
**Phasengekoppelte, weit abstimmbare 7-fs-Lichtimpulse zur
Untersuchung ultraschneller molekularer Dephasierung**

Peter Baum



Dissertation
Department für Physik
Ludwig-Maximilians-Universität München

München 2005

1. Gutachter Prof. Dr. Eberhard Riedle
 2. Gutachter Prof. Dr. Ferenc Krausz
- Tag der mündlichen Prüfung: 01.08.2005

Zusammenfassung

Zur Untersuchung ultraschneller molekularer Quantendynamik und deren Dephasierung werden erstmals extrem kurze Lichtimpulse erzeugt, die aus nur wenigen Zyklen des elektrischen Feldes bestehen und sowohl im Sichtbaren als auch im Ultravioletten weit abstimmbare und untereinander phasengekoppelt sind.

Im Sichtbaren gelingt die Erzeugung von 7-fs Impulsen durch nichtkollineare optisch-parametrische Verstärkung eines Weißlicht-Kontinuums und adaptive Kompression mit einem deformierbaren Spiegel in der Fourier-Ebene. Durch geeignete zeitliche Streckung aller beteiligten Impulse (*optical parametric chirped pulse amplification*) kann die spektrale Breite der Impulse stark erweitert und darüber hinaus leicht an experimentelle Fragestellungen angepasst werden. Bei einer hohen Repetitionsrate von 4 MHz werden nahinfrarote 12-fs Impulse mit Hilfe von *cavity-dumping* und Dauerstrich-Nachverstärkung erzeugt. Die Impulse haben eine ausreichende Intensität zur Erzeugung eines stabilen Weißlicht-Kontinuums in Saphir.

Die spektrale Bandbreite von kollinearen optisch-nichtlinearen Frequenzmischprozessen ist generell durch die Phasenanpassung zwischen den beteiligten Wellen limitiert. Diese Beschränkung kann mit einem neuartigen Konzept zur achromatischen Phasenanpassung um zwei Größenordnungen überwunden werden. Dadurch gelingt erstmals die Erzeugung weit abstimmbarer ultravioletter 7-fs Impulse durch Frequenzverdopplung von spektral geeignet aufgespalteten Lichtfeldern. Diese Impulse sind die bisher kürzesten im ultravioletten Spektralbereich und eine Erzeugung von 2.5-fs-Impulsen ist möglich. Alternativ können ultraviolette 20-fs Impulse mit höherer Energie und größerem Abstimmbereich auch durch gestreckte Summenfrequenzmischung erzeugt werden.

Ein neuartiges interferometrisches Messkonzept, *zero-additional-phase SPIDER*, erlaubt erstmals die vollständige Charakterisierung der zeitlichen Impulsform und der spektralen Phase der extrem kurzen ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Impulse direkt am Ort eines spektroskopischen Experiments. Die zeitlichen Eigenschaften der Impulse werden dabei erstmals durch die Messung nicht beeinflusst. Die interferometrische Kalibrierung erfolgt im bestehenden Aufbau und die Konsistenz der Messung kann mit einfachen Tests kontrolliert werden. Alternativ ermöglicht eine Autokorrelationsmessung ohne optischen Strahlteiler die dispersionsfreie Messung von Impulsdauern für sichtbare bis nahinfrarote sub-10-fs Impulse in einem besonders kompakten Aufbau.

Unter Berücksichtigung von höheren Ordnungen der spektralen Phase wird eine analytische Theorie der Frequenzverdopplung entwickelt, die eine häufig beobachtete Frequenzverschiebung und über die Phasenfehlpassung hinausgehende spektrale Einengung erklärt. Theorie und Experiment zeigen, dass sich die verschiedenen Ordnungen der spektralen Phase unabhängig voneinander zur zweiten Harmonischen übertragen und höhere Ordnungen dabei unterdrückt werden. Das erlaubt die Erzeugung von nahezu Fourier-limitierten ultravioletten sub-20-fs Impulsen durch aus-

schließliche Kompression im Sichtbaren und durch Frequenzverdopplung zeitlich gestreckter Impulse.

Die Impulse aus zwei getrennten parametrischen Verstärkern weisen zeitliche Schwankungen von weniger als einer Femtosekunde auf und sind zueinander phasestarr. Die Phase der verstärkten Impulse ist nur durch die Phase des als Saat-Licht verwendeten Weißlicht-Kontinuums bestimmt. Dessen restliche Phasenfluktuationen sind direkt mit der Intensität des Pumpimpulses gekoppelt und einfache Überlegungen zur Filamentbildung erklären die Größenordnung und das Vorzeichen dieser Zusammenhänge. Die relativen Schwankungen der *carrier-envelope*-Phase können durch räumliche Interferometrie für jeden Einzelimpuls gemessen und mit experimentellen Daten korreliert werden. Für Impulszüge bei verschiedenen Wellenlängen wird eine relative Phase definiert und mit Hilfe eines optisch-nichtlinearen Interferometers gemessen, das auf kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung basiert. Getrennte Spektralkomponenten eines Weißlicht-Kontinuums aus Saphir erweisen sich in hohem Maße als zueinander phasestarr. Dies erlaubt die Erzeugung von weit abstimmbaren Impulszügen mit fester Phasenbeziehung trotz unterschiedlicher Zentralwellenlänge.

Molekulare Quantenzustände verlieren ihre elektronischen und Schwingungskohärenzen innerhalb kürzester Zeit an die Lösungsumgebung und makroskopische Polarisierungen zerfallen durch homogene und inhomogene Dephasierung. Mit den nun verfügbaren kurzen Impulsen werden die Mechanismen der extrem schnellen elektronischen Dephasierung von verschiedenen Farbstoffen in Lösung durch Photon-Echo-Messungen untersucht. Es zeigt sich, dass die Dephasierungszeit von elektronischen Kohärenzen von der Flexibilität oder Starrheit der Molekülstruktur abhängt. Mit den phasengekoppelten Impulsen kann außerdem die unterschiedliche Dephasierungszeit von verschiedenen Schwingungsmoden ausgenutzt werden, um unterschiedliche Moleküle trotz überlappender Energiebänder durch zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion zu unterscheiden. In der Raman-Mikroskopie wird dieser Effekt als neuartiger Kontrastmechanismus zur untergrundfreien und molekülspezifischen Bildgebung ausgenutzt.

Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit beruht auf folgenden eigenen Veröffentlichungen, die im Anhang abgedruckt sind.

- 01 **"Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor"**
P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle
Appl. Phys. B 74 Suppl, S219 (2002)
- 02 **"12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200 nJ Ti:sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz"**
R. Huber, F. Adler, A. Leitenstorfer, M. Beutter, P. Baum, E. Riedle
Opt. Lett. 28, 2118 (2003)
- 03 **"Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10-femtosecond pulses"**
I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, E. Riedle
Rev. Sci. Instrum. 75, 2323 (2004)
- 04 **"Zero-additional-phase SPIDER: full characterization of visible and sub-20 fs ultraviolet pulses"**
P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle
Opt. Lett. 29, 210 (2004)
- 05 **"Design and calibration of zero-additional-phase SPIDER"**
P. Baum and E. Riedle
J. Opt. Soc. Am. B 22, 1875 (2005)
- 06 **"Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing"**
I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle
Opt. Express 11, 3110 (2003)
- 07 **"Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequency doubling"**
P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle
Opt. Lett. 29, 1686 (2004)
- 08 **"Generation of tunable 7-fs ultraviolet pulses: achromatic phase matching and chirp management"**
P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle
Appl. Phys. B 79, 1027 (2004)

- 09 **"Phase coherent generation of tunable visible femtosecond pulses"**
P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, E. Riedle
Opt. Lett. 28, 185 (2003)
- 10 **"Carrier-envelope phase fluctuations of amplified femtosecond pulses: Characterization with a simple spatial interference setup"**
P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle
Appl. Phys. B 77, 129 (2003)
- 11 **"Phase-locked ultrashort pulse trains at separate and independently tunable wavelengths"**
P. Baum, E. Riedle, M. Greve, H. R. Telle
Opt. Lett. 30, 2028 (2005)
- 12 **"High-contrast chemical imaging with gated heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy"**
M. Greve, B. Bodermann, H. R. Telle, P. Baum, E. Riedle
Appl. Phys. B, published online (2005)

Jeweils ein weiterer Artikel über *zero-additional-phase-SPIDER* und über die achromatische Frequenzverdopplung finden sich außerdem im Buch *Ultrafast Phenomena XIV*, editiert von T. Kobayashi, T. Okada, T. Kobayashi, K. Nelson, und S. De Silvestri (Springer-Verlag Berlin, 2005).

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Phasengekoppelte, weit abstimmbare 7-fs-Lichtimpulse zur Untersuchung ultraschneller molekularer Dephasierung	10
2.1	Abstimmbare ultrakurze Impulse im Sichtbaren.....	12
2.2	Kurze hoch-intensive Impulse bei MHz-Repetitionsraten.....	15
2.3	Störungsfreie Charakterisierung von zeitlichen Impulsformen.....	16
2.4	Messung von Impulsdauern durch dispersionsfreie Autokorrelation	22
2.5	Kompensation und Kontrolle der spektralen Phase	23
2.6	Untersuchung ultraschneller elektronischer Dephasierung in Lösung durch Photon-Echo-Experimente	27
2.7	Kürzeste ultraviolette Lichtimpulse.....	32
2.8	Charakterisierung der <i>carrier-envelope</i> -Phase	40
2.9	Relative Phasen in mehrfarbigen Impulszügen.....	43
2.10	Heterodyn-Detektion von kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung: Identifikation von Molekülen anhand ihrer Dephasierungsdynamik	50
2.11	Mikroskopische Bildgebung der molekülspezifischen Dephasierungsdynamik.....	54
3	Generelle Erkenntnisse	57
3.1	Zeitliche Streckung und Winkeldispersion in der nichtlinearen Optik.....	57
3.2	Optische Phasen und Quantenzustände in Molekülen.....	59
3.3	Ausblick.....	62
4	Literatur	63
5	Anhang: Abdrucke der eigenen Veröffentlichungen	71

1 Einleitung

Quantenmechanische Prinzipien sind Grundlage nahezu aller elementaren physikalischen Gesetze und prägen daher entscheidend unser fundamentales Naturverständnis. Dennoch werden Quantenphänomene in makroskopischen Systemen im Allgemeinen nicht beobachtet. Durch Verschränkung mit der Umgebung und Dephasierung verlieren große Objekte ihre quantenmechanischen Eigenschaften und erscheinen klassisch.

Moleküle sind lehrreiche Systeme für Experimente im Übergang zwischen klassischem und quantenmechanischem Verhalten. Sie sind ausreichend komplex, damit interessante dynamische Phänomene im Wechselspiel der verschiedenen internen Freiheitsgrade auftreten können; sie sind zugleich aber mit theoretischen Methoden gut zu behandeln und experimentell unkompliziert zu nutzen. Sowohl die eigentliche molekulare Quantendynamik als auch deren Dephasierung zum Beispiel durch ein Lösungsmittel lassen sich mit spektroskopischen Methoden und insbesondere mit ultrakurzen Lichtimpulsen erfolgreich untersuchen.

Viele molekulare Prozesse – zum Beispiel die Dephasierung elektronischer Kohärenzen – laufen allerdings in äußerst kurzen Zeiten von nur wenigen Femtosekunden ab. Zur Untersuchung solch schneller Vorgänge benötigt man daher Lichtimpulse mit noch kürzerer Dauer, die dann aus nur wenigen Zyklen des elektromagnetischen Feldes bestehen. Aufgrund der Wellennatur des Lichts haben solche Impulse ein extrem breites Spektrum, das für spektroskopische Messungen sowohl in Lage als auch Form auf die Absorptions- und Emissionsbanden der Moleküle abgestimmt werden muss. Diese liegen für elektronische Übergänge typischerweise im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. Daher sind extrem kurze, aber zugleich in der Wellenlänge weit abstimmbare Lichtimpulse für molekulardynamische Untersuchungen essentiell. Darüber hinaus eröffnet sich die faszinierende Möglichkeit, die quantenmechanischen Phasen der Molekülzustände direkt zu untersuchen, wenn Lichtimpulse mit fester und bekannter optischer Phasenbeziehung zur Verfügung stehen.

Von herausragendem Interesse ist daher die Erzeugung von Lichtimpulsen mit (1) einer Dauer von nur wenigen Femtosekunden, die (2) im Sichtbaren, vor allem aber auch im Ultravioletten weit abstimmbare sind, und (3) deren relative und absolute optische Phasen auch im Falle unterschiedlicher Zentralwellenlängen gemessen und kontrolliert werden können. Derartige Impulse waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht verfügbar.

Für die Erzeugung von Lichtfeldern mit diesen extremen Eigenschaften sind neuartige Konzepte notwendig. Dazu muss zunächst untersucht werden, wie sich breite kohärente Spektren hoher Intensität bei möglichst weit abstimmbarer Zentralwellenlänge erzeugen lassen und wie sich deren unerwünschte spektrale Phase adaptiv kompensieren und kontrollieren lässt. Zur Erzeugung einstellbar breiter Spektren muss das Zusammenspiel von zeitlich-spektraler Streckung und nichtkollinearer Phasenangepas-

sung bei der optisch-parametrischen Verstärkung aufgeklärt und geeignet ausgenutzt werden.

Eine essentielle Frage ist, wie die zeitliche Struktur der weit abstimmbaren und extrem kurzen Impulse gemessen werden soll. Dazu muss ein Charakterisierungsverfahren gefunden werden, mit dem sowohl die zeitliche Impulsform als auch die zeitliche Phase der kürzesten sichtbaren, nahinfraroten und ultravioletten Impulse eindeutig und präzise bestimmt werden kann. Dabei stellt sich die Frage, ob eine solche Messung überhaupt ohne Beeinflussung und Verfälschung des unbekanntes Impulses möglich ist und wie sich die Impuls-Charakterisierung in ein spektroskopisches Experiment integrieren lässt.

Für die Erzeugung extrem kurzer ultravioletter Impulse mit einer Dauer von weniger als zehn Femtosekunden sind herkömmliche Konzepte zur Frequenzverdopplung unzureichend. Es stellt sich daher die Frage, ob und wie sich die bekannten physikalischen Beschränkungen von optisch-nichtlinearen Mischprozessen durch Ausnutzung zusätzlicher Parameter wie beispielsweise zeitlich-spektraler Streckung oder Winkeldispersion überwinden lassen. Dazu muss untersucht werden, wie sich gemischte spektrale Phasen höherer Ordnung von sichtbaren Impulsen zur zweiten Harmonischen transferieren und wie sich die dabei auftretenden Effekte für Mischprozesse ausnutzen lassen. Zur Überwindung der Phasenfehlانpassung in optisch-nichtlinearen Kristallen wird das Konzept der achromatischen Phasenانpassung untersucht und für die Erzeugung der bisher kürzesten ultravioletten Impulse angewendet.

Zum Verständnis der Phaseneigenschaften von ultrakurzen Impulsen müssen sowohl die Phasen von Einzelimpulsen als auch relative Phasen zwischen mehreren Impulsen betrachtet werden. Für Impulszüge unterschiedlicher Wellenlänge stellt sich dabei die Frage, wie die Phasen geeignet zu definieren sind und wie phasenkohärente mehrfarbige Impulszüge erzeugt und charakterisiert werden können. Darüber hinaus muss geklärt werden, welche Bedeutung die *carrier-envelope*-Phase in phasensensitiven Experimenten hat und wie sie auch für schwache Einzelimpulse gemessen werden kann. Von besonderer Bedeutung ist die Frage, wie sich die optischen Phasen kurzer Impulse durch optisch-nichtlineare Prozesse wie die Weißlicht-Erzeugung oder die parametrische Verstärkung fortpflanzen. Dazu muss untersucht werden, ob und wie stark Amplituden-zu-Phasen-Kopplungen auftreten und welche Mechanismen dazu beitragen.

Eine Vielzahl extrem schneller reaktiver Prozesse in Molekülen basiert auf dem multidimensionalen Charakter der zugrunde liegenden Quantendynamik. Beispiele dafür sind kohärente photochemische Reaktionen auf elektronisch angeregten Potentialflächen sowie der Transfer von Elektronen innerhalb molekularer Subeinheiten oder zu Halbleiteroberflächen. In makroskopischen Proben treten darüber hinaus auch kohärente Effekte auf, deren statistischer Zerfall mitunter noch schneller abläuft.

Eine resonante Anregung mit einem kurzen Impuls wirkt im Probenvolumen zunächst auf alle Moleküle gleich und erzeugt daher eine makroskopische Polarisierung, die jedoch durch Kopplung der Moleküle an die Umgebung schnell ihre Kohärenz verliert.

In Lösung dauern diese Dephasierungsprozesse für Kernschwingungen wenige Pikosekunden und für elektronische Phasen teilweise nur einige Femtosekunden. Der Zerfall von elektronischen Kohärenzen durch Dephasierung bestimmt den ultraschnellen, nur einige Femtosekunden dauernden Übergang von molekularen Polarisierungen zu Populationen.

Mit den nun verfügbaren, extrem kurzen und weit abstimmbaren Impulsen lassen sich die Mechanismen der ultraschnellen Dephasierung mit höchster Zeitauflösung untersuchen. Dabei stellt sich die Frage, wie schnell die elektronische Kohärenz für verschiedene Moleküle im selben Lösungsmittel zerfällt und wie die Dephasierungsdynamik von der chemischen Struktur der Moleküle abhängt. Dazu muss geklärt werden, wie Photon-Echo-Messungen mit 8-fs-Impulsen ohne systematische Fehler durch Satellitenimpulse durchgeführt werden können. Die gewonnenen Resultate zur Dephasierungsdynamik von drei verschiedenen Farbstoffen in Ethanol deuten darauf hin, dass bei gegebenem Lösungsmittel starre Moleküle langsamer und flexible Moleküle schneller dephasieren.

Für die chemische Bildgebung von technischen und biologischen Proben können unterschiedliche Moleküle in einem Mikroskop anhand ihrer Raman-Banden selektiv detektiert werden, allerdings limitiert der nicht-resonante Untergrund von Lösungsmittel-Molekülen den erreichbaren Kontrast. Mit den nun verfügbaren phasengekoppelten, mehrfarbigen Impulszügen kann jedoch zwischen resonanter und nicht-resonanter Raman-Streuung unterschieden werden. Dazu muss untersucht werden, wie sich die optischen Phasen kurzer Lichtimpulse durch kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung in molekularen Schwingungspolarisationen speichern und zeitverzögert abfragen lassen. Dabei stellt sich die Frage, ob und wie durch zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion zwischen resonanten und nicht-resonanten Signalbeiträgen unterschieden werden kann und inwieweit dadurch unterschiedliche Moleküle trotz überlappender Raman-Banden anhand ihrer Dephasierungszeiten identifiziert werden können. Für die Anwendung in der Mikroskopie muss außerdem untersucht werden, wie die phasengekoppelten, ultrakurzen Impulse mit Hilfe eines hochauflösenden Mikroskops für die chemische Bildgebung angewendet werden können. Es zeigt sich, dass mit dem Konzept der zeitlich verzögerten Heterodyn-Detektion untergrundfreie, nahezu vollständig resonante mikroskopische Bilder von technischen und biologischen Proben gewonnen werden können.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Fragestellungen zur Impulserzeugung und zur Dephasierung untersucht und die gewonnenen Resultate vorgestellt. Die Erkenntnisse zur nichtlinearen Optik, die neuartigen Konzepte zur Erzeugung extrem kurzer und weit abstimmbarer Impulse mit fester Phase, sowie die Resultate zur Dephasierung werden in Zukunft für viele weitere Experimente entscheidend von Nutzen sein.

