. 20, S. 4406–4409
- [201] ISTRATOV, A.A. ; VYVENKO, O.F.: Exponential analysis in physical phenomena. In: *Review of Scientific Instruments* 70 (1999), S. 1233
- [202] KOVALENKO, SA ; DOBRYAKOV, AL ; RUTHMANN, J. ; ERNSTING, NP: Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. In: *Physical Review A* 59 (1999), Nr. 3, S. 2369
-

- [203] MEGERLE, U. ; PUGLIESI, I. ; SCHRIEVER, C. ; SAILER, CF ; RIEDLE, E.: Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 96 (2009), Nr. 2, S. 215–231
- [204] SCHRIEVER, C. ; LOCHBRUNNER, S. ; RIEDLE, E. ; NESBITT, DJ: Ultrasensitive ultraviolet-visible 20 fs absorption spectroscopy of low vapor pressure molecules in the gas phase. In: *Review of Scientific Instruments* 79 (2008), S. 013107
- [205] FRANCO, MA ; LANGE, HR ; RIPOCHE, J.F. ; PRADE, BS ; MYSYROWICZ, A.: Characterization of ultra-short pulses by cross-phase modulation. In: *Optics communications* 140 (1997), Nr. 4-6, S. 331–340
- [206] LANGE, H.R. ; FRANCE, MA ; RIPOCHE, J.F. ; PRADE, B.S. ; ROUSSEAU, P. ; MYSYROWICZ, A.: Reconstruction of the time profile of femtosecond laser pulses through cross-phase modulation. In: *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* 4 (1998), Nr. 2, S. 295–300
- [207] SHIRAKAWA, A. ; SAKANE, I. ; TAKASAKA, M. ; KOBAYASHI, T.: Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification. In: *Applied physics letters* 74 (1999), S. 2268
- [208] FORK, R.L. ; CRUZ, CH ; BECKER, PC ; SHANK, C.V.: Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation. In: *Optics Letters* 12 (1987), Nr. 7, S. 483–485
- [209] DUDLEY, J.M. ; GENTY, G. ; COEN, S.: Supercontinuum generation in photonic crystal fiber. In: *Reviews of modern physics* 78 (2006), Nr. 4, S. 1135
- [210] DUDLEY, J. ; COEN, S.: Fundamental limits to few-cycle pulse generation from compression of supercontinuum spectra generated in photonic crystal fiber. In: *Optics Express* 12 (2004), Nr. 11, S. 2423–2428
- [211] MÖHRING, J. ; BUCKUP, T. ; VON VACANO, B. ; MOTZKUS, M.: Parametrically amplified ultrashort pulses from a shaped photonic crystal fiber supercontinuum. In: *Optics letters* 33 (2008), Nr. 2, S. 186–188
- [212] ALFANO, R.R.: *The supercontinuum laser source: fundamentals with updated references*. Springer Verlag, 2006
- [213] BELLINI, Marco ; HÄNSCH, Theodor W.: Phase-locked white-light continuum pulses: toward a universal optical frequency-comb synthesizer. In: *Opt. Lett.* 25 (2000), Nr. 14, S. 1049–1051
- [214] BAUM, P. ; LOCHBRUNNER, S. ; PIEL, J. ; RIEDLE, E.: Phase-coherent generation of tunable visible femtosecond pulses. In: *Optics letters* 28 (2003), Nr. 3, S. 185–187

