

5

FEMTOSEKUNDEN- SPEKTROSKOPIE

von

Prof. Dr. Thomas Baumert

Institut für Physik, Arbeitsgruppe
Femtosekundenspektroskopie und "Center for
Interdisciplinary Nanostructure Science and
Technology (CINsaT)" der

Universität Kassel;
Heinrich-Plett-Str. 40; D-34132 Kassel

baumert@physik.uni-kassel.de

Inhaltsverzeichnis

- 5.1 Einführung
- 5.2 Quantenkontrolle atomarer und molekularer Systeme
- 5.3 Wechselwirkung intensiver ultrakurzer Laserpulse mit transparenten Medien
- 5.4 Literaturverzeichnis
- 5.5 Verfasserportrait

5.1. Einführung

Die Forschungsschwerpunkte der Arbeitsgruppe „Femtosekundenspektroskopie“ haben ein gemeinsames Leitmotiv: Die Verwendung ultrakurzer Lichtimpulse im Bereich von Femtosekunden (eine Femtosekunde entspricht einer milliardstel Sekunde) zum Studium zeitlicher Abläufe im Mikrokosmos. In den Bildern 5.1 und 5.2 werden die Verhältnisse veranschaulicht. Die Femtosekunden-Lichtimpulse werden von geeigneten Laserquellen erzeugt und als Stroboskop eingesetzt, um die primäre Dynamik von Elektronen, Molekülen, chemischen Reaktionen und Festkörpern nach Lichtanregung in Zeitlupe verfolgen zu können. Echtzeitbeobachtungen in diesem extremen Zeitbereich können nur mit optischen Methoden durchgeführt werden. Diese ultrakurzen und dabei hochintensiven Laserpulse werden aber auch verwendet, um neue physikalische und chemische Prozesse auszulösen. Eine besondere Bedeutung wird dabei dem Einsatz von Pulsformungsverfahren zusammen mit lernenden Algorithmen und experimenteller Rückkopplung zugemessen [5.1 - 5.3]. Dieser adaptive Zugang erlaubt die Optimierung komplexer Licht-Materie Wechselwirkungen in vielen Anwendungsbereichen. Unsere Forschungsprojekte sind sowohl grundlagenorientiert als auch von außerordentlicher Anwendungsrelevanz und überschreiten die traditionellen Grenzen zwischen Physik, Biologie, Chemie und den Technikwissenschaften.

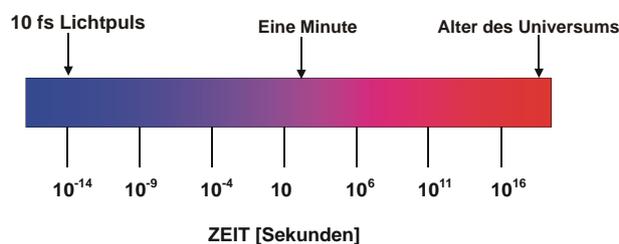


Bild 5.1: Ein Laserpuls von 10 Femtosekunden-Dauer verhält sich zu einer Minute etwa so wie eine Minute zum Alter des Universums.

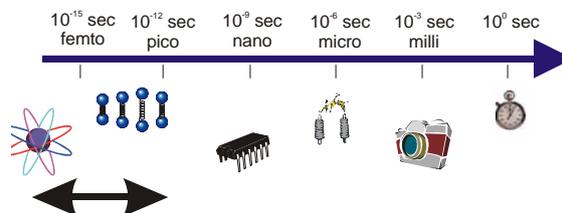


Bild 5.2: Phänomene im Zeitbereich unter einer Sekunde. Der Zeitbereich der Ultrakurzzeitphysik ist durch den Doppelpfeil gekennzeichnet. Primäre lichtinduzierte Prozesse im Nanokosmos sind ultraschnell. Mit Femtosekundenlasern können diese Vorgänge in Echtzeit beobachtet und beeinflusst werden.