2 Phasengekoppelte, weit abstimmbare 7-fs-Lichtimpulse zur Untersuchung ultraschneller molekularer Dephasierung

Kurze Lichtimpulse sind elektromagnetische Wellenpakete in Raum und Zeit. Ausführliche und übersichtliche mathematische Darstellungen und eine Diskussion der physikalischen Zusammenhänge finden sich in den Büchern von Trebino [1] in Kapitel 2 und Diels/Rudolph [2] in Kapitel 1. Die Grundlagen der optisch-nichtlinearen Propagation und den dabei auftretenden Effekten sind in den Büchern von Shen [3], bei Menzel [4] in Kapitel 4, und bei Trebino [1] in Kapitel 3, ausführlich dargestellt. Eine Vielzahl spektroskopischer Experimente, die mit kurzen Lichtimpulsen durchgeführt werden, werden in den Büchern von Demtröder [5] und bei Menzel [4] diskutiert. Eine allgemeine theoretische Formulierung von optisch-nichtlinearer Spektroskopie findet sich bei Mukamel [6]. Dort werden auch die verschiedenen Arten und mögliche Mechanismen der Dephasierung beschrieben.

Wie einleitend begründet, eröffnen sich durch die Erzeugung von weit abstimmbaren, extrem kurzen und phasengekoppelten Impulsen faszinierende Möglichkeiten, die Quantendynamik von ultraschnellen physikalischen und chemischen Prozessen zeitaufgelöst und phasensensitiv untersuchen zu können. Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung und Einordnung der eigenen Resultate, die in Form von Originalarbeiten im Anhang abgedruckt sind. Zunächst werden die essentiellen Aspekte zur Impulserzeugung und den dazu notwendigen neuartigen optischen Konzepten behandelt. Die Impulserzeugung ist über den Nutzen für die zeitaufgelöste und phasensensitive Spektroskopie hinaus auch selbst von physikalischem Interesse, da viele herkömmliche optisch-nichtlineare Konzepte an grundlegende Grenzen stoßen.

Die wesentlichen Schritte bei der Erzeugung extrem kurzer, phasengekoppelter und im Ultravioletten und Sichtbaren weit abstimmbarer Impulse für die Spektroskopie sind:

- die Erzeugung ausreichend intensiver Impulse bei weit abstimmbarer Zentralwellenlänge mit einer einstellbaren spektralen Breite
- die Kompensation und Kontrolle aller Ordnungen der Dispersion
- eine vollständige und störungsfreie Charakterisierung der zeitlichen Impulsform und der spektralen Phase direkt am Ort des spektroskopischen Experiments
- der Transfer kurzer Impulse ins Ultraviolette
- die Charakterisierung der *carrier-envelope*-Phase oder zumindest deren Schwankungen
- eine Bestimmung und Stabilisierung der relativen Phasen mehrerer Impulsquellen, auch bei unterschiedlichen Zentralwellenlängen.

Die experimentelle und theoretische Untersuchung dieser Punkte eröffnet die Möglichkeit, erstmals Lichtimpulse zu erzeugen, die aus nur wenigen Zyklen des elektrischen Feldes bestehen und sowohl im Sichtbaren als auch im Ultravioletten weit abstimmbare und untereinander phasengekoppelt sind. Die Verfügbarkeit solcher Impulse erlaubt neuartige Untersuchungen zur Aufklärung ultraschneller molekularer Quantendynamik. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Impulse für Untersuchungen zur Dephasierung von elektronischen und Schwingungszuständen von Molekülen angewendet:

- zeitlich hochaufgelöste Aufklärung von Mechanismen der ultraschnellen elektronischen Dephasierung in Lösung
- zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion von Anti-Stokes-Raman-Streuung zur Identifizierung unterschiedlicher Moleküle anhand ihrer Schwingungs-Dephasierung und mikroskopische Bildgebung

Für jeden dieser Punkte sowohl zur Impulserzeugung als auch zu den spektroskopischen Anwendungen sollen im Folgenden die eigenen Beiträge unter Verweis auf die Originalarbeiten zusammenfassend dargestellt werden. Nach einer kurzen Übersicht zum aktuellen Wissensstand soll jeweils der physikalische oder konzeptionelle Grundgedanke der eigenen Beiträge kurz vorgestellt werden; für eine ausführlichere Diskussion und für eine umfassende Beschreibung der experimentellen Details wird auf die Originalarbeiten im Anhang verwiesen. Soweit absehbar, soll außerdem die Bedeutung der gewonnenen Resultate für zukünftige Untersuchungen skizziert werden.

2.1 Abstimmbare ultrakurze Impulse im Sichtbaren

Ausgangspunkt der meisten Konzepte zur Erzeugung extrem kurzer Lichtimpulse sind derzeit Oszillatoren und Verstärkersysteme mit Titan-Saphir als Lasermaterial. Bei der Zentralwellenlänge von etwa 800 nm existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Konzepte für besonders kurze und intensive Impulse [7-9]. Durch Frequenzverdopplung von Titan-Saphir-Oszillatoren lassen sich kurze Impulse bei 400 nm [10-11] und durch spektrale Verbreiterung verstärkter Impulse in gasgefüllten Hohlfasern auch bei den Wellenlängen der dritten bis fünften Harmonischen erzeugen [12-14]. Relativ lange Impulse aus Titan-Saphir-Verstärkern können in gasgefüllten Hohlfasern spektral stark verbreitert und auf kurze Impulsdauern komprimiert werden [15-17]. Breite kohärente Spektren, bestehend aus vielen diskreten Bändern, erhält man auch durch Anregung von Raman-Übergängen in kleinen Molekülen mit intensiven ns-Impulsen [18]. Durch Kontrolle der Phasen von ausgewählten Raman-Seitenbändern können mit dieser Methode Impulszüge aus mehreren getrennten Einzelzyklus-Impulsen erzeugt werden [19].

Obwohl sich mit Titan-Saphir-Lasern intensive und extrem kurze Impulse generieren lassen, ist dennoch ihre Anwendung in der Spektroskopie ultraschneller Prozesse durch die festgelegte Wellenlänge stark eingeschränkt. Für viele spektroskopische Untersuchungen sind abstimmbare Impulse erforderlich, die zu den Absorptions- und Emissionsbanden der Proben passen.

Überblick

Kurze und weit abstimmbare Impulse können durch optisch-parametrische Verstärkung eines kohärenten Saat-Impulses erzeugt werden [20-22]. Dafür eignen sich Weißlicht-Kontinua aus Feststoffen wie Saphir [20, Anhang 1] oder Kalzium-Fluorid [23] sowie verbreiterte Spektren aus mikrostrukturierten Glasfasern [24]. Die Verwendung von Saat-Impulsen führt gegenüber der gesättigten Verstärkung von spontaner parametrischer Fluoreszenz [25, 22] zu einer höheren Stabilität und zu kürzeren Impulsdauern.

Eine besonders effiziente Phasen Anpassung und dadurch hohe spektrale Bandbreite und hohe Effizienz erreicht man durch eine nichtkollineare Geometrie zwischen Pump- und Signalimpuls (NOPA, *noncollinear optical parametric amplifier*) [26-27, 20, 28-30, 22]. Innerhalb des Verstärkerkristalls sind bei geeigneten Winkeln nicht nur die Phasengeschwindigkeiten der wechselwirkenden Wellen, sondern auch die Gruppengeschwindigkeiten von Signal- und Idler-Impuls effektiv aneinander angepasst [21]. Dadurch können extrem kurze sichtbare [31-30, Anhang 1] und nahinfrarote Impulse [32-33] erzeugt werden. Zum Pumpen eignen sich Femtosekunden-Impulse aus Titan-Saphir-Verstärkern mit relativ langen Impulsen. Für nahezu alle in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente wurden kommerzielle Systeme mit 130-150 fs Impulsdauer bei einer Repetitionsrate von 1 kHz verwendet (CPA2001 und CPA2061, Clark MXR).

Auch Pumpimpulse mit niedriger Energie und höherer Repetitionsrate sind zum Pumpen eines NOPA geeignet; der limitierende Faktor ist hauptsächlich der Schwellenwert für die Erzeugung eines stabilen Saatkontinuums. So kann ein NOPA bei 100-200 kHz betrieben werden [34] und auch der in Kapitel 2.2 beschriebene Titan-Saphir-Verstärker bei 4 MHz sollte zum Betrieb eines NOPA geeignet sein.

Eigene Beiträge

Für resonante Untersuchungen an spektroskopischen Proben bestimmen deren Absorptions- und Emissionsspektren die Anforderungen an die Lichtimpulse [35]. Besonders aussagekräftige Messdaten erhält man durch passende Abstimmung der Zentralwellenlängen auf die Mitte oder eine Flanke der Molekülbanden und durch Einstellung einer geeigneten spektralen Breite passend zur erwarteten Zeitskala. Eine extrem schnelle Dynamik in Molekülen kann prinzipiell nur durch Anregung mit Impulsen entsprechend hoher optischer Bandbreite ausgelöst werden. Andererseits kann durch eine absichtliche Einengung des Impulsspektrums ein Kompromiss zwischen Fourierlimitierter Impulsdauer und spektraler Selektivität gefunden werden, wodurch die Zeitentwicklungen von spektral getrennten Banden – z.B. von Raman-Moden (siehe Kapitel 2.10 – einzeln untersucht werden können. Daher ist es für Anwendungen von großem Vorteil, wenn nicht nur die Zentralwellenlänge, sondern auch die spektrale Breite einer Impulsquelle experimentell leicht an die Anforderungen der Probe angepasst werden kann.

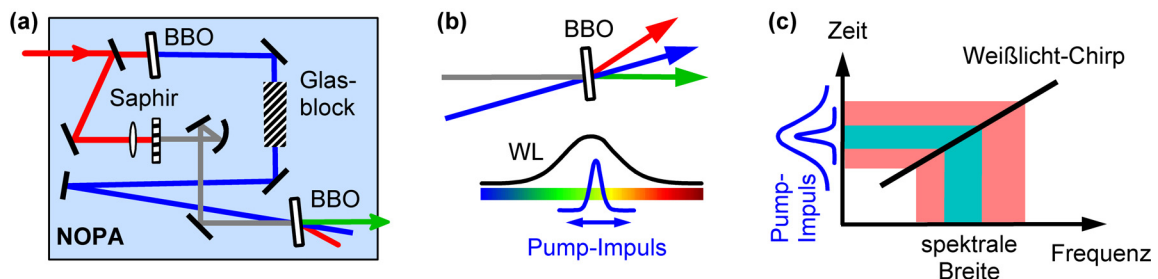


Abb. 1: Nichtkollineare optisch-parametrische Verstärkung mit gestreckten Impulsen. (a) Mit 150-fs Impulsen bei 775 nm (rot) wird ein Weißlicht-Kontinuum in Saphir (grau) und die zweite Harmonische in BBO erzeugt (blau). In einem zweiten BBO-Kristall wird dann das Weißlicht durch parametrische Verstärkung mit dem zeitlich gestreckten Pumpimpuls in einer nichtkollinearen Geometrie verstärkt. Die aufgrund der Impuls- und Energieerhaltung auftretenden Idler-Impulse (rot) werden nicht genutzt. (b) Das Weißlicht weist bei seiner Erzeugung einen Chirp auf, so dass verschiedene Spektralkomponenten zu verschiedenen Zeiten im BBO-Kristall propagieren. Durch eine zeitliche Verschiebung der Pumpimpulses kann daher eine zu verstärkende Zentralwellenlänge selektiert werden. (c) Die relative zeitliche Länge zwischen Weißlicht und Pumpimpuls bestimmt die spektrale Breite der verstärkten Impulse. Durch geeignete Streckung des Pumpimpulses mit einem dispersiven Glasblock können einstellbar breite Spektren erzeugt werden.

Das Prinzip der optisch-parametrischen Verstärkung mit gestreckten Impulsen (*optical parametric chirped pulse amplification, OPCPA*) ist in Abb. 1 dargestellt (siehe Anhang 8, Abschnitt 4.2). Bei einer korrekten nichtkollinearen Phasenanpassung liegt für einen 2 mm dicken BBO-Kristall¹ das komplette sichtbare Spektrum innerhalb der Verstärkungsbandbreite [20, 30] und die spektrale Breite der Impulse ist nur durch die zeitliche Überlappung zwischen dem gechirpten Weißlicht und dem Pumpimpuls limitiert. Nur diejenigen spektralen Anteile des Weißlichts, die zeitlich mit dem Pumpimpuls überlappen, können verstärkt werden. Während bisher zur Erzeugung der kürzesten Impulse der Chirp des Weißlichts mit aufwändigen Methoden minimiert [31] oder kompensiert [30] wird, erhält man bei gegebenem Weißlicht-Chirp durch eine einfache Streckung des Pumpimpulses ebenso breite Spektren (siehe Anhang 8). Sowohl das Weißlicht als auch der Pumpimpuls sind dann während der parametrischen Verstärkung zeitlich-spektral gestreckt (*OPCPA*).

Der sichtbare Teil des Weißlicht-Kontinuums aus einem 3 mm dicken Saphir-Kristall hat eine zeitliche Länge von etwa 400 fs. Wenn zur Kollimierung und Fokussierung keine dispersiven Komponenten verwendet werden, muss der blaue Pumpimpuls daher auf eine entsprechende Länge gestreckt werden. Für die ~150 fs langen blauen Pumpimpulse im NOPA eignet sich dazu ein 170 mm langer Quarz-Glasblock. Die resultierenden verstärkten Impulse weisen ein Spektrum von 480-750 nm auf und ihr Fourier-Limit ist ~4 fs. Durch Anpassung der Streckung kann die spektrale Breite und damit das Fourier-Limit der Impulse auf einfachem Weg an die spektralen Eigenschaften von experimentellen Proben angeglichen werden. Sollen spektral schmalere, längere Impulse erzeugt werden, kann entweder der Chirp des Pumpimpulses reduziert oder der des Weißlichts durch einfaches Einfügen eines dispersiven Glasblocks verstärkt werden (siehe Anhang 8).

Das beschriebene Konzept nutzt aus, dass die optisch-parametrische Verstärkung die Phase der Saat-Welle bewahrt (siehe Kapitel 2.9) und die Wechselwirkung mit dem Pumpimpuls nur zu einer direkten Verstärkung der Amplitude der zeitlich überlappenden Teile der Saat-Welle führt. Dadurch können die spektralen Eigenschaften der Impulse nicht nur durch Beeinflussung der Verstärkungsbandbreite, sondern auch durch Ausnutzung einfacher zeitlicher Zusammenhänge zwischen den gestreckten Impulsen kontrolliert werden.

Ausblick

Die gezielte Einstellung nicht nur der Zentralwellenlänge, sondern auch der Form des Spektrums an die Gegebenheiten der experimentellen Substanzen gewinnt mit abnehmenden Impulslängen stark an Bedeutung. Speziell für Messungen an extrem schnellen Prozessen sind Impulse mit besonders sauberer zeitlicher Struktur essentiell. Leider führen strukturierte Impulsspektren selbst bei perfekter Kompression zu Vor-

¹ β -Barium-Borat

und Nachimpulsen, die leicht 10 % der Energie enthalten können und dementsprechend zeitlich verschobene, störende Sekundärprozesse im Experiment auslösen. Im NOPA können durch die hier beschriebenen Methoden nahezu perfekt Gaußförmige Spektren erzeugt werden, die nach Kompression zu nahezu Fourier-limitierten Impulsen führen, in denen trotz einer kurzen Dauer von 8 fs noch mehr als 98% der Energie in einem einzigen Hauptimpuls enthalten ist (siehe Kapitel 2.6).

Neben den beschriebenen Vorzügen für die Spektroskopie gilt *OPCPA* auch als zukunftsweisendes Konzept zur Erzeugung der kürzesten und zugleich höchst intensiven Impulse [36-38]. Durch eine große zeitliche Streckung von sowohl Saat- als auch Pumpimpulsen können hohe Spitzenintensitäten im optisch-nichtlinearen Kristall vermieden werden und dennoch hohe Gesamtenergien erzielt werden. Die hohe Phasentreue der optisch-parametrischen Verstärkung (siehe Anhang 9) sollte darüber hinaus die Erzeugung extrem intensiver Impulse mit stabiler *carrier-envelope*-Phase aus leichter zu stabilisierenden Saatimpulsen ermöglichen [39-40].

2.2 Kurze hoch-intensive Impulse bei MHz-Repetitionsraten

Für viele nichtlineare Experimente in Optik und Spektroskopie sind möglichst hohe Energien der Einzelimpulse wünschenswert, da nichtlineare Prozesse unter gegebenen Bedingungen effizienter ablaufen. Darüber hinaus skalieren einige optisch-nichtlineare Prozesse nicht mit der Impulsenergie, sondern erfordern einen Schwellenwert, um überhaupt aufzutreten. Ein Beispiel dafür ist die Erzeugung von Weißlicht-Kontinua in Festkörpern. Solche Kontinua sind aufgrund ihrer hervorragenden Stabilität und glatten spektralen Verteilung hervorragend als Saat-Licht für NOPAs und für Breitband-Messungen in der Spektroskopie geeignet. Zur stabilen Erzeugung solcher Kontinua sind jedoch Impulse mit einer Energie von einigen 100 nJ nötig. Solche Impulse lassen sich bisher typischerweise nur bei niedrigeren Repetitionsraten im kHz-Bereich erzeugen, was sich nachteilig auf die Statistik auswirkt. Eine Quelle für kurze Impulse, die bei einer möglichst hohen Repetitionsrate dennoch ausreichend hohe Einzelimpulsenergien liefert, ist daher für viele Anwendungen wünschenswert.

In Oszillatoren kann die Impulsenergie gesteigert werden, wenn gechirpte Impulse umlaufen [41]; die so erzeugten Impulse sind jedoch relativ lang. Durch Auskopplung von Einzelimpulsen aus einem Oszillator (*cavity-dumping*) können höhere Impulsenergien bei niedriger Repetitionsrate erzeugt werden [42-43]. Dennoch reicht ihre Energie bisher nicht zur Erzeugung stabiler Weißlicht-Kontinua in Volumen-Festkörpern.

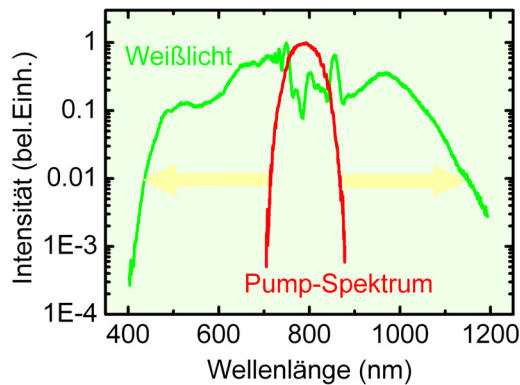


Abb. 2: Spektrum der 12-fs-Impulse aus dem Dauerstrich-gepumpten Titan-Saphir-Verstärker bei einer Repetitionsrate von 4 MHz (rot). Die Energie der Einzelimpulse ist ausreichend zur Erzeugung eines stabilen und extrem breiten Einzelkanal-Kontinuums in Saphir (grün). Die Energieschwankungen der Impulse sind kleiner als 0.25 % rms.