- [215] MULLEN, K.M. ; VENGRIS, M. ; STOKKUM, I.H.M. van: Algorithms for separable nonlinear least squares with application to modelling time-resolved spectra. In: *Journal of Global Optimization* 38 (2007), Nr. 2, S. 201–213
- [216] MULLEN, K.M. ; STOKKUM, I.H.M.: The variable projection algorithm in time-resolved spectroscopy, microscopy and mass spectrometry applications. In: *Numerical Algorithms* 51 (2009), Nr. 3, S. 319–340
- [217] GOLUB, G.H. ; PEREYRA, V.: The differentiation of pseudo-inverses and nonlinear least squares problems whose variables separate. In: *SIAM Journal on Numerical Analysis* 10 (1973), Nr. 2, S. 413–432
- [218] BRACKMANN, U.: *Lambdachrome laser dyes*. 1986
- [219] WIEDER, I.: Quenching of laser dye fluorescence by absorption from an excited singlet state. In: *Applied Physics Letters* 21 (1972), Nr. 7, S. 318–320



---

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, deren Unterstützung und Gemeinschaft entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

*Prof. Marcus Motzkus* danke ich besonders für die Möglichkeit, auf einer interessanten und vielfältigen Fragestellung zu promovieren, die stets spannend und herausfordernd war.

*Prof. Norbert Hampp* möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

*Dr. Tiago Buckup* gilt mein Dank für viele hilfreiche Diskussionen und Vorschläge zu Experimenten und Artikeln.

*Marie Marek* möchte ich zunächst für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken. Auch sonst gilt ihr an dieser Stelle mein besonderer Dank. Das gemeinschaftliche Meistern vielerlei Herausforderungen in den letzten Jahren hat mir immer große Freude bereitet.

*Dr. Bernhard von Vacano* danke ich für seine Unterstützung, für viele aufschlussreiche und unterhaltsame Diskussionen zu möglichen Experimenten oder allgemeinen Fragestellungen, gerade zu Beginn dieser Arbeit.

*Christoph Pohling* danke ich für unterhaltsame Botanik-Runden bei kulinarischen Highlights aus der Region.

*Jean Rehbinder* möchte ich für viele spannende Gespräche über ernst gemeinte und auch weniger ernsthafte Experimente und die Versorgung mit Neuigkeiten aus dem Netz danken.

*Alexander Wipfler* möchte ich insbesondere für richtige Kommentare zur richtigen Zeit danken und für Tipps zum Heidelberger Kulturprogramm, auch wenn der Weg dorthin manchmal indirekt verläuft.

*Stefan Lehmann* danke ich für die Unterstützung beim Aufbau der ersten UV-Experimente.

*Caroline Krauter* danke ich für die Erstellung der quantenchemischen Rechnungen und für aufschlussreiche Diskussionen zur Cumarin-Dynamik.

Auch möchte ich *Philip Kraack* und *Dzmitry Starukhin* für spannende wissenschaftliche Diskussionen danken.

*Prof. Hans-Robert Volpp* gilt mein Dank dafür, dass er immer wieder den Blick auf grundlegende Fragestellungen lenkt.

Den ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern *Guilherme Webber*, *Dr. Jürgen Hauer*, *Christina Müller*, *Anke Horneber* und *Volker Settels* danke ich für eine angenehme Atmosphäre in der Gruppe und stets unterhaltsame Gespräche beim Mittagessen.

*Marco Hill* gilt mein Dank für seine Hilfe bei vielen spannenden Projekten und Konstruktionen, die ich in der Marburger Zeit mit seiner Hilfe umsetzen konnte. Auch möchte ich mich an dieser Stelle für die Unterstützung der *Elektronik-* und *Feinmechanik-Werkstätten* in Marburg bedanken. Weiterhin danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Sekretariate aus Marburg und Heidelberg für ihre unschätzbare administrative Hilfe.

Meinen *Eltern* danke ich für ihre fortwährende Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion.

Meinen Freunden möchte ich dafür danken einem gestressten Doktoranden an Wochenenden immer wieder schöne und unterhaltsame Perspektiven fernab von Laboren und Büros eröffnet zu haben.

Ganz besonders danken möchte ich schließlich meiner Freundin *Claudia* für die Geduld, mit der sie meine Abwesenheit gerade während der Schlussphase dieser Dissertation ertragen hat, und für ihre Unterstützung.