Die laufenden Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe lassen sich zwei übergeordneten Themenfeldern zuordnen – der Quantenkontrolle atomarer und molekularer Systeme und der Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit transparenten Materialien.

5.2. Quantenkontrolle atomarer und molekularer Systeme

Die aktive Manipulation atomarer und molekularer Systeme auf dem Quantenniveau ist sowohl von fundamentalem Interesse, als auch für Bereiche der nichtlinearen Optik, dem entstehenden Gebiet der Quanteninformation und dem Gebiet der Steuerung chemischer Reaktionen relevant. Der Schlüssel zur mikroskopischen Steuerung von Quantensystemen ist die Kontrolle der konstruktiven und destruktiven Interferenz von Materiewellen durch maßgeschneiderte Laserpulse. Zur kurzen Veranschaulichung wird das Gebiet der Steuerung chemischer Reaktionen herausgegriffen [5.4, 5.5].

Chemische Reaktionen aktiv zu steuern, d. h. ausgewählte chemische Bindungen in einem Molekül zu brechen oder zu erzeugen ist schon seit langem ein Traum in der physikalischen Chemie. Die konventionelle Chemie basiert auf makroskopischen Steuerparametern wie zum Beispiel Druck und Temperatur und erlaubt damit im Allgemeinen nur eine indirekte Einflussnahme auf den Reaktionsprozess. Ein direkter Eingriff in die molekulare Dynamik könnte daher völlig neue Wege eröffnen und eventuell die effiziente und gezielte Synthese auch komplexer chemischer Substanzen bei gleichzeitiger Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte ermöglichen. Die Anwendung von Licht weist in diesem Zusammenhang interessante Perspektiven auf. Durch entsprechende Photoanregung sollte es möglich sein, Potentialbarrieren zu überwinden oder zu umgehen. Die Erfolge der traditionellen Photochemie sind jedoch durch die Komplexität der molekularen Potentialflächen begrenzt. Selbst wenn ein schmalbandiger Laser exakt auf die Resonanzfrequenz der zu spaltenden Bindung eingestellt wird, verhindert im Allgemeinen die Kopplung der verschiedenen Schwingungsformen des angeregten Moleküls das Aufbrechen dieser Bindung und führt stattdessen zu einer raschen Energieumverteilung, letztendlich also nur zu einem teuren „Aufheizen“ des Moleküls. Eine Möglichkeit die Zeitskala für diese Energieumverteilung zu schlagen, beruht in der Verwendung von Femtosekundenlasertechniken. Theoretisch wurde schon 1986 von den israelisch-amerikanischen Wissenschaftlern Tannor, Kosloff und Rice vorgeschlagen, einen ersten ultrakurzen Laserpuls zu verwenden, der die Bindung eines Moleküls lockern sollte, um kurze Zeit später dann mit einem zweiten Laserpuls auf das noch instabile Molekül zu treffen und die Fragmente auseinander zu treiben [5.6]. Anfang der neunziger Jahre veröffentlichten wir in der Arbeitsgruppe Gustav Gerber das erste Experiment zur kontrollierten Spaltung von Natriummolekülen, das diese Idee verwirklichte [5.7]. Der Erfolg dieses Experimentes beruhte auf der „Berechenbarkeit“ dieses kleinen Moleküls. Für größere, chemisch relevante und damit sehr komplexe Moleküle sind entsprechende Rechnungen aber gar nicht mehr durchführbar. Den Ausweg aus diesem Dilemma beschrieb der amerikanische Theoretiker Herschel Rabitz 1992 unter dem Motto „Teaching lasers to control molecules.,“ [5.8] das Folgendes besagt: Wenn die Theorie das gesuchte Laserfeld nicht mehr berechnen kann, muss der Laserpuls eben selbst die geeignete Form „erlernen“, die das Molekül in der gewünschten Weise spaltet. Zu diesem Zweck wird ein beliebig geformter ultrakurzer Laserpuls auf die Ausgangssubstanz gerichtet und das Signal des Detektors, das die Menge des gesuchten Reaktionsproduktes anzeigt, von einem lernfähigen Algorithmus verarbeitet. Dieses Optimierungsprogramm formt nun nach Maßgabe des rückgekoppelten Signals die Laserpulse schrittweise um, bis der Detektor eine maximale Ausbeute anzeigt. Anfang 1997 haben wir in der Arbeitsgruppe Gustav Gerber diese Ideen experimentell umgesetzt [5.1] und 1998 ein Experiment zur gezielten Spaltung komplexer organometallischer Moleküle in der Gasphase veröffentlicht [5.9]. Die Ergebnisse des Experimentes sind in Bild 5.3 zusammengefasst.