In Anhang 2 ist ein neuartiges Laser-Konzept beschrieben, mit dem durch *cavity-dumping* und Dauerstrich-Nachverstärkung 12-fs Impulse mit hohen Energien bei einer für Statistik und Detektion sehr günstigen Repetitionsrate im MHz-Bereich erzeugt werden können. Dazu werden die Impulse aus einem Oszillator mit einem akustooptischen Modulator ausgekoppelt und in zwei Durchläufen in einem externen, stark dotierten Titan-Saphir-Kristall nachverstärkt. Der Verstärker-Kristall wird dabei von einem stabilen Dauerstrich-Laser gepumpt. Zur Kompression wird ein deformierbarer Spiegel in einen Kompressor aus Doppelprismen integriert (siehe Kapitel 2.5). Durch das ausschließliche Pumpen sowohl des Oszillators als auch der Verstärker-Einheit mit Dauerstrich-Lasern kann insgesamt eine hervorragende Stabilität von $< 0.25\%$ rms bei einer Repetitionsrate von 4 MHz erreicht werden. Die Impulse haben mit >200 nJ eine ausreichende Energie zur Erzeugung eines stabilen Weißlicht-Kontinuums in Saphir (siehe Abb. 2). Die beschriebene Impulsquelle sollte neben ihrem bereits erfolgreichen Einsatz in der THz-Spektroskopie [44] auch als Pumpquelle für abstimmbare parametrische Verstärker und für spektroskopische Breitband-Messungen geeignet sein.

2.3 Störungsfreie Charakterisierung von zeitlichen Impulsformen

Ein geeignetes Konzept zur vollständigen Charakterisierung der zeitlichen Form kurzer Impulse ist eine essentielle Voraussetzung für deren gezielte Erzeugung und Anwendung. Erst eine eindeutige und schnelle Charakterisierung erlaubt neben der präzisen Messung von Impulsdauern auch die experimentelle Untersuchung des Amplituden- und Phasenverhaltens von Konzepten zur Kompression und zur Frequenzkonversion. Die Kenntnis über die reale zeitliche Form kurzer Impulse erleichtert die Interpretation von experimentellen Daten und ermöglicht eine Entfaltung der Impulsform. Gerade für spektroskopische Anwendungen besonders kurzer Impulse ist ein Charakterisierungskonzept wünschenswert, das die Impulseigenschaften durch die Messung nicht verfälscht und die exakte Impulsform direkt am experimentell relevanten Ort im Strahlengang liefert.

Überblick

Die zwei am meisten verbreiteten Konzepte sind *FROG* (*frequency-resolved optical gating*) [1, 45-46] und *SPIDER* (*spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction*) [47-48]. Beide eignen sich zur Charakterisierung der kürzesten verfügbaren sichtbaren [30-31, Anhang 1] und nahinfraroten Impulse [49-53]. Vorteile von *FROG* sind der einfach Aufbau ähnlich einer Autokorrelationsmessung und eine Überbestimmung der Messdaten [46]; Vorteile von *SPIDER* sind die direkte Bestimmung der spektralen Phase ohne mechanische Abtastung, die bei gleicher Kristalldicke höhere spektrale Bandbreite [50, Anhang 1], die Eindeutigkeit der Messung und die Geschwindigkeit der Datenauswertung, die eine Online-Analyse von einzelnen Impulsen erlaubt [54-55]. Durch die schnelle Messung und Auswertung ist auch eine Charakterisierung von Impulsen mit stark strukturiertem Spektrum möglich [56]. Ein ausführlicher experimenteller Vergleich von *FROG* und *SPIDER* findet sich in [50].

Das elektrische Feld kurzer Impulse kann auch durch Kreuzkorrelation mit Attosekunden-Impulsen gemessen werden [57]; diese können allerdings selbst nur mit bereits hervorragend komprimierten Impulsen erzeugt werden. Eine Weiterentwicklung von *FROG*, *grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light E-fields* [58-59], ist aufgrund prinzipbedingter interner Dispersion nicht für extrem kurze Impulse geeignet [60].

Eigene Beiträge

Ein sehr generelles Problem von herkömmlichen Charakterisierungskonzepten ist die Aufteilung des zu untersuchenden Impulses in zwei Teilimpulse. Sowohl eine Autokorrelationsmessung, als auch *FROG* und *SPIDER* basieren entscheidend auf der Erzeugung und nachfolgenden optisch-nichtlinearen Wechselwirkung zweier Teilimpulse, die durch Strahlteilung aus dem unbekanntem Impuls erzeugt werden müssen. Durch diese Manipulation erhält der zu charakterisierende Impuls eine unbekannt Phase durch die Dispersion oder die Beschichtung des Strahlteilers sowie durch eventuell unterschiedliche Luftwege zwischen Experiment und Charakterisierungsaufbau. Dennoch basieren alle bisher demonstrierten Schemata auf diesem Prinzip. Es stellt sich daher die generelle Frage, ob Impulse überhaupt charakterisiert werden können, ohne vor der optisch-nichtlinearen Wechselwirkung mehrere Teilimpulse zu erzeugen zu müssen.

Dies ist mit *zero-additional-phase SPIDER* (*ZAP-SPIDER*) möglich. Das Konzept und seine experimentelle Realisierung für verschiedene Impulsparameter sind in den Anhängen 4 und 5 ausführlich beschrieben. Der zu untersuchende Impuls wird in einen dünnen nichtlinearen Kristall mit zwei stark gechirpten Hilfsimpulsen aus verschiedenen Raumrichtungen überlagert (siehe Abb. 3). Durch Summen- oder Differenzfrequenzmischung entstehen zwei spektral leicht verschobene Abbilder des unbekanntem

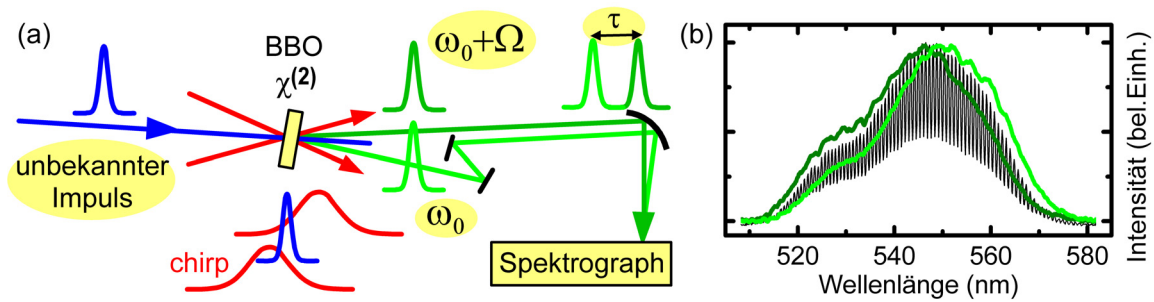


Abb. 3 (a) Das Prinzip von ZAP-SPIDER. Der unbekannte Impuls (blau) wird direkt und ohne Manipulation in einen BBO-Kristall abgebildet. Zwei jeweils gechirpte und leicht gegeneinander verzögerte Hilfsimpulse (rot) erzeugen durch quasi-monochromatische Summen- oder Differenzfrequenzmischung zwei Abbilder des unbekannten Impulses (grün). Diese sind aufgrund einer zeitlichen Verzögerung zwischen den Hilfsimpulsen spektral gegeneinander verschoben (Ω). Die Abbilder werden mit einer kleinen zeitlichen Verzögerung τ in einem Spektrographen zur Interferenz gebracht. (b) Das Interferenzmuster basiert auf der Wechselwirkung zwischen spektral benachbarten Komponenten und enthält daher Information über die spektrale Phase des unbekannten Impulses. Diese Phase kann durch Fourier-Transformation extrahiert werden und liefert zusammen mit dem unabhängig gemessenen Spektrum die zeitliche Form und Phase des unbekannten Impulses.

Impulses, die in einem Spektrographen zur Interferenz gebracht werden. Trotz der unterschiedlichen Propagationsrichtungen der Impulse tritt im Spektrographen Interferenz auf, wenn ein geeigneter Raumfilter in Form eines schmalen Spalts verwendet wird. Durch Fourier-Transformation und Filterung des Interferogramms kann direkt die spektrale Phase und die zeitliche Impulsform abgeleitet werden. Bei ZAP-SPIDER wird ausgenutzt, dass in einem einzigen Kristall zwei optisch-nichtlineare Wechselwirkungen des unbekannten Impulses mit zwei Wellen unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung und Frequenz gleichzeitig und dennoch ohne wechselseitige Beeinflussung stattfinden können. Darüber hinaus gilt die Phasentreue der quasi-monochromatischen Wechselwirkung mit den Hilfsimpulsen auch im Falle von Differenzfrequenzmischung. Mit ZAP-SPIDER ist daher auch erstmals eine interferometrische Charakterisierung ultravioletter Impulse möglich (siehe Anhang 4).

Die für ZAP-SPIDER nötigen Komponenten können in einen bestehenden Messaufbau integriert werden. So können die kürzesten verfügbaren Impulse im nahinfraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich direkt am Ort eines spektroskopischen Experiments störungsfrei charakterisiert werden. Das ZAP-SPIDER-Konzept bewahrt alle oben genannten Vorteile des konventionellen SPIDER. Für extrem kurze Impulse sind vor allem die gegenüber FROG reduzierten Anforderungen an die Bandbreite des nichtlinearen Kristalls entscheidend, da nur die Position von Interferenzmaxima, nicht jedoch spektrale Intensitäten gemessen werden müssen.

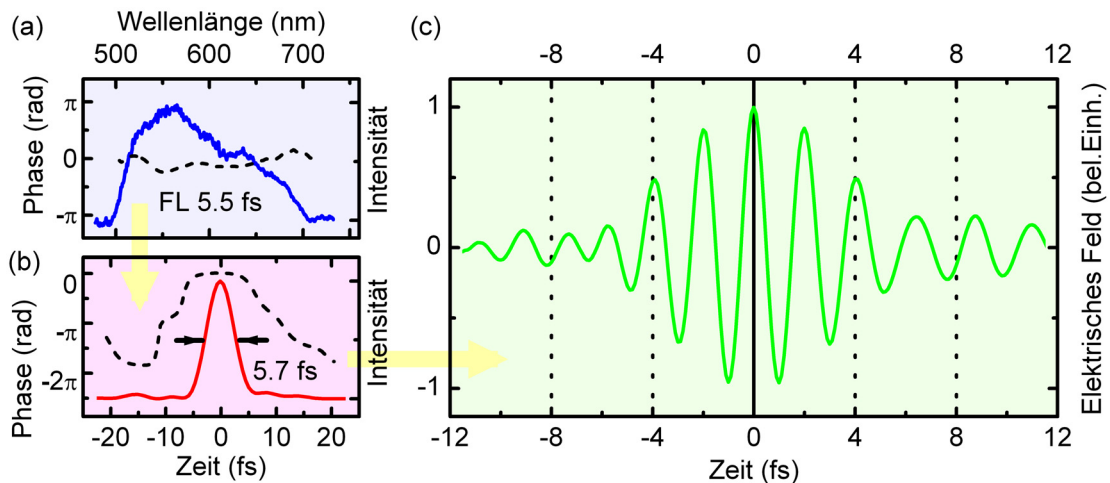


Abb. 4: Verschiedene physikalische Messdaten zu einem kurzen Lichtimpuls. (a) Spektrum (blau) mit einem Fourier-Limit (FL) von 5.5 fs und spektrale Phase (gestrichelt). (b) Zeitliche Intensität mit einer Dauer von 5.7 fs (rot) und zeitliche Phase (gestrichelt). (c) Elektrisches Feld unter Annahme eines Kosinus-Impulses.

Abb. 4 zeigt das Spektrum und die spektrale Phase, die zeitliche Impulsform und die zeitliche Phase, sowie das elektrische Feld² eines 5.7-fs-Impulses bei 590 nm, der mit einem NOPA erzeugt und mit ZAP-SPIDER charakterisiert wurde. Je nach Verwendungszweck und Anwendung sind verschiedene physikalische Eigenschaften wichtig: Die Lage und Breite des Spektrums bestimmt die Art der Wechselwirkung mit molekularen Proben. Die spektrale Phase beschreibt den Phasenzusammenhang zwischen den verschiedenen Spektralkomponenten und ihre Ableitung nach der Frequenz liefert direkt die Gruppenverzögerungen verschiedener Spektralkomponenten. Die zeitliche Impulsform bestimmt die Zeitauflösung eines spektroskopischen Experiments und die zeitliche Phase beschreibt eine zeitliche Variation der Frequenz und außerdem die relative Phasenlage zwischen zeitlich getrennten Teilimpulsen. Das elektrische Feld der Impulse ist schließlich für solche Prozesse interessant, die in hoher Ordnung auf die Intensität oder direkt auf das Feld reagieren.

Anhand des abgebildeten Impulses lassen sich generelle Schlüsse über die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen physikalischen Größen ziehen: Eine Fourier-Transformation des Spektrums³ ergibt die kürzest mögliche Impulsform und die minimal erreichbare Größe von Satellitenimpulsen. Für den beschriebenen Impuls ist das Spektrum breit und wenig strukturiert. Daher können die Impulse durch adaptive

² Die absolute Phase zwischen der Einhüllenden und den elektrischen Feldzyklen wurde für den abgebildeten Impuls nicht gemessen. Für die Darstellung wird ein Kosinus-Impuls angenommen. In Kapitel 2.8 wird beschrieben, wie die Schwankungen der CE-Phase in einem Impulszug gemessen werden können.

³ Die Wurzel aus der spektralen Intensität wird mit einer konstanten spektralen Phase bezüglich der Frequenz Fourier-transformiert; die zeitliche Intensität ist dann das Quadrat der resultierenden zeitlichen Amplitude.

Kompensation der spektralen Phase (siehe Kapitel 2.5) sehr nahe ans Fourier-Limit komprimiert werden. Dies wäre bei einem strukturierteren Spektrum sowie ohne Kompensation der höheren Ordnungen Chirp nicht möglich. Die Spitzenintensität der Satellitenimpulse ist schwach ($< 5\%$) und außerhalb des zentralen Hauptimpulses ist weniger als 2% der Energie enthalten. Dennoch erreicht das elektrische Feld – da proportional zur Wurzel der Intensität – außerhalb des Hauptimpulses eine relativ hohe Stärke von $\sim 25\%$. ZAP-SPIDER erlaubt eine sichere Bestimmung dieser Größen und vor allem auch ihrer zeitlichen Zusammenhänge.

Bei der Einführung eines neuen Charakterisierungsverfahrens wie ZAP-SPIDER müssen systematische Fehler ausgeschlossen werden. Um zu bestätigen, dass tatsächlich die wirkliche Impulsform gemessen wird, muss eine unabhängige Messung mit einem prinzipiell unterschiedlichen Verfahren durchgeführt werden. Dies wird leider in vielen

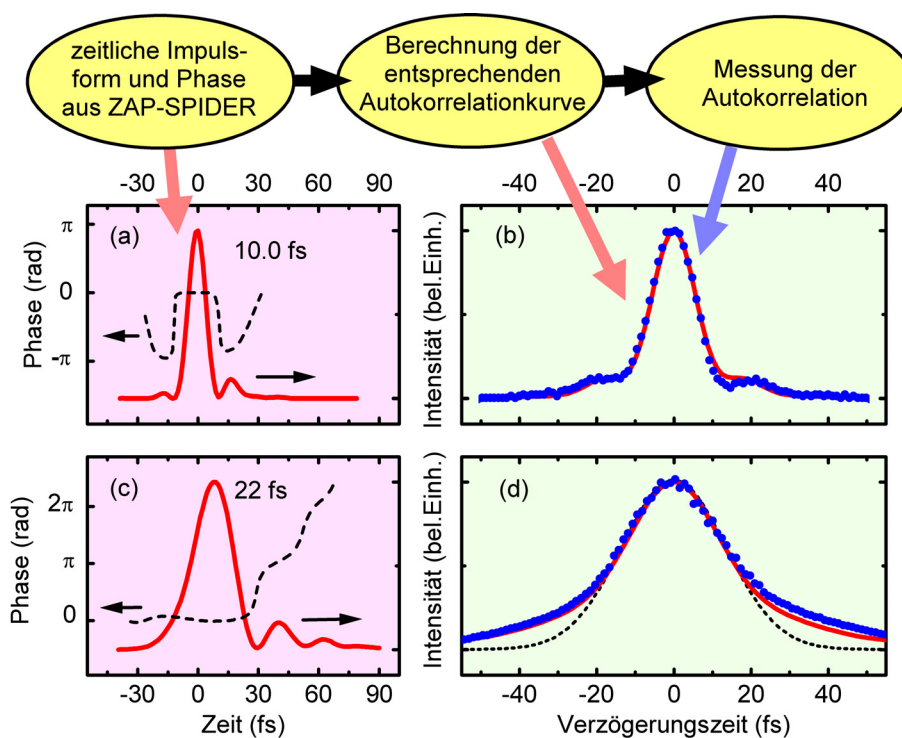


Abb. 5: Vergleich von ZAP-SPIDER-Messungen mit unabhängig aufgenommenen Autokorrelationskurven zur Bestätigung der Korrektheit von ZAP-SPIDER. (a) Zeitliche Impulsform (rot) und zeitliche Phase (gestrichelt) eines 10.0-fs-Impulses bei 600 nm. (b) Die daraus berechnete Autokorrelation (rot) und eine unabhängig gemessene Kurve (blau) stimmen gut überein. (c) Zeitliche Impulsform (rot) und zeitliche Phase (gestrichelt) eines strukturierten Impulses bei 550 nm mit einem Nachpulszug und zweiter Ordnung Chirp. (d) Die daraus berechnete Autokorrelation (rot) und eine unabhängig gemessene Kurve (blau) stimmen gut überein. Die Autokorrelation weicht deutlich von einer Gauß-Kurve (gestrichelt) ab; diese würde jedoch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die wirkliche Impulsform zulassen.

Fällen nicht demonstriert. Statt dessen werden häufig spektrale Phasen mit und ohne dispersivem Substrat mit der bekannten Dispersion des Materials verglichen [61-62]. Aufgrund der Relativität dieser Methode können jedoch einige systematische Fehler nicht identifiziert werden, insbesondere eine Veränderung des unbekanntes Impulses durch den Aufbau selbst. Bei der Einführung von *ZAP-SPIDER* wurde daher aus der gemessenen spektralen Phase zusammen mit einem unabhängig gemessenen Spektrum eine Autokorrelationskurve errechnet und mit einer direkt gemessenen Kurve verglichen (siehe Anhänge 4 und 5). Sowohl für 10.0-fs-Impulse als auch für komplexe Impulsformen stimmen beide Messungen gut überein (Abb. 5). Aufgrund der unterschiedlichen Natur beider Verfahren sind gleichartige systematische Fehler ausgeschlossen und sowohl mit *ZAP-SPIDER* als auch im Autokorrelator wird die wirkliche Impulsform gemessen. Erst durch einen derartigen Vergleich mehrerer unabhängiger Verfahren können die Schwächen und Stärken der verschiedenen Charakterisierungskonzepte identifiziert und systematische Fehler definitiv ausgeschlossen werden.

Nahezu alle folgenden Kapitel und die entsprechenden Veröffentlichungen basieren entscheidend auf Messungen mit *ZAP-SPIDER*. Generell gilt, dass eine vollständige Charakterisierung kurzer Impulse eine wesentliche Voraussetzung für deren erfolgreiche Erzeugung und Nutzung ist und entscheidend zum Verständnis vieler optisch-nichtlinearer Prozesse und spektroskopischer Resultate beiträgt.

Ausblick

Für die Anwendung von extrem kurzen sichtbaren bis ultravioletten Impulsen für zukünftige Experimente wird eine Charakterisierung direkt am Ort der relevanten experimentellen Wechselwirkung von zunehmender Bedeutung sein, da die Effekte der Dispersion auch von Luft mit kürzerer Wellenlänge und kürzerer Impulsdauer generell zunehmen. *ZAP-SPIDER* ermöglicht die gezielte Erzeugung von extrem kurzen oder auch komplexen Impulsen, bei denen sichergestellt ist, dass sie die gewünschte zeitliche Form und spektrale Phase direkt am Ort der Probe aufweisen.