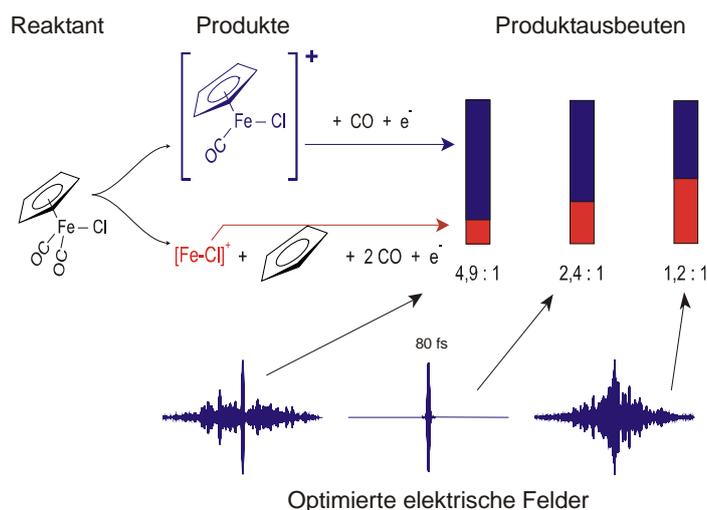


Bild 5.3: Adaptive Quantenkontrolle des $[\text{CpFe(CO)Cl}]^+ / [\text{FeCl}]^+$ Produktverhältnisses. Im oberen Teil sind die relativen Produktausbeuten der in Betracht gezogenen Produktkanäle dargestellt. Im unteren Teil ist der Zeitverlauf der elektrischen Felder der Laserpulse dargestellt. Links ist das optimierte Feld für die Maximierung des Produktverhältnisses dargestellt, rechts das Feld für die Minimierung. Das Feld eines bandbreitebegrenzten 80 fs Laserpulses – das zu einem intermediären Produktverhältnis führt – ist zum Vergleich dargestellt.