Die hohe Empfindlichkeit von *ZAP-SPIDER* ermöglicht auch die Charakterisierung schwacher Signale beispielsweise aus nichtlinearen Wechselwirkungen. In Photon-Echo-Experimenten könnte durch Messung der spektralen Phase von sowohl einfallenden als auch abgestrahlten Impulsen das komplette Verhalten von χ -3-Prozessen vollständig charakterisiert werden [6, 63-64]. Wenn eine Flächenkamera zur Verfügung steht, kann anstelle des spektralen auch ein räumliches Interferenzmuster erzeugt und ausgewertet werden. Dies vermindert die Anforderungen an die Auflösung des Spektrographen [62].

Bei *ZAP-SPIDER* muss der zu untersuchende Impuls vor der nichtlinearen Wechselwirkung in keiner Weise manipuliert werden. Dies sollte die Möglichkeit eröffnen, auch Impulse bei extremen Wellenlängen zu charakterisieren, wo keine optischen Komponenten zur Strahlführung zur Verfügung stehen. Erste Ideen zur *SPIDER*-Charakterisierung von Attosekunden-Röntgenimpulsen [65-66] könnten vom *ZAP-SPIDER*-Konzept profitieren.

2.4 Messung von Impulsdauern durch dispersionsfreie Autokorrelation

Eine Autokorrelationsmessung liefert zwar nicht genügend Information⁴ zur vollständigen Rekonstruktion der zeitlichen Impulsform; dennoch lässt sich die Länge von Impulsen mit dieser einfachen Methode gut abschätzen.

Eigene Beiträge

Für abstimmbare Impulse benötigt man einen kompakten Aufbau, der für extrem unterschiedliche Wellenlängen schnell angepasst werden kann und der auch für Impulse niedriger Repetitionsrate eine Online-Analyse der Impulslänge liefert. Für extrem kurze Impulse ist zu beachten, dass der Chirp innerhalb des Autokorrelators nicht durch dispersive Elemente verfälscht wird. Dies leistet der in Anhang 3 beschriebene Aufbau. Die für die Autokorrelation nötigen zwei Teilstrahlen werden durch eine räumliche Trennung des Strahlprofils [67] erzeugt und daher wird außer dem kleinen Luftweg im Aufbau kein zusätzlicher Chirp eingeführt (siehe Abb. 6).

Der kompakte Autokorrelator mit einer Grundfläche von 17x24 cm² kann leicht an verschiedenen Stellen im Strahlengang platziert werden und erlaubt durch das dispersionsfreie Konzept die schnelle Analyse von Impulsdauern an verschiedenen entscheidenden Punkten des experimentellen Aufbaus. Er ist bei Repetitionsraten von 100 Hz bis 10 kHz für sichtbare bis nahinfrarote sub-10-fs-Impulse geeignet und läuft mit einer Wiederholrate von 2 Hz. Dadurch kann die Wirkung von Veränderungen an der spektralen Breite oder der Kompression auf die tatsächliche Impulsdauer direkt verfolgt werden. Generell sind Autokorrelationsmessungen jedoch nicht zur eindeutigen Identifizierung höherer Ordnungen des Chirps geeignet. Eine experimentelle Autokorrelationskurve eignet sich jedoch gut zur unabhängigen Bestätigung der aus anderen Charakterisierungskonzepten (z.B. ZAP-SPIDER) erhaltenen exakten Impulsformen.

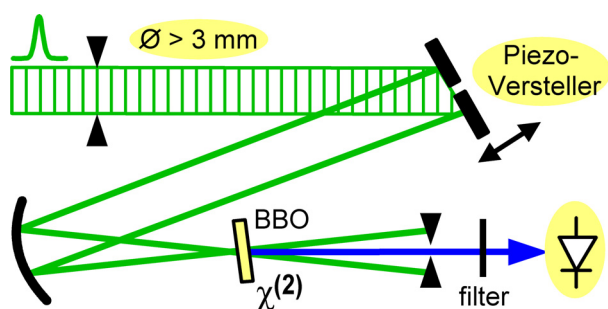


Abb. 6: Prinzip des dispersionsfreien Autokorrelators für weit abstimmbare sub-10-fs-Impulse. Die Impulse (grün) treffen auf einen geteilten Spiegel und die zwei Teilbündel werden unter einem kleinen Winkel in einem dünnen BBO-Kristall überlagert. Das Autokorrelationssignal (blau) wird räumlich und spektral gefiltert.

⁴ Verschiedene zeitliche Impulsformen können dieselbe Autokorrelationskurve ergeben. Eine ausführliche Erklärung des Autokorrelations-Prinzips und Beispiele zur Mehrdeutigkeit finden sich bei Trebino [1] in Kapitel 4.

2.5 Kompensation und Kontrolle der spektralen Phase

Aufgrund der Dispersion von optischen Komponenten und von Luft laufen kurze Impulse mit ihrem breiten Spektrum während der Propagation zeitlich auseinander und sind im Allgemeinen zeitlich-spektral gestreckt. Zur Beschreibung solcher gechirpter Impulse erweist sich eine spektrale Darstellung (Spektrum und spektrale Phase) als besonders geeignet [1]. Die Gruppenverzögerung einzelner Spektralkomponenten ergibt sich dann durch Ableitung der spektralen Phase nach der Frequenz. Sowohl im Sichtbaren als auch im Ultravioletten laufen in allen relevanten Materialien die langwelligeren Komponenten schneller und die kurzwelligeren Komponenten langsamer. Dabei treten außerdem höhere Ordnungen auf, die direkt durch die höheren Ordnungen der Materialdispersion bestimmt sind.

Bei gegebenem Spektrum erhält man den kürzest möglichen Impuls, wenn sich alle Spektralkomponenten am Ort des Experiments mit verschwindender Phase überlagern⁵; andere spektrale Phasen führen zu komplexen Impulsformen [1]. Ein genereller Aspekt bei der Erzeugung kurzer Impulse ist daher eine vollständige Kompensation der spektralen Phase einschließlich aller höheren Ordnungen [68-69].

Überblick

Eine einfacher linearer Chirp kann mit Hilfe von Gitter- oder Prismensequenzen kompensiert werden [70-71, 2]. Die Kompressionswirkung beruht auf der Winkeldispersion der Gitter oder Prismen, deren Verhältnis zwischen erster und zweiter Ordnung allerdings den typischen Dispersionen von Material nicht entspricht [2]. Sowohl Gitter als auch Prismenkompressoren fügen daher bei Kompensation des linearen Chirps höhere Ordnungen zur spektralen Phase hinzu, die zu Vor- oder Nachpulszügen führen [1, Anhang 1]. Durch Verwendung von Mehrfach-Prismen können die höheren Ordnungen der Dispersion reduziert werden [72, Anhang 10] und eine geeignete Kombination von Gittern und Prismen erlaubt eine gleichzeitige Kompensation des linearen und des quadratischen Chirps [73].

Komplexe spektrale Phasen können mit gechirpten Spiegeln kompensiert werden [74-75]. Dabei wird ein dielektrisches Schichtsystem derart gestaltet, dass verschiedene Spektralkomponenten bevorzugt in passender Tiefe im Spiegel reflektiert werden, wodurch sich der gewünschte Phasengang durch Laufzeitunterschiede ergibt. Durch Interferenz des Schichtstapels mit Reflexionen von der Oberfläche treten allerdings stets Oszillationen der spektralen Phase auf, die zu zeitlichen Satellitenimpulsen führen [76]. Eine vielversprechende Idee zur Reduzierung der Phasenoszillationen ist die Verwendung von gechirpten Spiegeln unter Brewster-Winkel, um die Oberflächenreflexionen zu unterdrücken [77]. Generell müssen gechirpte Spiegel für einen gegebenen experimentellen Aufbau speziell hergestellt werden und eignen sich daher nur beschränkt für abstimmbare Impulse und die häufig unterschiedlichen Anforderungen verschiedener

⁵ Eine einfache Herleitung findet sich bei Walmsley et al. [68].

spektroskopischer Experimente, vor allem wenn der Chirp gezielt verändert werden soll.

Zur einstellbaren Kompensation des Chirp kann eine Phasenmaske in der Fourier-Ebene eingefügt werden, um die verschiedenen Spektralkomponenten individuell zu beeinflussen [78]. Als Phasenmasken können verkippte und verschobene Linsen [79-81], akusto-optische Modulatoren [82-84], ein deformierbarer Spiegel [85] oder LCD-Arrays [78] verwendet werden. Ein weiteres, vielversprechendes Konzept ohne räumliche Ablenkung ist die akusto-optische dispersive Filterung [86-87], die jedoch aufgrund der Materialeigenschaften der verfügbaren Kristalle bisher nicht für ultraviolette Impulse oder für spektral breite sichtbare Impulse geeignet ist.

Eigene Beiträge

Die in Anhang 1 beschriebenen Messungen zeigen, dass der Chirp von NOPA-Impulsen ist nahezu vollständig durch die Dispersion der beteiligten optischen Komponenten bestimmt ist. Nach bestmöglicher Kompression mit Prismen ist die restliche spektrale Phase glatt und durch niedrige Ordnungen gegeben. In der zeitlichen Struktur der Impulse äußert sich die unvollständige Kompensation des Chirp in ausgeprägten Nachpulszügen (siehe Abb. 7d), die zu einer starken Verlängerung der effektiven Impulsdauer führen und spektroskopische Messdaten eventuell systematisch verfälschen. Entgegen intuitiver Annahmen kann es daher bei vorgegebenem Kompressor Aufbau oft vorteilhaft sein, die spektrale Breite einzuschränken, um so Impulse mit längerem Fourier-Limit, aber besserer Kompression zu erzeugen (siehe Anhang 1).

Für spektroskopische Untersuchungen hoher Zeitauflösung benötigt man möglichst kurze, jedoch auch nahe ans Fourier-Limitierte komprimierte Impulse, bei denen möglichst alle Energie in einem einzigen Hauptimpuls konzentriert ist. Ein einfaches und effizientes Schema zur Kompression der höheren Ordnungen des Chirp ist daher gerade für abstimmbare Impulse essentiell. Zur adaptiven Kompensation der höheren Ordnungen Chirp wird daher ein deformierbarer Spiegel in den bestehenden Prismenkompressor integriert. Abb. 7 zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip der Impulsformung: Die spektral breiten Impulse aus dem NOPA werden in zwei antiparallelen Prismen lateral in ihre Spektralkomponenten aufgespaltet. Diese werden vom deformierbaren Spiegel reflektiert und durchlaufen die Prismen ein zweites Mal zur räumlichen Rekombination. Die rücklaufenden Impulse treffen leicht unterhalb der Zeichenebene auf einen Spiegel, der sie zum Experiment lenkt. Durch die Deformation der Spiegelmembran um wenige μm mittels elektrostatischer Anziehung durch spannungsführende Elektroden kann die gewünschte spektrale Phase direkt eingestellt werden. Durch eine Fokussierung jeder Spektralkomponente auf den Spiegel sind räumliche Abbildungsfehler unter typischen Bedingungen vernachlässigbar.

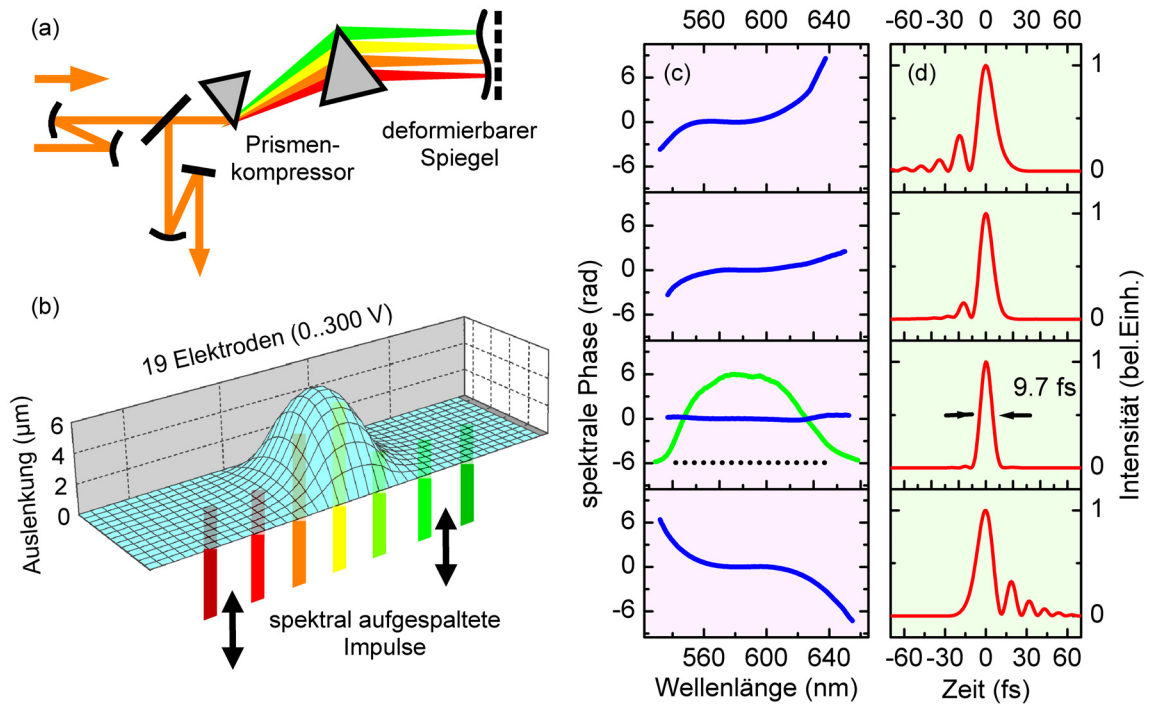


Abb. 7: (a) Prinzip der adaptiven Impulskompression mit einem deformierbaren Spiegel in der Fourier-Ebene. Der Endspiegel des bestehenden Prismenkompressors wird durch einen adaptiv verformbaren Spiegel ersetzt. Die Wirkung des Spiegels beruht auf Laufzeitunterschieden zwischen den unterschiedlichen Spektralkomponenten. Durch eine Fokussierungsoptik vor dem ersten Prisma wird dabei für jede einzelne Spektralkomponente ein Brennpunkt erzeugt, um Abbildungsfehler gering zu halten. (b) Funktionsprinzip des deformierbaren Spiegels. Die flexible Membran wird durch Anlegen von Spannungen an 19 Elektroden elektrostatisch angezogen und verformt sich. (c) Nach Kompression eines breiten NOPA-Spektrums (grün) mit Prismen bleibt eine dritte Ordnung der spektralen Phase (blaue Kurven), die durch Laufzeitunterschiede in der Fourier-Ebene kompensiert werden kann. (d) Die mit ZAP-SPIDER gemessenen Impulsformen (rot) weisen typische Vor- und Nachpulszüge auf. Nur bei vollständiger Kompensation der dritten Ordnung Phase entsteht der Fourier-limitierte Impuls mit 9.7 fs Länge.

Ein besonderer Vorzug der erstmaligen Kombination des deformierbaren Spiegels mit dem bestehenden Prismenkompressor ist die hohe Energie-Effizienz. Da nur eine einzige zusätzliche Reflexion am silber- oder goldbeschichteten Spiegel nötig ist, liegen die Verluste dadurch unter 3 % (siehe Anhang 1 beziehungsweise Anhang 2). In Kombination mit einem Kompressor aus Brewster-Prismen kann daher auch für extrem breite Spektren eine Gesamteffizienz von mehr als 80 % erreicht werden. Der deformierbare Spiegel ist aufgrund seiner natürlich-glaten Verformung besonders gut zur Kompensation stetiger spektraler Phasen aus dem NOPA geeignet. Die flexible Membran des Spiegels verformt sich stets glatt und überdeckt den ganzen Spektralbereich ohne Lücken oder Stege. Trotz der nur 19 aktiven Aktuatoren können die Impulse nahe-

zu perfekt komprimiert werden; Satellitenimpulse, die bei LCD-Modulatoren aufgrund der periodischen Lücken im Spektrum typisch sind, treten bei der Impulsformung mit einem deformierbaren Spiegel nicht auf. Durch die sehr direkten Zusammenhänge zwischen den angelegten Spannungen und der erzeugten spektralen Phase kann die Kompensation höherer Ordnungen des Chirp automatisiert oder auch von Hand vorgenommen werden.

Die zeitliche Impulsformung in einer spektral aufgespalteten Fourier-Ebene führt immer zu räumlichen Ablenkungen und zu einer Kopplung von Spektrum und Ausbreitungsrichtung [78]. Bei der beschriebenen Anordnung wird durch die Prismen hindurch in der Fourier-Ebene für jede Spektralkomponente ein Brennpunkt auf dem deformierbaren Spiegel erzeugt. Dadurch führen die räumlichen Ablenkungen des Spiegels nach Rekombination in den Prismen nicht zu einer Verteilung der spektralen Ausbreitungsrichtungen und damit zu einer Impulsfrontverkipfung [88], sondern höchstens zu einer kleinen lateralen Verschiebung, die im Brennpunkt eines Experiments für die zeitlichen Eigenschaften der Impulse nicht kritisch ist.

Im Gegensatz zu LCD-Elementen ist ein deformierbarer Spiegel auch zur Formung ultravioletter Impulse geeignet. Durch Beschichtung des Spiegels mit Aluminium kann erstmals die adaptive Kompression ultravioletter Impulse auf eine Dauer von nur 7 fs demonstriert werden. Die experimentellen Details und Resultate sind in Kapitel 2.7 und in Anhang 7 beschrieben.

Ausblick

Die Anwendung des Spiegels in extremen Wellenlängenbereichen ist nicht prinzipiell limitiert, solange eine reflektierende Beschichtung zur Verfügung steht. Mit einem neuartigen Spiegel, der aus diskreten Elementen aufgebaut ist [89], sollten sich außerdem räumliche Effekte reduzieren lassen; allerdings werden wie in LCD-Impulsformern zeitlich verschobene Satellitenimpulse aufgrund der regelmäßigen Strukturen nicht völlig zu vermeiden sein.

Die kohärente Kontrolle molekularer Quantendynamik mit Licht [90-91] erfordert Impulse, die zeitlich-spektral gezielt geformt sind. Zur weitgehend allgemeinen Formung sind LCD-Impulsformer bestens geeignet und bestimmte Zielzustände in experimentellen Proben können durch genetische Algorithmen optimiert werden [78]. Leider zeigt sich, dass die resultierenden Impulsformen meist sehr komplex sind und oft keine befriedigenden Rückschlüsse auf die Mechanismen in der Probe erlauben. Daher wird in vielen Arbeiten der Parameterraum auf einfache Impulsformen beschränkt [92] und deren Wirken auf die Probe systematisch untersucht. Der deformierbare Spiegel als Impulsformer erlaubt die direkte Einstellung einfacher spektraler Phasen und sollte daher neben der Impulskompression auch für grundlegende Kontrollexperimente geeignet sein.

2.6 Untersuchung ultraschneller elektronischer Dephasierung in Lösung durch Photon-Echo-Experimente

Die elektronisch resonante Anregung einer makroskopischen Menge von Molekülen mit einem kurzen Lichtimpuls erzeugt zunächst für jedes einzelne Molekül eine Superposition zwischen dem elektronischen Grund- und dem angeregten Zustand. An jeder räumlichen Stelle in der makroskopischen Probe ist die relative Phase der Superposition durch die Phase des Lichtfeldes bestimmt. Im Probenvolumen entsteht somit eine makroskopische und kohärente Polarisation.