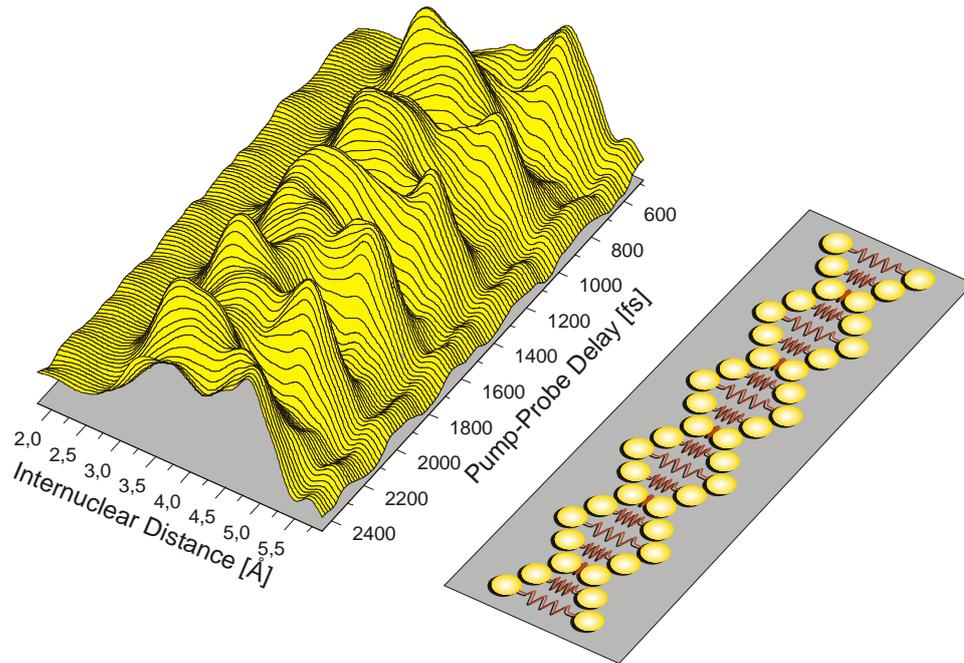


Bild 5.4: „Filmen“ der Schwingungsdynamik am Natrium-Dimer mittels der Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie

Parallel zu diesen Techniken haben wir geeignete Nachweisverfahren entwickelt [5.10 - 5.17], wobei sich die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie als besonders geeignet erwies [5.15]. Mit dieser Technik waren wir zum Beispiel in der Lage, die Dynamik eines quantenmechanischen Materiewellenpakets direkt in eine physikalisch messbare Größe abzubilden (siehe Bild 5.4) [5.15], [5.16], [5.18]. Darüber hinaus haben wir die Übertragung der Kohärenz komplex geformter ultrakurzer Laserpulse auf freie Elektronenwellenpakete erst kürzlich in Kassel demonstriert [5.19]. In Bild 5.5 ist das Experiment zusammengefasst. Dieses Experiment liefert die physikalische Basis für die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im XUV bis hin in den Röntgenbereich durch die Steuerung der zugrunde liegenden Elektronendynamik über adaptive Laserverfahren.

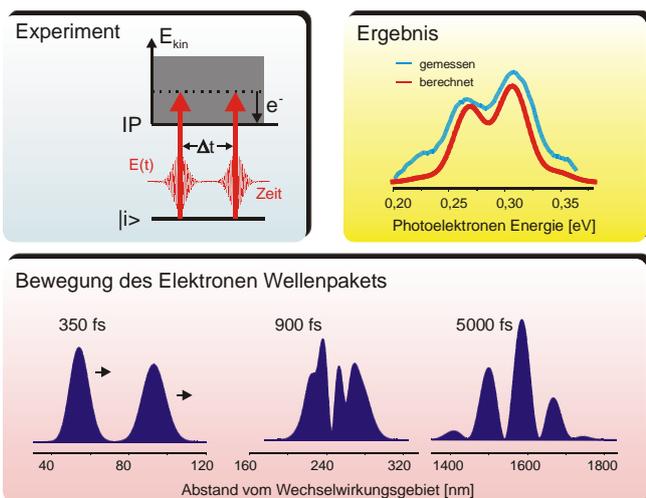


Bild 5.5: Oben links: Erzeugung eines freien Elektronenwellenpaketes mit Doppelstruktur durch Ionisation eines Atoms mit einer Doppelpulssequenz ultrakurzer Laserpulse von 30 fs Dauer. unten: Bewegung des Wellenpaketes auf den Detektor zu. Durch Dispersion verbreitern sich die Strukturen und interferieren schließlich miteinander. Die zeitliche Interferenzstruktur wird mittels eines Flugzeitdetektors nachgewiesen. Oben rechts: Gemessene Interferenzstruktur im Vergleich zu der theoretisch erwarteten.

Während die generellen Prinzipien der Quantenkontrolle in schwachen Laserfeldern inzwischen gut verstanden sind, sind völlig neuartige Steuerungsprinzipien in starken Laserfeldern zu erwarten, worauf erste Experimente unserer Arbeitsgruppe hinweisen [5.20].