Bei Molekülen in Lösung sorgen allerdings mehrere Mechanismen dafür, dass die makroskopische Polarisation schnell zerfällt. So kann die Phasenevolution unterschiedlicher Moleküle durch Wechselwirkung und Stöße mit dem Lösungsmittel außer Takt geraten. Mögliche Mechanismen dieser homogenen Dephasierung werden bei Mukamel [6] und Menzel [4] in Kapitel 5.2 diskutiert. Dabei treten typischerweise mehrere verschiedene Beträge mit Zeitkonstanten von wenigen Femtosekunden, etwa 100 Femtosekunden, und bis zu mehreren Pikosekunden auf [93-94]. Da viele Moleküle außerdem von vornherein in unterschiedlichen Konfigurationen vorliegen, tritt zusätzlich eine statische, inhomogene Dephasierung durch die für verschiedene Moleküle jeweils leicht unterschiedliche Übergangsenergie auf⁶. Die schnellste Komponente der homogenen Dephasierung ist mit Zerfallszeiten von einigen bis wenigen zehn Femtosekunden extrem schnell [95]. Eine schnelle Dephasierung äußert sich im Absorptionsspektrum durch eine starke Verbreiterung und ist der Grund dafür, dass Molekülspektren in Lösung stets mehr oder weniger breite Banden aufweisen⁷. Aus der Form der Spektren können allerdings umgekehrt die Dephasierungs-Mechanismen nicht schlüssig abgeleitet werden und daher sind zeitaufgelöste Untersuchungen erforderlich.

Die Dephasierung bestimmt die Zeitskala, während der in makroskopischen Proben noch elektronisch kohärente Prozesse beobachtet werden können. Eine Abschätzung der schnellsten Dephasierungszeiten für verschiedene Moleküle und Lösungsmittel ist daher für zukünftige Experimente zur kohärenten Kontrolle und zur quantenmechanischen Natur von Molekülen von großer Bedeutung.

Überblick

Aufgrund der extrem schnellen Natur der elektronischen Dephasierung sind nur extrem kurze Impulse zur direkten Untersuchung geeignet. Für Moleküle in Lösung finden sich in der Literatur nur wenige Messungen, die mit sub-10-fs-Impulsen durchgeführt wurden und Resultate für die schnellsten Komponenten der Dephasierung lie-

⁶ Die Trennung zwischen homogen und inhomogen ist nicht immer sinnvoll, beispielsweise wenn die Zeitskalen nicht vollständig getrennt sind. Man definiert dann eine Korrelationsfunktion zur Beschreibung des statistischen Zeitverhaltens der Dephasierung [6, 96, 98].

⁷ Daneben tritt auch noch eine relativ kleine Linienverbreiterung durch die Lebensdauer des elektronischen Zustands auf. Die typischen Lebensdauern für nicht-reaktive Prozesse in Molekülen liegen jedoch im ps- bis ms-Bereich und spielen daher für die Form molekularer Spektren in kondensierter Phase nur eine untergeordnete Rolle.

fern [95-96]. Messungen an den Farbstoffen Nil-Blau und Malachit-Grün [95] mit ihren ähnlich breiten Absorptionsspektren ergeben in Ethylen-Glykol Dephasierungszeiten von etwa 60-65 fs. Untersuchungen zu Resorufin⁸ zeigen eine etwas langsamere, kompliziertere Dynamik [96].

Eigene Beiträge

In der vorliegenden Arbeit wird die schnellste Dephasierungskomponente verschiedener Farbstoffe mit unterschiedlich breiten Absorptionsspektren in Ethanol mit Hilfe von Photon-Echo-Messungen untersucht. Für eine Zwei-Puls-Photon-Echo-Messung [6, 97-98, 95] werden zwei extrem kurze Impulse mit einer einstellbaren Verzögerung unter einem kleinen Winkel in das Probenvolumen fokussiert. Der erste Impuls erzeugt eine makroskopische Polarisation, die durch die genannten Mechanismen sofort zu dephasieren beginnt. Solange noch keine Dephasierung auftritt, führt der zweite Impuls zu einer makroskopischen Rephasierung und zur Emission eines zeitlich verzögerten und räumlich abgelenkten Photon-Echo-Impulses [99, 6]. Sind andererseits die Moleküle im Probenvolumen bereits dephasiert, kann der zweite Impuls kein makroskopisches Photon-Echo mehr erzeugen. Die integrale Detektion des abgelenkten Signals gegen die Verzögerungszeit zwischen den beiden Impulsen ergibt daher eine asymmetrische Kurve, bestehend aus der Autokorrelation der Impulse und einem durch die Dephasierungsdynamik bestimmten Abfall.

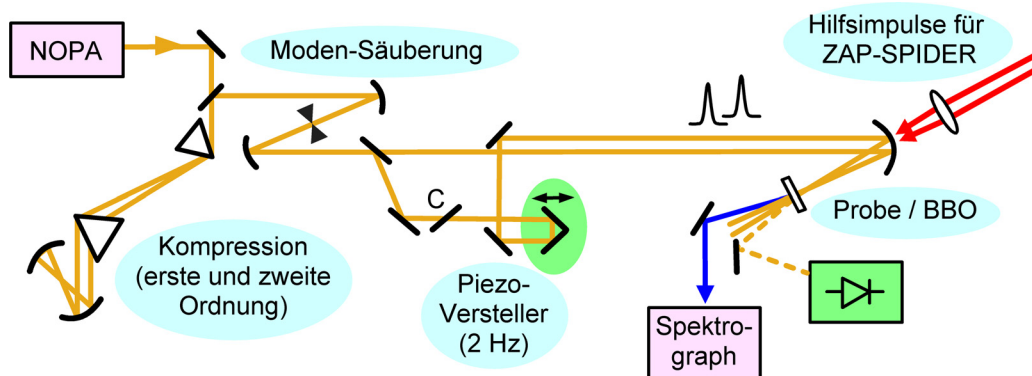


Abb. 8: Messung der elektronischen Dephasierung in Lösung mit 8-fs-Impulsen. Breite, möglichst Gaußförmige Spektren aus dem NOPA werden mit einer Prismensequenz und einem astigmatischen Spiegelteleskop komprimiert. Nach einer Modenblende werden zwei Teilimpulse erzeugt, die mit variabler Verzögerung durch einen Piezo-Versteller in die Probe fokussiert werden. Die Impulsform wird direkt am Ort des Experiments mit ZAP-SPIDER charakterisiert. Wenn in der Probe eine elektronische Kohärenz besteht, wird der zweite Impuls als Photon-Echo abgelenkt und mit einer Photodiode gemessen.

⁸ 7-Hydroxy-3H-phenoxazin-3-on

Aufgrund der erwarteten extrem schnellen Dephasierung sind möglichst kurze und auf die spektralen Banden der Farbstoffe abgestimmte Lichtimpulse essentiell. Besonders wichtig ist die Vermeidung von Vor- oder Nachimpulsen, die aufgrund der Natur von Zwei-Puls-Photon-Echo-Messung sofort zu systematischen Fehlern führen würden. Für die Erzeugung, Charakterisierung und Anwendung der Impulse für Photon-Echo-Experimente müssen mehrere der bisher vorgestellten optischen Konzepte geeignet kombiniert werden.

Abb. 8 zeigt den experimentellen Aufbau. Im NOPA werden durch Streckung des internen Pumpimpulses auf etwa 300 fs breite und nahezu Gaußförmige Spektren erzeugt und in einer Prismensequenz komprimiert. Zur Kompensation der zweiten Ordnung Chirp wird ein astigmatisches Spiegelteleskop in die Fourier-Ebene eingefügt, das ähnlich dem deformierbaren Spiegel durch Laufzeitunterschiede die zweite Ordnung des Chirp kompensiert.

Die Impulse werden zur Erzeugung eines sphärischen Strahlprofils durch eine Modenblende fokussiert und mit einem dielektrischen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespaltet. Nach Verzögerung des zweiten Impulses mit einem Piezoversteller werden die Impulse unter einem kleinen Winkel in die 50- μm -dicke Probe fokussiert. Das abgebeugte Photon-Echo-Signal wird für jeden Einzelimpuls mit einer Photodiode gemessen. Zur Impuls-Charakterisierung mit *ZAP-SPIDER* wird die Probe durch einen 10 μm dicken BBO-Kristall ersetzt. Die zwei Hilfsimpulse vom regenerativen Verstärker werden von leicht oberhalb der Zeichenebene zugeführt und das *ZAP-SPIDER*-Interferogramm wird in einem Spektrographen aufgezeichnet. Dadurch kann die Kompression in erster und zweiter Ordnung optimiert werden und sichergestellt werden, dass keine Vor- oder Nachimpulse auftreten. Für die Experimente werden 8-fs-Impulse erzeugt, bei denen mehr als 98% der Energie im Hauptimpuls erhalten ist.

Die untersuchten Farbstoffe Nil-Blau⁹, Rhodamin-B¹⁰ und Styryl-9M¹¹ (Abb. 9(a)-(c)) sind jeweils in Ethanol gelöst und ihre Konzentration wird auf eine effektive Transmission von etwa 30 % eingestellt. Die Farbstoffe weisen unterschiedlich breite Absorptionsspektren auf (Abb. 9(d)), die jeweils nahezu vollständig vom Laserimpuls angeregt werden. Abb. 9(e) zeigt die entsprechenden Photon-Echo-Messkurven im Vergleich zur reinen, durch die Impulsdauer bestimmten Autokorrelationskurve (schwarz). Bei Rhodamin-B ist eine deutlich asymmetrische Messkurve zu erkennen, deren Abfall von einer Schwebung überlagert ist. Zur besseren Analyse der Abfälle sind die Messkurven in Abb. 9(f) logarithmisch aufgetragen.

⁹ 5-Amino-9-diethyliminobenzo[a]phenoxazonium-Perchlorat

¹⁰ 2-[6-(Diethylamino)-3-(diethylimino)-3H-xanthen-9-yl]-benzoesäure

¹¹ 2-(6-(4-Dimethylaminophenyl)-2,4-neopentyl-1,3,5-hexatrienyl)-3-methylbenzothiazolium-Perchlorat

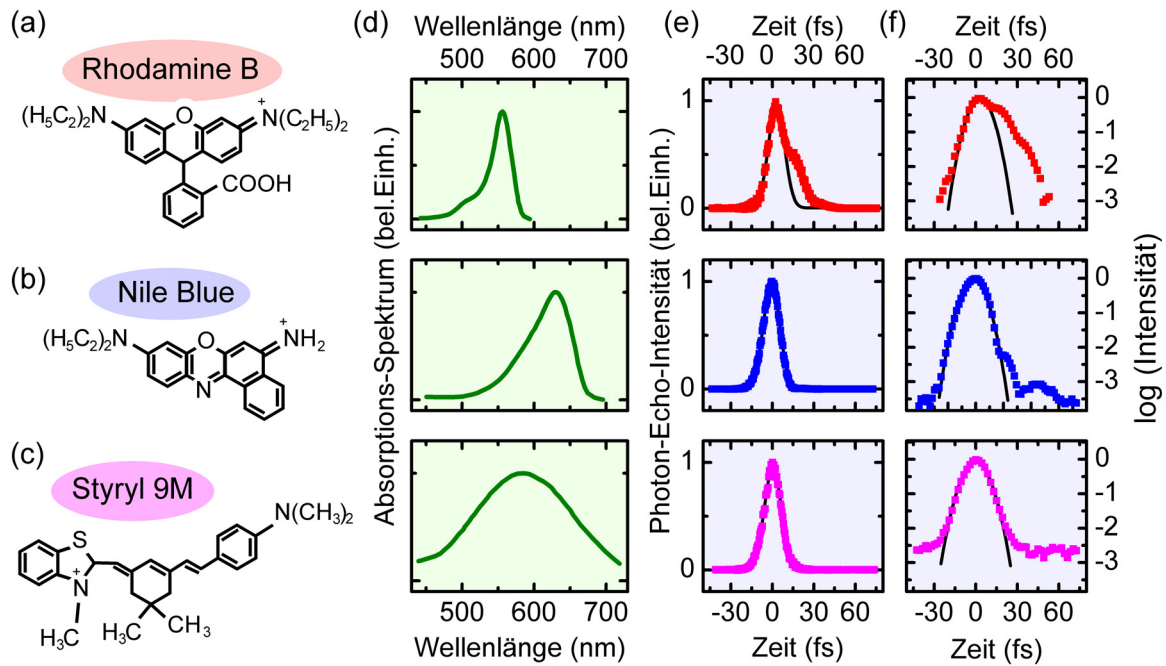


Abb. 9: Elektronische Dephasierung verschiedener Farbstoffe in Ethanol. (a)-(c) Chemische Struktur von Rhodamin-B, Nil-Blau, und Styryl-9M. (d) Die Absorptionsspektren der Farbstoffe weisen jeweils eine weitgehend unstrukturierte, unterschiedlich breite Bande auf. (e) Intensität des Zwei-Puls-Photon-Echo-Signals aufgetragen gegen die Verzögerung. Die Abweichung der Kurven von der Autokorrelation (schwarz) zeigt die Dephasierungsdynamik. (f) In logarithmischer Darstellung lassen sich für Rhodamin-B und Nil-Blau exponentielle Abfallzeiten von ~ 7 fs bzw. ~ 11 fs ableiten. Die Dephasierung von Styryl-9M ist zu schnell, um mit den 8-fs-Impulsen aufgelöst zu werden.

Zum Verständnis müssen drei Eigenschaften der Messdaten betrachtet werden. (1) Alle Kurven weisen am Zeitnullpunkt eine nahezu Gaußförmige Struktur auf, die durch die 8-fs-Autokorrelation der Impulse gegeben ist. (2) Danach zeigen die Kurven einen unterschiedlich schnellen exponentiellen Abfall, der durch die schnellste Komponente der Dephasierung bestimmt ist. (3) Der Abfall ist bei Rhodamin-B und Nil-Blau von einer Schwebung überlagert, die durch verschiedene, kohärent angeregte Schwingungszustände der Moleküle verursacht wird. Die Schwebungssignale können bekannten Moden der Moleküle zugeordnet werden, spielen jedoch für die Größenordnung der Dephasierungszeit keine wesentliche Rolle.

Zur Auswertung der Zerfallszeit werden die logarithmischen Kurven mit einer Geraden angenähert. Dabei ist zu beachten, dass der Nullpunkt nicht mit in die Analyse aufgenommen wird, da seine Höhe durch nicht-resonante Signalbeiträge vom Lösungsmittel und durch Re-Absorption verfälscht sein kann. Für Rhodamin-B und Nil-Blau ergeben sich so Abfallszeiten von ~ 7 fs beziehungsweise ~ 11 fs, während für Styryl-9M nur die Autokorrelation erkennbar ist. Unter der Annahme, dass die Zeitskala der inhomogenen Dephasierung von der Zeitskala homogener Prozesse getrennt ist,

Molekül	Struktur	Photon-Echo-Abfall	Dephasierungszeit T_2
<i>Nil-Blau</i>	<i>starr</i>	~ 11 fs	40-50 fs
<i>Rhodamin-B</i>	<i>relativ starr</i>	~ 7 fs	~ 30 fs
<i>Styryl-9M</i>	<i>flexibel</i>	< 6 fs	< 25 fs

Tabelle 1: Elektronische Dephasierungszeiten verschieden starrer Moleküle im Lösungsmittel Ethanol. Flexible Moleküle scheinen schneller zu dephasieren.

ergeben sich aus den gemessenen exponentiellen Abfallszeiten τ der Photon-Echo-Kurven die Dephasierungszeiten T_2 gemäß $T_2 = 4\tau$ [99, 95, 6]. Für Nil-Blau erhält man $T_2 \approx 40\text{-}50$ fs; diese Zeit ist vergleichbar mit der Dephasierungszeit von 65 fs, die im viskoserem Lösungsmittel Ethylen-Glykol gemessen wurde [95]. Für Rhodamin-B ergibt sich $T_2 \approx 30$ fs. Die Dephasierung des Styryl-9M ist zu schnell, um mit den 8-fs-Impulsen aufgelöst zu werden.

Diese Resultate legen nahe, dass die ultraschnelle elektronische Dephasierung durch die Flexibilität beziehungsweise Steifigkeit der Moleküle bestimmt ist. Tabelle 1 zeigt die ausgewerteten Dephasierungszeiten für die drei Farbstoffe im Vergleich zur Flexibilität ihrer chemischen Struktur. Starre Moleküle sind gegenüber Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel relativ unempfindlich und sie zeigen daher eine vergleichsweise langsame Dephasierung. Flexiblere Moleküle hingegen scheinen aufgrund der leicht möglichen Änderung der Konformation empfindlicher auf Fluktuationen im Lösungsmittel zu reagieren und ihre Dephasierung ist schneller.

Ausblick

Die gemessenen Zerfallszeiten für elektronische Kohärenzen in Lösung limitieren die Möglichkeiten, in makroskopischen Proben kohärente elektronische Phänomene beobachten und steuern zu können. Wellenpakete auf elektronischen Potentialflächen können nur innerhalb der Dephasierungszeit kohärent kontrolliert werden; danach sind die Phaseninformationen verloren und eine Kontrolle kann höchstens über Populationen stattfinden. Die Schwingungs- oder Rotationszustände haben jedoch deutlich längere Dephasierungszeiten und eignen sich daher für phasensensitive Experimente auch mit längeren Impulsen (siehe Kapitel 2.10).

Die untersuchten Farbstoffe weisen alle eine relativ komplizierte Struktur auf und eine tieferegehende theoretische Analyse der Messdaten ist daher schwierig. Einfachere Moleküle haben ihre Absorptionsbanden jedoch zumeist im Ultravioletten, wo entsprechend kurze Impulse allerdings nicht direkt verfügbar sind. Mit den im nächsten Kapitel beschriebenen ultravioletten 7-fs-Impulsen könnten Photon-Echo-Experimente auch an einfach strukturierten Molekülen und Lösungsmitteln durchgeführt werden, um so die grundlegenden Mechanismen der Dephasierung genauer zu untersuchen.

2.7 Kürzeste ultraviolette Lichtimpulse

Für viele spektroskopische Untersuchungen an grundlegenden photochemischen Prozessen sind kurze ultraviolette Impulse nötig, da die elektronischen Übergänge von kleineren und einfacheren Molekülen aufgrund der Lokalisierungsenergien der elektronischen Zustände im Allgemeinen ins Ultraviolette verschoben sind. Daher werden zumindest für erste elektronische Anregungen häufig möglichst kurze ultraviolette Impulse im Bereich von 250 - 350 nm benötigt [100-103]. Im ultravioletten Spektralbereich existiert allerdings keine direkte Quelle zur Erzeugung von ultrakurzen Femtosekunden-Impulsen. Deshalb müssen die verfügbaren sichtbaren und nahinfraroten Impulse durch optisch-nichtlineare Frequenzkonversion ins Ultraviolette transferiert werden.

Eigene Beiträge I: Theorie der Frequenzverdopplung bei höheren Ordnungen des Chirp

Die Frequenzverdopplung kurzer Impulse wird in der Literatur hauptsächlich für perfekt komprimierte Impulse behandelt. Realistische Impulse, besonders wenn spektral breit, weisen jedoch im Allgemeinen eine Mischung von normalem und quadratischem Chirp auf, deren Kombination sowohl die zeitlichen als auch die spektralen Eigenschaften der verdoppelten Impulse stark beeinflusst. Um die Frequenzverdopplung realistischer Impulse verstehen und optimieren zu können, muss daher untersucht werden, wie sich die verschiedenen Ordnungen des Chirp auf das Spektrum und die zeitlichen Eigenschaften der frequenzverdoppelten Impulse auswirken. Die Frequenzverdopplung mit Chirp kann numerisch behandelt werden [104-106]; mit nur wenigen Annahmen ist jedoch auch eine analytische Beschreibung möglich. Die analytische Behandlung der Frequenzverdopplung mit realistischem linearem und quadratischem Chirp ist in Anhang 8 ausführlich dargestellt.