5.3. Wechselwirkung intensiver ultrakurzer Laserpulse mit transparenten Medien

Wenn ein intensiver ultrakurzer Laserpuls auf ein transparentes Material fokussiert wird, kommt es nur in einem kleinen Bereich des Fokaltvolumens zur nichtlinearen Absorption der Photonen. Die Absorption führt zur Bildung eines heißen Mikroplasmas, das sich in die Umgebung ausbreitet. Die dabei entstehende Mikroexplosion erzeugt deterministische Strukturen weit unterhalb der Beugungsbegrenzung des verwendeten Laserlichtes bei vernachlässigbarer Erwärmung des Materials. Die Anwendungsgebiete dieser Technik reichen von der hochpräzisen Nanostrukturierung transparenter Medien bis hin zur minimalinvasiven Laserchirurgie [5.21].

Wir studieren die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen und erschließen mögliche neue Anwendungsfelder. Derzeit verfolgen wir zwei Ziele:

Durch den Einsatz adaptiver Pulsformungstechniken [5.1, 5.22] wollen wir den Energieeintrag während der komplexen Plasmadynamik optimieren, um einerseits den Materialabtrag effizienter zu gestalten und andererseits aber auch um zu Nanostrukturen zu kommen. Um die Energieumverteilungsprozesse von der Geburt des Plasmas über transiente Phasenübergänge auf dem Weg zum Materialabtrag hin für verschiedene Laserintensitäten studieren zu können, haben wir begonnen, spektral aufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie an den Mikroplasmen mit Femtosekunden-Zeitauflösung und hoher räumlicher Auflösung zu betreiben.

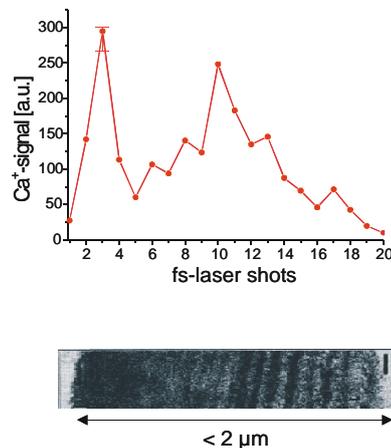


Bild 5.6: Oben: Eindimensionales Profil der dreidimensionalen Kalziumionen-Verteilung (Ca^{2+}) in der äußeren Zellwand eines wachsenden Sonnenblumenkeimlings. Unten: Elektronenmikroskopische Aufnahme der äußeren Zellwand. Die direkt und indirekt bestimmte Tiefenauflösung des Verfahrens beträgt ungefähr 100 nm.

In einem kürzlich erfolgreich durchgeführten Experiment haben wir demonstriert, dass wir mittels Femtosekunden-Plasmamikroskopie und -spektroskopie Spurenelemente aus Attolitern bis Femtolitern Probevolumina in situ an biologischem Material detektieren können [5.23]. In einer Kooperation mit Ulrich Kutschera (Pflanzenphysiologie, Universität Kassel) haben wir mit dieser Methode begonnen, ein nanoskalig geknüpftes Korsett bestehend aus gebundenen Kalziumionen in der äußeren Zellwand eines Sonnenblumenkeimlings in situ sichtbar zu machen (Bild 5.6). Von der Struktur dieses Korsetts als Funktion unterschiedlicher Wachstumsbedingungen hoffen wir nicht nur einige Rätsel des Pflanzenwachstums lösen zu können, sondern auch ein neues Arbeitsfeld auf dem Gebiet der Nanobiotechnologie zu erschließen.

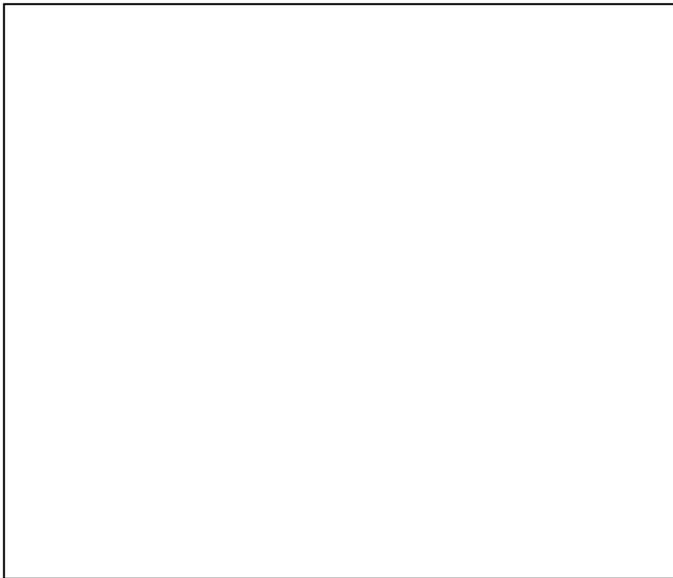
Danksagung

Mein Dank gilt den äußerst engagierten Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe hier in Kassel, meinen stimulierenden und hilfsbereiten Kollegen innerhalb von CINSaT, sowie Gustav Gerber und Mitarbeitern von der Universität Würzburg für gemeinsames Experimentieren. Der Universität Kassel danke ich für die Grundausrüstung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der derzeitigen Projekte über Schwerpunktprogramme.

5.4 Literaturverzeichnis

- [5.1] Baumert, T., Brixner, T., Seyfried, V., Strehle, M., and Gerber, G., Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback, *Appl. Phys. B*, 65 (1997) 779 - 782.
- [5.2] Yelin, D., Meshulach, D., and Silberberg, Y., Adaptive femtosecond pulse compression, *Opt. Lett.*, 22 (1997) 1793 - 1795.
- [5.3] Bardeen, C. J., Yakolev, V.V., Wilson, K. R., Carpenter, S. D., Weber, P. M., and Warren, W. S., Feedback quantum control of molecular electronic population transfer, *Chem. Phys. Lett.*, 280 (1997) 151 - 158.
- [5.4] Rice, S. A. and Zhao, M., *Optical control of molecular dynamics*, Wiley, New York, 2000.
- [5.5] Shapiro, M. and Brumer, P., *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [5.6] Tannor, D. J., Kosloff, R., and Rice, S. A., Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 5805 - 5820.
- [5.7] Baumert, T., Grosser, M., Thalweiser, R., and Gerber, G., Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: the sodium dimer system, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991) 3753 - 3756.
- [5.8] Judson, R. S. and Rabitz, H., Teaching lasers to control molecules, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 1500 - 1503.
- [5.9] Assion, A., Baumert, T., Bergt, M., Brixner, T., Kiefer, B., Seyfried, V., Strehle, M., and Gerber, G., Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses, *Science*, 282 (1998) 919 - 923.
- [5.10] Baumert, T., Buehler, B., Thalweiser, R., and Gerber, G., Femtosecond spectroscopy of molecular autoionization and fragmentation, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 733 - 736.
- [5.11] Baumert, T., Roettgermann, C., Rothenfusser, C., Thalweiser, R., Weiss, V., and Gerber, G., Femtosecond probing of sodium cluster ion Na_n^+ fragmentation, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 1512 - 1515.
- [5.12] Baumert, T., Engel, V., Meier, Ch., and Gerber, G., High laser field effects in multiphoton ionization of sodium dimer. Experiment and quantum calculations, *Chem. Phys. Lett.*, 200 (1992) 488 - 494.
- [5.13] Baumert, T., Thalweiser, R., and Gerber, G., Femtosecond two-photon ionization spectroscopy of the B state of Na_3 clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 209 (1993) 29 - 34.
- [5.14] Baumert, T., Pedersen, S., and Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. 12. Vectorial dynamics of transition states, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12447 - 12459.
- [5.15] Assion, A., Geisler, M., Helbing, J., Seyfried, V., and Baumert, T., Femtosecond Pump-Probe Photoelectron Spectroscopy: Mapping of Vibrational Wave-Packet Motion, *Phys. Rev. A*, 54 (1996) R4605 - R4608.
- [5.16] Assion, A., Baumert, T., Geisler, M., Seyfried, V., and Gerber, G., Mapping of vibrational wave-packet motion by femtosecond time resolved kinetic energy time-of-flight mass spectroscopy, *Euro. Phys. J. D*, 4 (1998) 145 - 149.
- [5.17] Assion, A., Baumert, T., Weichmann, U., and Gerber, G., Photofragmentation of Na_2^+ in intense laser fields: From photodissociation on light-induced potentials to field ionization, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 5695 - 5698.
- [5.18] Wollenhaupt, M., Assion, A., Graefe, O., Liese, D., Sarpe-Tudoran, C., Winter, M., and Baumert, T., Changes of the electronic structure along the internuclear coordinate studied by ultrafast photoelectron spectroscopy: the 2^1S_u^+ Na_2 double -minimum state, *Chem. Phys. Lett.*, 376 (2003) 457 - 464.
- [5.19] Wollenhaupt, M., Assion, A., Liese, D., Sarpe-Tudoran, C., and Baumert, T., Interferences of Ultrashort Free Electron Wave Packets, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 173001 - 1-173001 - 4.
- [5.20] Wollenhaupt, M., Assion, A., Bazhan, O., Horn, Ch., Sarpe-Tudoran, C., Winter, M., and Baumert, T., Control of Interferences in an Autler-Townes Doublet: Symmetry of Control Parameters, *Phys. Rev. A*, 68 (2003) 015401 - 1-015401 - 4.
- [5.21] Nolte, S., Momma, C., Chichkov, B. N., and Welling, H., Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen, *Physikalische Blätter*, 55 (1999) 1 - 4.
- [5.22] Präkelt, A., Wollenhaupt, M., Assion, A., Horn, Ch., Sarpe-Tudiran, C., Winter, M., and Baumert, T., A compact, robust and flexible setup for femtosecond pulse shaping, *Rev. Sci. Instr.*, 74 (2003) 4950 - 4953.
- [5.23] Assion, A., Wollenhaupt, M., Haag, L., Maiorov, F., Sarpe-Tudiran, C., Winter, M., Kutschera, U., and Baumert, T., Femtosecond laser-induced breakdown spectrometry for Ca_2^+ analysis of biological samples with high spatial resolution, *Appl. Phys. B*, 77 (2003) 391 - 398.