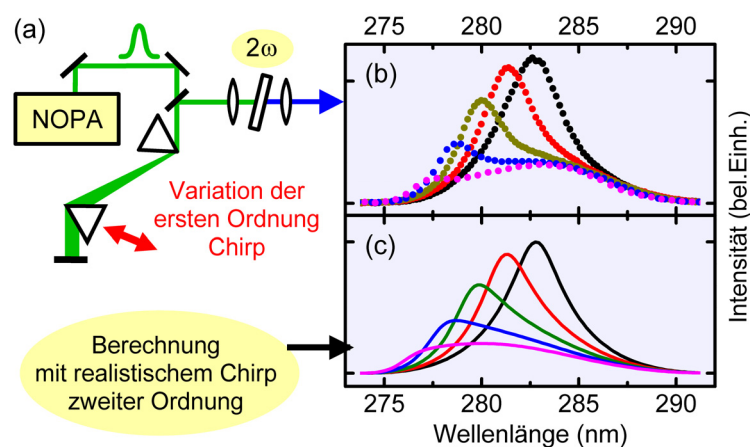


Abb. 10: (a) NOPA-Impulse werden mit Prismen bestmöglich komprimiert und in einem 50 µm BBO-Kristall frequenzverdoppelt. (b) Gemessene ultraviolette Spektren bei Variation des linearen Chirp. (c) Analytisch berechnete Spektren unter Berücksichtigung des Chirp zweiter Ordnung.

Abb. 10 zeigt ein einfaches Experiment zu den spektralen Transfer-Eigenschaften bei der Frequenzverdopplung (siehe Anhang 8). Spektral breite Impulse bei 565 nm aus einem NOPA werden mit Prismen komprimiert. Die Impulse werden in einem dünnen BBO-Kristall frequenzverdoppelt und das erzeugte ultraviolette Spektrum wird mit einem Spektrographen gemessen. Das Spektrum ist gegenüber der eigentlich großen Akzeptanzbandbreite des dünnen Kristalls stark verschmälert (schwarze Kurve) und bei kleinen Variationen der ersten Ordnung Chirp durch Verschiebung der Prismenposition zeigt sich zusätzlich eine deutliche spektrale Verschiebung.

Dies kann verstanden werden, wenn man beachtet, dass die Impulse auch bei bestmöglicher Kompression mit Prismen noch höhere Ordnungen Chirp aufweisen (vgl. Kapitel 2.5). Die folgende Diskussion ist eine verkürzte Darstellung aus Anhang 8. Man schreibt das komplexe elektrische Feld eines Impulses der Zentralfrequenz ω_0 mit einer Gaußförmigen Spektralverteilung der Breite σ als

$$E(\omega) \propto \exp\left[\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right] \exp[i\Phi(\omega)]. \quad (2.7.1)$$

Für die spektrale Phase $\Phi(\omega)$ wird eine realistische Kombination aus linearem und quadratischem Chirp mit den Koeffizienten D_2 bzw. D_3 angenommen:

$$\Phi(\omega) := \frac{1}{2} D_2 (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} D_3 (\omega - \omega_0)^3. \quad (2.7.2)$$

Unter Vernachlässigung von Sättigung und Rückkonversion sowie der internen Dispersion des Verdopplerkristalls lässt sich das komplexe elektrische Feld $E_{SH}(\omega)$ der zweiten Harmonischen direkt berechnen:

$$E_{SH}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega - \omega') E(\omega') d\omega'. \quad (2.7.3)$$

Mit Berücksichtigung der Phasenfehlانpassung $\Delta k(\omega)$ in einem optisch-nichtlinearen Kristall der Dicke L ergibt sich das Spektrum I_{SH} der frequenzverdoppelten Impulse:

$$I_{SH}(\omega) \propto \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) |E_{SH}(\omega)|^2. \quad (2.7.4)$$

Durch Einsetzen von (2.7.1) bis (2.7.3) erhält man für das Spektrum der frequenzverdoppelten Impulse

$$I_{SH}(\omega) \propto \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \frac{\sigma^{-2}}{\sqrt{\sigma^{-4} + (D_2 + \frac{1}{2}(\omega - 2\omega_0)D_3)^2}} \exp\left[\frac{-(\omega - 2\omega_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.7.5)$$

Die mit Gleichung (2.7.5) berechneten Spektren stimmen gut mit dem Experiment überein (siehe Abb. 10c). Das rein durch die Phasen Anpassung begrenzte Spektrum tritt nur für perfekt komprimierte, für exakt linear gechirpte oder für hinreichend gestreckte Impulse auf; unter anderen Bedingungen ergibt sich eine spektrale Einengung und dadurch eine Impulsverlängerung. Zur Ausnutzung der vollen Phasen Anpassungsbandbreite dünner Kristalle müssen daher die Impulse für die Frequenzverdopplung absichtlich gestreckt werden, wenn höhere Ordnungen des Chirp nicht völlig zu vermeiden sind.

Die beobachtete spektrale Verschiebung und Einengung bei Variation der Prismen-Position kann anschaulich verstanden werden: Die bestmöglich mit Prismen komprimierten Impulse weisen eine restliche kubische spektrale Phase auf (siehe Kapitel 2.5, Abb. 7), deren Sattelpunkt sich durch Addition von normalem Chirp (quadratische Phase) spektral verschiebt. Aufgrund der näherungsweise Linearität am Sattelpunkt sind dort besonders viele Spektralkomponenten gleichzeitig im Kristall lokalisiert und werden daher mit besonders hoher Effizienz frequenzverdoppelt. Dies erklärt die spektrale Einengung und die Verschiebung durch Variation des linearen Chirp.

Die Theorie sagt außerdem voraus, wie sich eine spektrale Phase der sichtbaren Impulse bei Frequenzverdopplung ins Ultraviolette überträgt (siehe Anhang 8). Für die Phase $\Phi_{SH}(\omega)$ der frequenzverdoppelten Impulse erhält man

$$\Phi_{SH}(\omega) = \frac{1}{4} D_2 (\omega - 2\omega_0)^2 + \frac{1}{24} D_3 (\omega - 2\omega_0)^3. \quad (2.7.6)$$

Ein Vergleich mit den linearen und quadratischen Chirpkoeffizienten D_2^{SH} und D_3^{SH} der frequenzverdoppelten Impulse (Definition analog zu Gleichung 2.7.2) ergibt

$$D_2^{SH} = \frac{1}{2} D_2 \quad \text{und} \quad D_3^{SH} = \frac{1}{4} D_3. \quad (2.7.7)$$

Es zeigt sich, dass sich die verschiedenen Ordnungen des Chirp unabhängig voneinander und ohne gegenseitige Beeinflussung zur zweiten Harmonischen transferieren und höhere Ordnungen abgeschwächt werden. Zur Kompensation des Gesamt-Chirps der ultravioletten Impulse können daher Kompressoren im Sichtbaren, im Ultravioletten oder in beiden Strahlengängen gemischt und unabhängig voneinander eingesetzt werden. Da mit *ZAP-SPIDER* erstmalig auch ultraviolette spektrale Phasen direkt messbar sind, können die Voraussagen zum Phasentransfer gemäß (2.7.7) auch experimentell überprüft werden (siehe Abb. 11). Eine ausführliche Diskussion der hier beschriebenen Theorie zur Frequenzverdopplung und weitere Vergleiche mit Experimenten finden sich in Anhang 8.

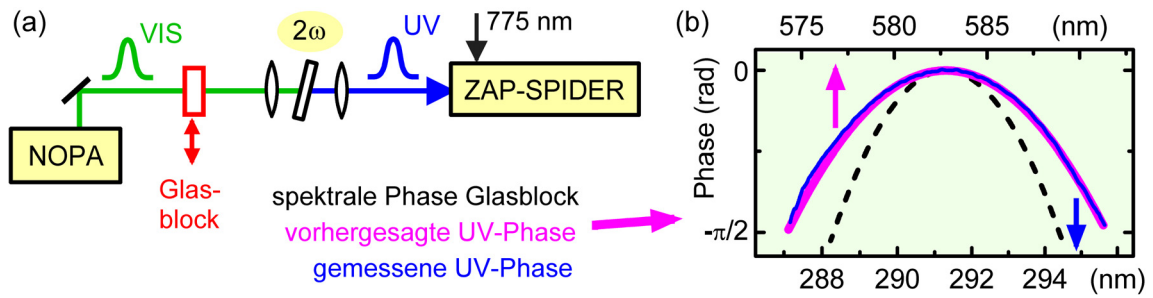


Abb. 11: Phasentransfer bei der Frequenzverdopplung. (a) NOPA-Impulse (grün) werden in einem $50\ \mu\text{m}$ dicken BBO-Kristall verdoppelt und die spektrale Phase der ultravioletten Impulse (blau) wird mit ZAP-SPIDER gemessen. (b) Durch Einfügen eines Glasblocks bekannter Dispersion erhalten die sichtbaren Impulse eine zusätzliche Phase (gestrichelt). Im Ultravioletten tritt diese Phase (blau) gemäß theoretischer Voraussagen (violett) nur mit halber Stärke auf.

Aus den Erkenntnissen zur spektralen Einengung und zum Phasentransfer ergibt sich eine einfache Möglichkeit zur Erzeugung kurzer ultravioletter Impulse durch ausschließliche Kompression im Sichtbaren (siehe Anhang 8). Dazu werden die Impulse aus einem NOPA nach einem Prismenkompressor in einem dünnen BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Die Dispersion von Luft und Material im ultravioletten Strahlengang wird dabei durch Einstellung einer Überkompression im Sichtbaren kompensiert (siehe Abb. 12). Dadurch sind die Impulse im Kristall zeitlich gestreckt und die oben beschriebene spektrale Einengung wird vermieden. Darüber hinaus werden die unerwünschten höheren Ordnungen des Chirp unterdrückt. So können unter Vermeidung eines ultravioletten Kompressors abstimmbare sub-20-fs-Impulse erzeugt werden, die ausreichend geringe Satellitenimpulse aufweisen und für spektroskopische Messungen geeignet sind. Eine ausführliche Darstellung des Prinzips und der experimentellen Details findet sich in Anhang 8.

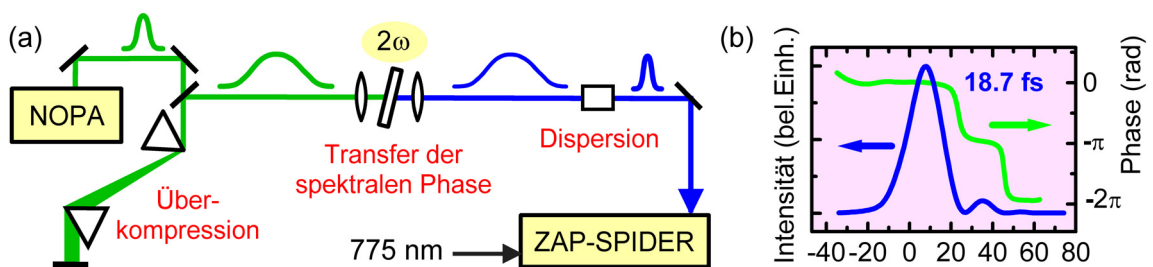


Abb. 12: Einfaches Schema zur Erzeugung von ultravioletten 20-fs-Impulsen durch geschirpte Frequenzverdopplung. (a) Durch Überkompression des linearen Chirp werden zeitlich gestreckte Impulse erzeugt und in einem $50\text{-}\mu\text{m}$ dicken BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Die ultravioletten Impulse werden dann durch normale Dispersion komprimiert. (b) ZAP-SPIDER-Messung der ultravioletten Impulse.

Eigene Beiträge II: gestreckte Summenfrequenzmischung

Ultraviolette 20-fs Impulse mit hoher Energie von mehr als 5 μJ und einem erweiterten Abstimmbereich von 295 - 450 nm können durch Summenfrequenzmischung der NOPA-Impulse mit fundamentalen Impulsen aus dem Titan-Saphir-Verstärker erzeugt werden. Das Prinzip und die experimentelle Realisierung sind in Anhang 6 ausführlich beschrieben. Es zeigt sich, dass eine zeitliche Streckung beider beteiligten Impulse für die Quanteneffizienz und für die spektrale Bandbreite günstig ist. Die Impulse aus einem NOPA weisen nahezu unabhängig von der gewählten Zentralwellenlänge und der spektralen Breite immer eine zeitliche Länge von etwa 130 fs auf, da das Spektrum der verstärkten Impulse aufgrund der nichtkollinearen Geometrie nicht limitiert wird und daher immer dann Verstärkung auftritt, wenn der 130 fs lange blaue Pumpimpuls mit dem gechirpten Kontinuum eine zeitliche Überlappung hat (siehe Kapitel 2.1).

Zur effizienten Summenfrequenzmischung wird daher nicht der NOPA komprimiert, sondern der fundamentale Impuls aus dem Titan-Saphir-Verstärker zeitlich gestreckt, damit alle Spektralkomponenten des gechirpten NOPA-Impulses unabhängig von der gewählten Zentralwellenlänge und der spektralen Breite gleichermaßen ins Ultraviolette transferiert werden. Die sich dadurch ergebende zeitliche Streckung beider Impulse und die damit verbundene Reduzierung der Spitzenintensität ist auch zur Vermeidung von Sättigungseffekten im optisch-nichtlinearen Kristall vorteilhaft.

Eigene Beiträge III: Achromatische Frequenzverdopplung

Die spektrale Bandbreite von optisch-nichtlinearen Mischprozessen ist generell durch die Phasenanpassung zwischen den beteiligten Wellen limitiert. Daher beschränkt die Dicke des Kristalls die spektrale Bandbreite und damit die minimal mögliche Impulslänge. Zur Erzeugung extrem kurzer Impulse müssen daher besonders dünne Kristalle verwendet werden, um die Phasenfehlanpassung auf Kosten der Mischeffizienz zu vermindern. Kurze blaue Impulse bei etwa 400 nm lassen sich in dünnen Kristallen durch Frequenzverdopplung von Titan-Saphir-Oszillatoren erzeugen [10-11]. Für ultraviolette Impulse mit einer Dauer von weniger als zehn Femtosekunden wären die nötigen Kristalle jedoch unrealistisch dünn und die Effizienz minimal. Das Konzept der direkten Frequenzmischung ist daher zur Erzeugung extrem kurzer ultravioletter Impulse nicht geeignet.

Bei der achromatischen Phasenanpassung [107-109] wird die Winkelabhängigkeit der Phasenanpassung in dicken doppelbrechenden Kristallen ausgenutzt: Verschiedene Spektralkomponenten propagieren mit jeweils passendem Winkel im Kristall und sind dadurch jeweils phasenangepasst. So ergibt sich eine höhere Verdopplungseffizienz [110-111] und eine Justage des Kristalls beim Abstimmen kann vermieden werden [112-114]. Das große Potential der achromatischen Phasenanpassung wurde jedoch bisher noch nicht zur Erzeugung extrem kurzer ultravioletter Impulse ausgenutzt.

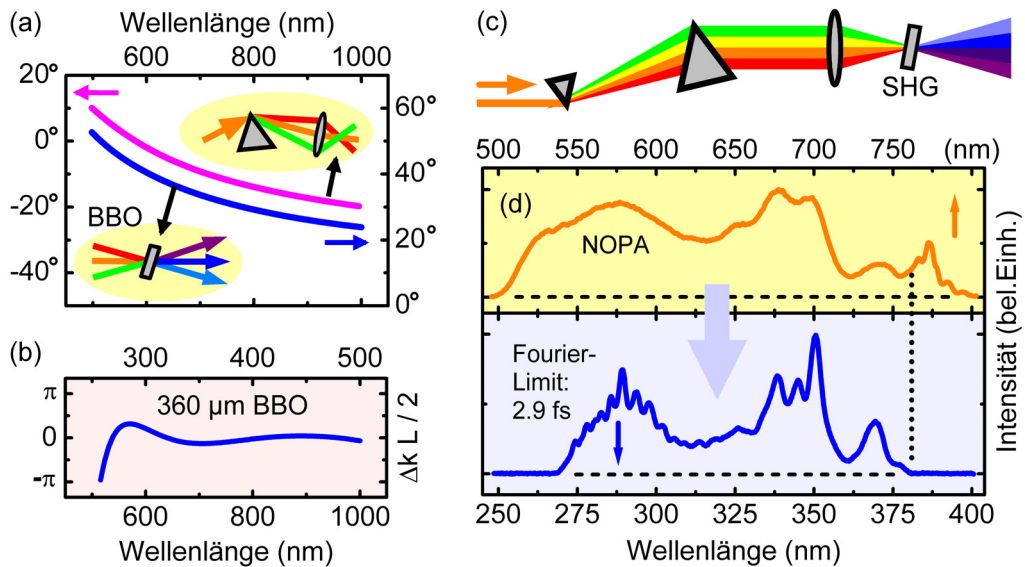


Abb. 13: (a) Phasen Anpassungswinkel für die Frequenzverdopplung in BBO (blau) und Winkel-dispersion von 68.7°-Quarzglas-Prismen in Verbindung mit einer $f=38\text{-mm}$ -Fokussierung (violett). (b) restliche Phasenfehlanpassung bei Subtraktion beider Kurven für einen $L=360\ \mu\text{m}$ dicken BBO-Kristall. (c) Konzept zur achromatischen Phasen Anpassung bei der Frequenzverdopplung (SHG) in einem gemeinsamen Brennpunkt. (d) Extrem breites NOPA-Spektrum im Sichtbaren (orange) und durch achromatische Frequenzverdopplung erzeugtes ultraviolettes Spektrum (blau). Das Fourier-Limit beträgt 2.9 fs.

Dies gelingt durch ein neuartiges, auf Prismen basierendes Konzept zur achromatischen Phasen Anpassung, bei dem auch die höheren Ordnungen der Winkeldispersion an das Phasen Anpassungsverhalten des optisch-nichtlinearen Kristalls angeglichen werden (siehe Anhang 7). Abb. 13(a) und (b) zeigen den optimalen Phasen Anpassungswinkel für BBO für verschiedene Wellenlängen und die durch ein geeignetes Prisma (Quarzglas, Apex-Winkel 68.7°) hervorgerufene Winkeldispersion. Beide Kurven stimmen über einen weiten Spektralbereich hervorragend überein und erlauben die Frequenzverdopplung nahezu des gesamten sichtbaren Spektralbereichs in einem festen Aufbau und mit einem dicken Kristall (siehe Abb. 13). Durch das beschriebene Konzept wird das kollineare Limit der Phasen Anpassung für eine gegebene Kristalldicke um einen Faktor von etwa hundert übertroffen.