5.5 Verfasserportrait



Prof. Dr. Thomas Baumert studierte Physik an der Universität Freiburg. Nach seiner Promotion 1992 hat er im Rahmen eines DFG-Forschungsstipendiums von 1992 - 1993 als Post-Doc am California Institute of Technology in der Arbeitsgruppe des Nobelpreisträgers Prof. Dr. Ahmed Zewail gearbeitet und anschließend an der Universität Würzburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gustav Gerber mit Hilfe eines DFG Habilitationsstipendiums 1997 habilitiert. Danach wurde er in das Heisenbergprogramm der DFG aufgenommen und leitete für ein Jahr die LIDAR-Gruppe beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Oberpfaffenhofen. Seit April 1999 ist er Professor für Experimentalphysik an der Universität Kassel. Im Jahr 2000 ist Baumert zusammen mit Prof. Dr. Gustav Gerber und Dr. Volker Seyfried mit dem Philip Morris Forschungspreis für die Arbeit „Steuerung chemischer Reaktionen durch Femtosekunden-Pulse“

ausgezeichnet worden. Kürzlich wurden er und seine Mitarbeiter Dr. Andreas Assion und Dr. Matthias Wollenhaupt mit dem GINo Innovationspreis 2002 der Gesellschaft für Innovation Nordhessen für „adaptive rückkopplungsgesteuerte Materialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen“ ausgezeichnet.