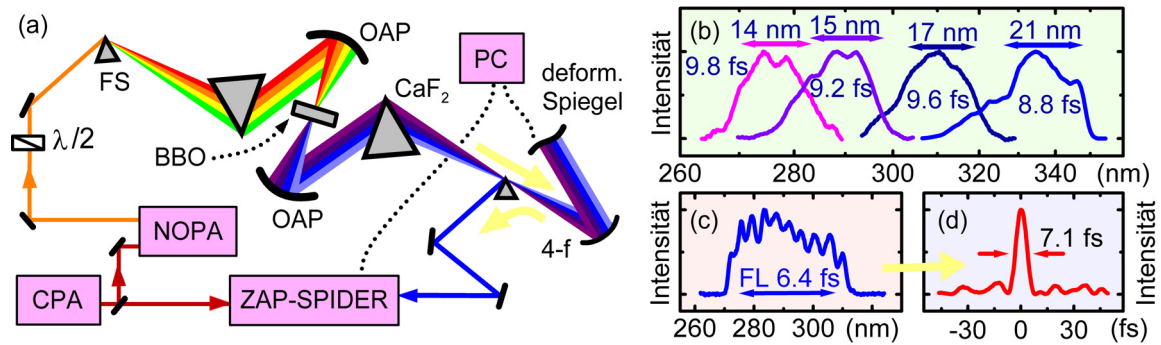


Abb. 14: (a) Experimenteller Aufbau zur achromatischen Erzeugung kürzester ultravioletter Impulse. Die NOPA-Impulse (orange und grün bis rot) werden mit 68.7° -Quarzglas-Prismen (FS) lateral aufgespaltet und die unterschiedlichen Spektralkomponenten werden mit Parabolspiegeln (OAP, $f = 38$ mm) unter jeweils passendem Winkel in einen dicken BBO-Kristall fokussiert. Das ultraviolette Licht (blau bis violett) wird mit Kalzium-Fluorid-Prismen (CaF_2) rekombiniert und kollimiert. Die Impulse werden mit ZAP-SPIDER charakterisiert und die höheren Ordnungen des Chirp werden mit einem deformierbaren Spiegel kompensiert. (b) Durch ausschließliche Justage am NOPA entstehen weit abstimmbare ultraviolette Impulse mit möglichen Impulsdauern von unter 10 fs. (c) Spektrum (Fourier-Limit 6.4 fs) und (d) gemessene zeitliche Form und Phase eines 7.1-fs-Impulses bei 290 nm.

Abb. 14 zeigt den experimentellen Aufbau zur Erzeugung der weltweit bisher kürzesten ultravioletten Impulse (siehe auch Anhang 7). Mit einem NOPA werden durch Streckung des internen Pumpimpulses auf ~ 400 fs spektral extrem breite Impulse erzeugt (siehe Kapitel 2.1). Für die achromatische Phasenanpassung muss die Polarisation mit einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte um 90° gedreht werden. Die NOPA-Impulse werden in einer Sequenz aus zwei antiparallelen Prismen lateral aufgespaltet und mit einem Parabolspiegel ($f = 38$ mm) in einen $360\text{-}\mu\text{m}$ dicken BBO-Kristall fokussiert. Dadurch propagiert jede Spektralkomponente unter passendem Winkel und durch geeignete Wahl des Prismenmaterials und des Schnittwinkels können auch die höheren Ordnungen der resultierenden Winkeldispersion an das Phasenanpassungsverhalten des Kristalls angeglichen werden, so dass eine extrem breite achromatische Phasenanpassung erreicht wird. Zur Rekombination und Kollimierung der ultravioletten Impulse werden Kalzium-Fluorid-Prismen gewählt, da diese ein geeignetes Verhältnis zwischen erster und zweiter Ordnung der Winkeldispersion aufweisen, das dem der Quarzglas-Prismen im Sichtbaren weitestgehend entspricht.

Die Gesamtanordnung wirkt als Kompressor und ist dafür ausgelegt, den anfänglichen Chirp des NOPA zu kompensieren. Das bedeutet, dass die Impulse im Kristall noch zeitlich gestreckt sind, was aber zur Vermeidung von spektralen Einengungseffekten vorteilhaft ist (siehe oben). Durch kombinierte Kompression im Sichtbaren, im Ultravioletten und mit Hilfe eines deformierbaren Spiegels können mit der beschriebenen Anordnung die bisher kürzesten ultravioletten Lichtimpulse mit einer Dauer von nur

sieben Femtosekunden erzeugt werden (siehe Anhang 7). Die Impulse sind weit abstimmbare und nahezu Fourier-limitiert. Eine ausführliche Beschreibung der wesentlichen Aspekte und deren experimentelle Realisierung findet sich in Anhang 8.

Gerade die schnellsten physikalischen und chemischen Prozesse haben oft spektrale Signaturen, die im Ultravioletten liegen. Mit den nun verfügbaren ultravioletten sub-10-fs-Impulsen ist die Untersuchung extrem schneller Prozesse nicht mehr auf spezielle Proben beschränkt, die im sichtbaren oder nahinfraroten Spektralbereich absorbieren.

Ausblick

Die extrem kurzen und weit abstimmbaren ultravioletten Impulse sind von großer Bedeutung für spektroskopische Untersuchungen an kleinen und mittelgroßen Molekülen. Die extrem breiten ultravioletten Spektren sind auch ohne Kompression für die direkte Messung transienter Spektren im ultravioletten Spektralbereich geeignet. Ultraviolette Lichtimpulse sollten auch für die kohärente Kontrolle [90-91] von Vorteil sein, da sie aufgrund ihrer hohen Photonenenergie direkt und nicht über Mehrphotonen-Wechselwirkungen auf Wellenpakete auf elektronischen Potentialflächen wirken.

Ultraviolette Impulse können auch für die Erzeugung isolierter Attosekunden-Impulse nützlich sein [115]. Zur Erzeugung höchst intensiver ultravioletter Impulse mit wenigen Feldzyklen kann das hier beschriebene achromatische Konzept mit einer Strahlgeometrie kombiniert werden, bei der im Kristall kein gemeinsamer Brennpunkt, sondern jeweils kollimierte Teilstrahlen frequenzverdoppelt werden [116].

Das Konzept der achromatischen Frequenzmischung kann auch für die Summenfrequenzmischung von Impulsen unterschiedlicher Zentralwellenlänge ausgenutzt werden. Durch geeignete Winkeldispersion der beteiligten Impulse kann der Mischprozess für sichtbare 20-Femtosekunden-Impulse so eingestellt werden, dass die resultierenden ultravioletten Impulse keine Winkeldispersion aufweisen und ohne Rekombination direkt verwendet werden können [117]. Inwieweit dies auch für kürzere Impulse und andere Wellenlängen gilt, muss allerdings noch untersucht werden.

Bei zukünftigen spektroskopischen Experimenten mit sub-10-fs-Impulsen bei unterschiedlichen Wellenlängen muss beachtet werden, dass die Gruppengeschwindigkeiten der beteiligten Impulse in der Probe unterschiedlich sind [118]. Eine Verschmierung der Zeitauflösung durch diesen Effekt kann für die beschriebenen ultravioletten und sichtbaren 7-fs Impulse selbst durch Wahl einer extrem dünnen Probe von nur 50 μm nicht umgangen werden. Erste Berechnungen¹² zeigen aber, dass dies mit einer nichtkollinearen Geometrie und passender Impulsfrontverkipfung [119] möglich sein wird.

Generell ist die Erzeugung der kürzest überhaupt möglichen elektromagnetischen Impulse bei einer gegebenen Zentralwellenlänge durch die Oszillationsfrequenz des Lichts beschränkt. So liegt für nahinfrarote Impulse die kürzest mögliche Impulsdauer in der Größenordnung von drei Femtosekunden; im Röntgenbereich können jedoch

¹² I. Z. Kozma und P. Baum

auch Attosekunden-Impulse erzeugt werden. Der Spektralbereich der Impulse beschränkt jedoch die spektroskopische Anwendung auf solche physikalischen Systeme, die nach Anregung mit den entsprechenden Wellenlängen überhaupt ultraschnelles Verhalten zeigen. Erste Abschätzungen zum Potential der achromatischen Phasen Anpassung, zur Größenordnung des Chirps und zu den Möglichkeiten der Analyse mit ZAP-SPIDER lassen die Erzeugung und Charakterisierung von ultravioletten 2.5-fs Impulsen mit verfügbaren optischen Komponenten realistisch erscheinen. Solch kurze Impulse im Ultravioletten bieten die Chance, noch deutlich schnellere physikalische Prozesse als bisher untersuchen zu können, ohne das in historischer und hochaktueller Forschung detailliert untersuchte Gebiet der optischen Spektroskopie verlassen zu müssen.

2.8 Charakterisierung der *carrier-envelope*-Phase

Für Prozesse, die auf das elektrische Feld kurzer Impulse reagieren, ist die Phasenbeziehung zwischen den schnellen Oszillationen des Lichtfeldes und der einhüllenden Impulsform (*carrier-envelope*-Phase, CE-Phase) entscheidend. Wie der Chirp ändert sich auch die CE-Phase durch Propagation in dispersiven Materialien, da sich die Phasen- und die Gruppengeschwindigkeiten unterscheiden. Darüber hinaus schwankt die CE-Phase im Allgemeinen auch für unterschiedliche Impulse innerhalb eines Impulszugs.

Überblick

Nach Photoionisation von Atomen werden die generierten Elektronen durch das Lichtfeld in verschiedene Richtungen abgelenkt und aus den Verteilungen kann die CE-Phase abgeleitet werden [120]. Auch die Rate der durch Mehrphotonenprozesse ausgelösten Photoelektronen von einer Gold-Oberfläche hängt von der CE-Phase ab und erlaubt deren Charakterisierung [121]. Bei der Messung von absoluten CE-Phasen in einem Brennpunkt müssen geometrische Effekte wie die Gouy-Phase berücksichtigt werden [122-123].

Mit rein optischen Methoden können zumindest die relativen Schwankungen der CE-Phase durch Interferometrie zwischen verschiedenen Harmonischen gemessen werden [124-126]. Aus der Phasenlage oder der Schwebungsfrequenz der Interferenz ergeben sich dann die Schwankungen der CE-Phase in Relation zu einem konstanten unbekanntem Wert. Eine ähnliche Methode nutzt gleichzeitig mögliche Ein- und Zwei-Photonen-Übergänge in Halbleitern [127]. Für Impulse bei 800 nm können eine spektrale Verbreiterung und die Interferenz zwischen verschiedenen Harmonischen in einem einzigen Kristall durchgeführt werden [128]. Durch Rückkopplung zur Impulsquelle kann die CE-Phase auf eine feste Oszillationsfrequenz [125, 129] oder auf einen festen Wert [130] stabilisiert werden. Impulse mit stabiler CE-Phase erhält man auch durch

Differenzfrequenzmischung zweier Impulse mit identischen Phasenschwankungen [131-133].

Eigene Beiträge

Aufgrund der Phasentreue der optisch-parametrischen Verstärkung sind die Schwankungen der CE-Phase von NOPA-Impulsen durch die Schwankungen der CE-Phase des Saat-Lichts bestimmt. Zur Bestimmung der CE-Phase von verstärkten Impulsen wird üblicherweise ein spektrales Interferenzmuster zwischen verschiedenen Harmonischen mit einem Spektrographen beobachtet. Für das im NOPA verwendete Weißlicht-Kontinuum aus Saphir ist dies jedoch nicht realistisch, da seine langwelligen, nahinfraroten Anteile eine geringe Energie aufweisen, die nicht zur direkten Frequenzverdopplung und zur Beobachtung von Einzelimpulsen ausreicht. Das Konzept der direkten spektralen Interferometrie ist daher zur Bestimmung der CE-Phase von einzelnen schwachen Impulsen ungeeignet.

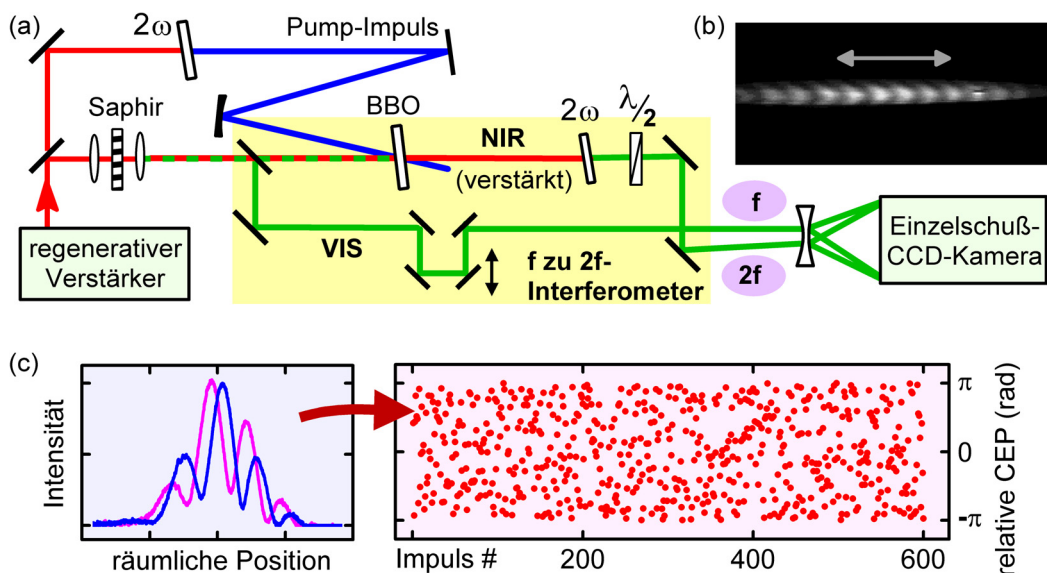


Abb. 15: Messung der CE-Phasen-Schwankungen mit räumlicher f -zu- $2f$ -Interferometrie. (a) Ein Kontinuum aus Saphir (gestrichelt) wird in zwei Teile aufgespalten. Der langwellige, infrarote Teil wird mit Hilfe der zweiten Harmonischen des Pumpimpulses (blau) optisch-parametrisch verstärkt (rot) und in einem dicken BBO-Kristall (2 mm) frequenzverdoppelt. Nach Rotation der Polarisation mit einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und passender zeitlicher Verzögerung interferieren beide Teilimpulse (grün) unter einem kleinen Winkel in einem Strichfokus auf einer schnellen CCD-Kamera. (b) Das resultierende räumliche f -zu- $2f$ -Interferogramm schwankt von Impuls zu Impuls. (c) Aus der räumlichen Phasenlage des Interferogramms lassen sich durch Fourier-Transformation die Schwankungen der CE-Phase des Kontinuums für jeden Einzelimpuls auswerten (rote Punkte).

In der vorliegenden Arbeit werden daher die Schwankungen der CE-Phase vom Pumplaser, vom Weißlicht-Kontinuum und von abstimmbaren NOPA-Impulsen mit einer räumlichen Interferenzanordnung bestimmt (siehe Anhang 10). Dazu wird der schwache, nahinfrarote Anteil des Kontinuums optisch-parametrisch verstärkt und in einem 2 mm dicken optisch-nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt (siehe Abb. 15). Zusammen mit dem sichtbaren Teil des Weißlichts wird dann durch Fokussierung unter einem kleinen Winkel auf eine schnelle CCD-Kamera ein räumliches Interferogramm erzeugt, aus dem sich die Schwankungen der CE-Phase auch ohne Spektrograph für jeden einzelnen Impuls auswerten lassen (siehe Anhang 10). Bei ausreichend stabiler Intensität der Impulse sind auch zwei geeignet platzierte Photodioden zur Einzelschussmessung geeignet und eine schnelle Kamera ist nicht nötig (siehe Anhang 9).

Es zeigt sich, dass die CE-Phasen der Impulse aus dem verwendeten regenerativen Verstärker statistisch fluktuieren. Obwohl für den als Saatlicht verwendeten Faseroszillator eine annähernd stabile CE-Frequenz wahrscheinlich ist, zeigen die verstärkten Impulse aufgrund der niedrigen Repetitionsrate und der regenerativen Verstärkung keinerlei Regelmäßigkeiten. Wegen der Phasentreue der optisch-parametrischen Verstärkung sind daher auch die CE-Phasen-Schwankungen der NOPA-Impulse statistisch (siehe Anhang 10).

Durch die hier beschriebene Messung der CE-Phasenfluktuationen für jeden Einzelimpuls eröffnet sich jedoch die Möglichkeit, auch ohne eine stabilisierte Impulsquelle Prozesse zu untersuchen, die von der CE-Phase abhängen. Die experimentellen Daten müssen dazu ebenfalls für jeden einzelnen Impuls gemessen werden; sie können dann mit den aufgezeichneten Schwankungen der CE-Phase korreliert werden [Anhang 10, 134]. Der Bezugswert der Schwankungen – die absolute CE-Phase – muss dann nur einmalig oder bei Bedarf in größeren Zeitabständen kalibriert werden.

Bedeutung und Ausblick

Impulse mit stabilisierter oder bekannter CE-Phase sind notwendig für die stabile Erzeugung von isolierten Attosekunden-Röntgen-Impulsen [135]. Daneben ist die CE-Phase jedoch auch von entscheidender Bedeutung für phasensensitive spektroskopische Untersuchungen. Während Experimente mit Impulsen bei derselben Wellenlänge meist nicht von der CE-Phase abhängen, ist dies nicht mehr der Fall, wenn ein oder mehrere der beteiligten Impulse durch Frequenzverdopplung oder Summenfrequenzmischung erzeugt werden. Beispielsweise sind *pump/probe*-Messungen mit ultravioletten Pump- und sichtbaren Abfrage-Impulsen davon betroffen, da die Schwankungen der CE-Phase nur einmal in den direkt erzeugten, jedoch zweimal in den frequenzverdoppelten Impulsen auftreten. Meist werden in makroskopischen Proben in flüssiger oder fester Phase dennoch keine Interferenzeffekte beobachtet, da die elektronischen Dephasierungszeiten extrem kurz sind (siehe Kapitel 2.6). Sollen jedoch die Phasen der Molekülzustände direkt untersucht werden, muss die CE-Phase berücksichtigt werden.

Für die kohärente Kontrolle molekularer Quantendynamik benötigt man Impulse mit extrem breiten Spektren und frei einstellbarer Phase. In vielen Fällen sind jedoch spektral getrennte Impulse mit fester Phasenbeziehung ausreichend [136], deren Erzeugung im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals demonstriert wird (siehe Kapitel 2.9). Wenn das für die Kontrolle verwendete Gesamtfeld aus Impulsen aus verschiedenen Harmonischen synthetisiert werden soll, muss die CE-Phase gemessen oder kontrolliert werden.

In Anhang 10 wird der Vorschlag gemacht, intensive Impulse mit fester CE-Phase nicht durch Rückkopplung und Regelung zu erzeugen [130], sondern jeden Einzelimpuls durch direkte elektro-optische Nachbearbeitung zu stabilisieren, gesteuert durch eine Messung der CE-Phase desselben Impulses. Jüngste Resultate zu einer sehr vergleichbaren Selbst-Stabilisierung von Intensitätsschwankungen [137] lassen diesen Vorschlag vielversprechend erscheinen.

2.9 Relative Phasen in mehrfarbigen Impulzügen

Durch eine Charakterisierung der Impulsform mit *ZAP-SPIDER* und eine zusätzliche Messung der CE-Phase ist das zeitliche elektrische Feld eines einzelnen Impulses vollständig bestimmt. Für phasensensitive spektroskopische Untersuchungen, die den Zusammenhang zwischen den quantenmechanischen Phasen in Molekülen und den optischen Phasen der Lichtimpulse ausnutzen, benötigt man jedoch im Allgemeinen mehrere Impulse bei verschiedenen Wellenlängen, die zueinander phasengekoppelt sind. Dafür müssen die Phasenbeziehungen zwischen Impulzügen verschiedener Wellenlänge untersucht und stabilisiert werden. Zwei Titan-Saphir-Oszillatoren mit unterschiedlichen, aber überlappenden Spektren können durch Kreuzphasenmodulation synchronisiert werden [138]. Intensive phasengekoppelte Impulse bei weit abstimmbaren Zentralwellenlängen sind jedoch bisher nicht verfügbar.

Überblick

Impulsquellen mit fester Repetitionsrate weisen ein Spektrum aus einzelnen Moden auf, deren Dichte und Position mit der Repetitionsrate und den Schwankungen der CE-Phase zusammenhängen. In der Metrologie können mit Hilfe solcher Kamm-Spektren optische Frequenzen in den Radiobereich transferiert werden und dort mit großer Präzision gemessen werden [139-143]. Dazu werden typischerweise die Spektren von Titan-Saphir-Oszillatoren oder Faserlasern [144-145] in mikrostrukturierten Glasfasern auf eine Breite von mehr als einer Oktave verbreitert, damit die zweite Harmonische des niederfrequenten Teils mit dem hochfrequenten Teil des Spektrums interferieren kann¹³. Verbreiterte Impulse aus mikrostrukturierten Glasfasern weisen eine hohe interne Ko-

¹³ Die Zusammenhänge zwischen Frequenzkamm, Repetitionsrate und CE-Phase sind in [174] ausführlich beschrieben.

härenz auf [146]; ihre spektrale Phase reagiert jedoch empfindlich auf Amplitudenschwankungen der Pumpimpulse [147].

Für die Erzeugung abstimbarer Impulse in NOPAs werden Einzelfilament-Kontinua aus Festkörpern wie Saphir bevorzugt, da die Spektren stabiler und wesentlich weniger strukturiert sind. Die Verwendung solcher Weißlichtkontinua für die Metrologie sollte prinzipiell möglich sein [148], scheitert aber an den nötigen Pumpenergien, die bei ausreichend hoher Repetitionsrate bisher nicht zur Verfügung stehen. Zwei mit Teilen desselben Pumpimpulses räumlich oder zeitlich getrennt erzeugte Weißlicht-Kontinua sind zueinander kohärent [148-150]. Bisher ist jedoch nicht bekannt, inwieweit Schwankungen der Pumpimpulse die gesamte und die spektrale Phase eines Kontinuums beeinflussen.

Eigene Beiträge I: Phaseneigenschaften von abstimmbaren Impulszügen

Im NOPA wird ein Kontinuum aus Saphir erzeugt und in Ausschnitten verstärkt. Die optisch-parametrische Verstärkung bewahrt die Phase des Saat-Lichts und die Phase von NOPA-Impulsen sollte daher durch die spektrale Phase des Weißlichts

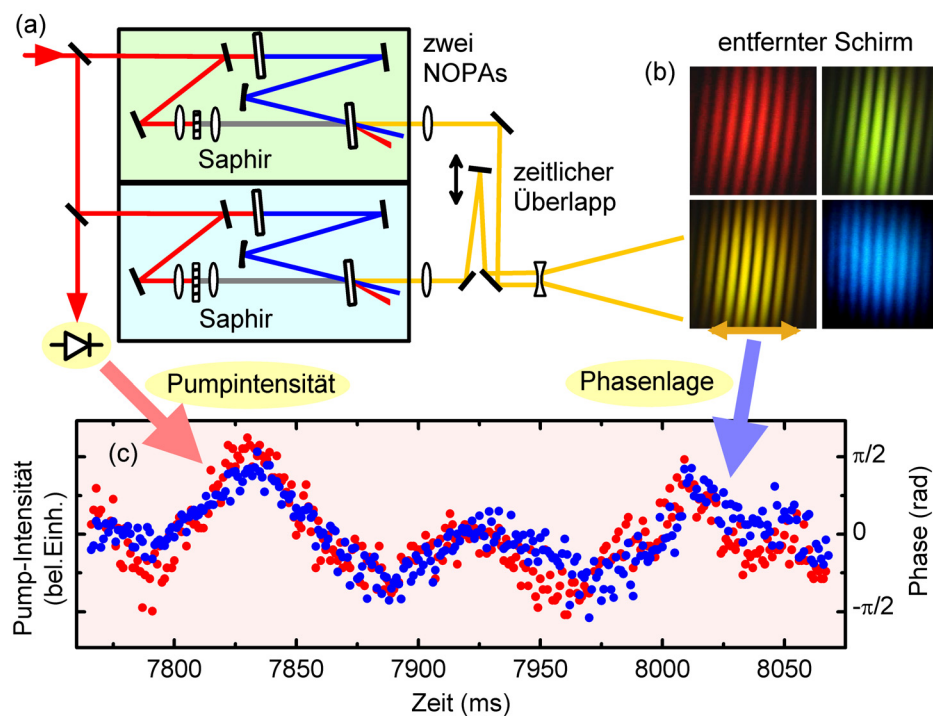


Abb. 16: Phasenkohärenz zweier NOPAs. (a) Zwei NOPAs mit getrennter Weißlichterzeugung werden auf dieselbe Zentralwellenlänge eingestellt. Beide Impulszüge werden unter einem kleinen Winkel auf einem entfernten Schirm zur Interferenz gebracht. (b) Das Interferogramm ist über den gesamten Abstimmbereich der NOPAs zeitlich stabil. (c) Amplitudenschwankungen der Pumpimpulse (rote Punkte) und Phasenlage des Interferogramms (blaue Punkte) für ~250 Einzelimpulse.

bestimmt sein. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Phaseneigenschaften des Kontinuums mit NOPAs zu untersuchen und die gewonnenen Erkenntnisse zur Erzeugung phasenstarrer, intensiver und abstimmbarer Impulse auszunutzen (siehe Anhang 9 und Anhang 11).

In Anhang 9 wird gezeigt, dass zwei getrennte NOPAs mit unterschiedlichen Weißlicht- und Verstärkungseinheiten bei Abstimmung auf überlappende Spektren ein stabiles Interferenzmuster aufweisen. Abb. 16 zeigt die experimentelle Anordnung und die mit einer Fotokamera aufgenommenen Interferogramme für verschiedene Zentralwellenlängen. Die Interferenzmuster schwanken um weniger als eine Periode und die Impulse weisen relative zeitliche Schwankungen von weniger als einer Femtosekunde auf. Zeitlich hochauflösende Experimente mit extrem kurzen Impulsen sind daher nicht durch Mittelung beschränkt, obwohl im NOPA eine Impulsverkürzung von über einer Größenordnung auftritt.

Aus der Lage des Interferogramms kann die relative Phase zwischen den NOPAs für jedes einzelne Impulspaar ausgewertet werden (siehe Anhang 9). Es zeigt sich, dass die kleinen restlichen Schwankungen der relativen Phase direkt mit der Intensität der Pumpimpulse gekoppelt sind. Das Vorzeichen dieses Zusammenhangs ergibt, dass ein stärkerer Pumpimpuls eine Verzögerung der Phase zur Folge hat. Mögliche Mechanismen für diese Kopplung von Pumpintensität und Phase sind der nichtlineare Brechungsindex im Weißlichtkanal, eine räumliche Verschiebung des Beginns der spektralen Verbreiterung durch Selbstfokussierung oder die Lokalisation einer Schockwelle an einer zeitlichen Flanke des Pumpimpulses. Die Größenordnungen und die Vorzeichen dieser Mechanismen werden in Anhang 9 abgeschätzt und diskutiert.

Die in verschiedenen Zusammenhängen beobachtete Kohärenz unterschiedlicher Kontinua bei gleicher Wellenlänge [148, Anhang 9, 149] wirft die Frage auf, ob auch ein fester Phasenzusammenhang zwischen getrennten Spektralkomponenten besteht. Dazu muss definiert werden, was unter Phasenkopplung bei unterschiedlicher Zentralwellenlänge zu verstehen ist.

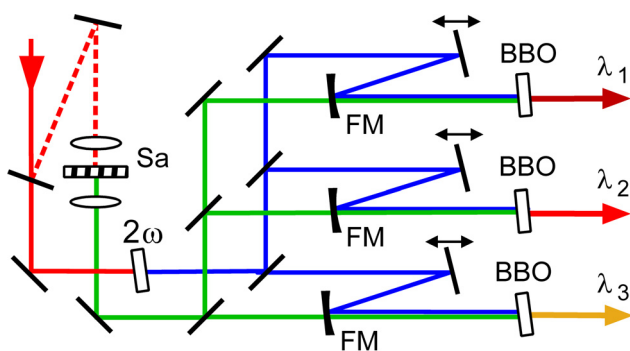


Abb. 17: Erzeugung dreier phasengekoppelter, unabhängig abstimmbarer Impulszüge. Ein Kontinuum aus Saphir (Sa) wird aufgespaltet und jeder Teil (grün) wird in BBO durch einen Pumpimpuls (blau) jeweils nichtkollinear verstärkt. Die Fokussierspiegel FM liegen unterhalb der Zeichenebene.

Die folgende Diskussion ist eine verkürzte und leicht vereinfachte Darstellung der Überlegungen aus Anhang 11. Das komplexe elektrische Feld $E_1(t)$ eines Lichtimpulses mit Zentralfrequenz ω_1 , Phase ϕ_1 und zeitlicher Einhüllender \mathcal{E}_1 ist

$$E_1(t) \propto \mathcal{E}_1(t) e^{i(\omega_1 t - \phi_1)}. \quad (2.9.1)$$

Das elektrische Feld $E_2(t)$ eines zweiten Impulses bei einer unterschiedlichen Zentralwellenlänge ω_2 lässt sich in Relation zum ersten Impuls darstellen:

$$E_2(t) \propto \mathcal{E}_2(t) e^{i(\omega_2 t - \phi_2)} = \mathcal{E}_2(t) e^{i[(\omega_1 t - \phi_1) + \Delta\omega t - \Delta\phi]} \quad (2.9.2)$$

mit $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ und $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$. Der erste Phasenterm von Gleichung (2.9.2) ist identisch mit dem Phasenterm von (2.9.1) und der zweite Term beschreibt eine zeitliche Evolution der Phase aufgrund der unterschiedlichen Zentralwellenlänge, die bei interferometrischer Überlagerung der beiden Impulse eine zeitliche Schwebung verursachen würde. Der dritte Term, $\Delta\phi$, beschreibt eine zusätzliche, zeitunabhängige relative Phase zwischen den beiden Impulsen. Die Impulse innerhalb von Impulszügen werden als phasenstarr bezeichnet, wenn $\Delta\phi$ für alle Impulse konstant ist (siehe Anhang 11).

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens in Impulszügen unterschiedlicher Wellenlänge wird ein gemeinsames Kontinuum zur Saat dreier unabhängig abstimmbarer NOPAs verwendet (siehe Abb. 17). Bei der Weißlichterzeugung entstehen neue Spektralkomponenten und in jedem der drei NOPAs wird ein spektraler Ausschnitt des Kontinuums verstärkt. Die Phase eines NOPA-Impulses ist daher durch die Phase des Kontinuums bei der entsprechenden Zentralwellenlänge bestimmt.

Mit Hilfe eines nichtlinearen Interferometers kann gezeigt werden, dass die drei NOPAs auch bei Abstimmung auf unterschiedliche, nicht überlappende Spektren eine feste Phasenbeziehung aufweisen. Dazu wird die Phasentreue der kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung ausgenutzt (siehe Abb. 18).

Zwei der NOPAs werden dazu verwendet, durch einen elektronisch nicht-resonanten Übergang eine molekulare Schwingungsmode kohärent anzuregen. Eine zweite Wechselwirkung mit einem der NOPA-Impulse führt dann zur kohärenten und phasentreuen Erzeugung von Anti-Stokes-Impulsen bei einer neuen, kürzeren Zentralwellenlänge $\omega_{AS} = 2\omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{Stokes}}$. Zur Analyse der Phasenbeziehung zwischen den NOPAs werden alle Impulse analog zu Gleichung (2.9.2) in Relation zu einem Referenzimpuls (ω_0, ϕ_0) dargestellt (siehe Anhang 11). Für die Anti-Stokes-Impulse ergibt sich dann¹⁴

¹⁴ Die zeitlichen Einhüllenden der Impulse sind für die Phaseneigenschaften nicht von Belang und werden daher in den Gleichungen nicht mitgeführt.

$$\begin{aligned}
E_{AS} &\propto \chi^{(3)} E_{\text{pump}} E_{\text{Stokes}}^* E_{\text{pump}} \propto \\
&\propto e^{2i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{\text{pump}} t - \Delta\phi_{\text{pump}}]} \times e^{-i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{\text{Stokes}} t - \Delta\phi_{\text{Stokes}}]} = \quad (2.9.3) \\
&= e^{i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{AS} t - 2\Delta\phi_{\text{pump}} + \Delta\phi_{\text{Stokes}}]} .
\end{aligned}$$

Die Impulse aus dem dritten NOPA werden als Lokaloszillator direkt auf $\omega_{LO} = \omega_{AS}$ abgestimmt:

$$E_{LO} \propto e^{i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{LO} t + \Delta\phi_{LO}]} . \quad (2.9.4)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (2.9.3) und (2.9.4) zeigt, dass die zeitabhängigen Terme beider Felder gleich sind. Die Anti-Stokes-Impulse können daher mit dem Lokaloszillator ohne zeitliche Schwebung interferieren und die Phase des Interferogramms liefert direkt Informationen über die relativen Phasen der drei NOPAs (siehe Anhang 11). Im Experiment (siehe Abb. 18) wird über lange Zeit ein stabiles Interferogramm gemessen, das Fluktuationen von weniger als 250 mrad rms aufweist. Dies zeigt, dass die Impulszüge aus den drei NOPAs trotz unterschiedlicher Zentralwellenlänge gemäß der oben beschriebenen Definition phasenkoppelt sind.

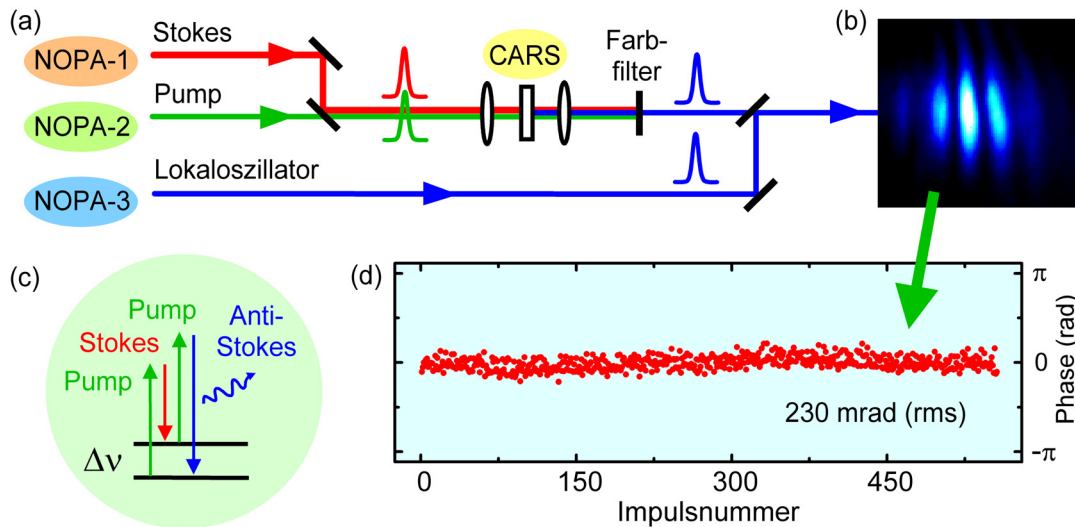


Abb. 18: Nichtlineares Interferometer zur Untersuchung der Phasenbeziehungen in Impulszügen unterschiedlicher Wellenlänge. (a) NOPA-1 (rot) und NOPA-2 (grün) erzeugen durch kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) Impulse bei einer neuen, kürzeren Wellenlänge (blau). NOPA-3 wird direkt auf diese Wellenlänge abgestimmt (Lokaloszillator) und unter einem kleinen Winkel mit den Anti-Stokes-Impulsen zur Interferenz gebracht. (b) Das Interferenzmuster ist stabil. (c) Energie-Schema des CARS-Prozesses. Aufgrund der kohärenten Natur von CARS übernehmen die Anti-Stokes-Impulse die Phaseneigenschaften der Pump- und Stokes-Impulse. (d) Auswertung der Phasenlage zwischen den drei NOPAs für 500 Einzelimpulse. Die Phase zwischen den drei NOPA-Impulszügen ist stabiler als 250 mrad (rms).

Da die drei NOPA-Impulse dieselbe Phase wie das Kontinuum aufweisen, liefern die Messung von relativen Phasen bei verschiedenen Wellenlängen auch eine obere Schranke für Kopplungen der Pumpintensität mit der spektralen Phase des Kontinuums. Nicht nur der Emissionszeitpunkt, sondern auch der Chirp des Weißlichts scheint in hohem Maße unabhängig von den Pumpbedingungen zu sein. Dies bedeutet, dass auch die verstärkten Impulse aus einem NOPA oder OPCPA keine Chirp-Schwankungen aufweisen und daher alle Impulse im Strahl mit einem festen Aufbau gleichermaßen komprimierbar sind. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die stabile Erzeugung extrem kurzer Impulse.

Die enorme spektrale Verbreiterung bei der Kontinuums-Erzeugung in Festkörpern zeichnet sich trotz der vielfältigen Mechanismen [151-155] durch eine hohe Stabilität gegenüber Energieschwankungen aus. Der durch Selbstfokussierung und andere Effekte ausgebildete Kanal zeigt außerdem eine hohe Selbst-Resistenz gegenüber räumlichen Störungen [156]. Die vorgestellten Interferenz-Experimente zeigen darüber hinaus eindeutig, dass auch die absolute und die spektrale Phase eines Kontinuums direkt mit dem Pumpimpuls zusammenhängen und dass restliche Amplituden-zu-Phasen-Kopplungen klein sind.

Eigene Beiträge II: Frequenzkämme von kHz-Quellen

In den beschriebenen Experimenten werden alle Impulse im kHz-Takt emittiert. Durch Fourier-Transformation ergibt sich, dass die Spektren sowohl aus dem verwendeten Titan-Saphir-Verstärker als auch aus den NOPAs daher eine Kamm-Struktur mit einem extrem dichten Modenabstand aufweisen sollten. Während die Kammstruktur von hochrepetierenden Laser-Oszillatoren bestens untersucht ist und auch experimentell für die Metrologie genutzt wird, sind Untersuchungen zur Kammstruktur von Lasersystemen mit niedriger Repetitionsrate bisher nicht bekannt.

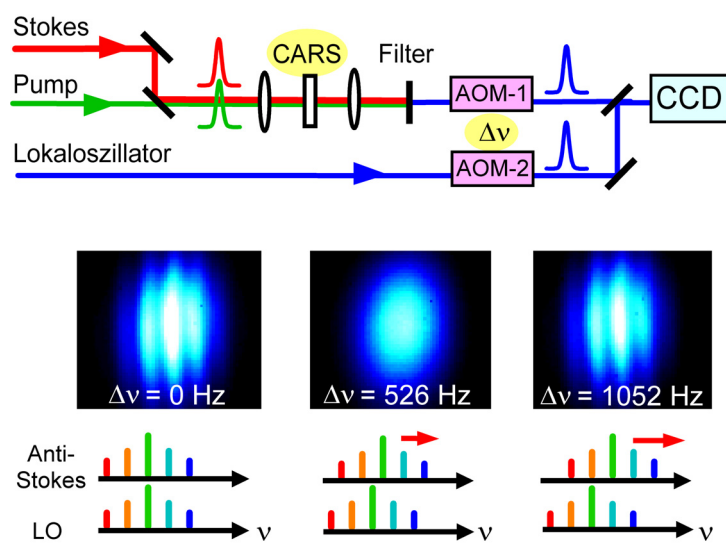


Abb. 19: Interferenzexperiment zur Kammstruktur von kHz-Quellen. Wie oben interferieren Anti-Stokes- und Lokaloszillator (LO) auf einer integrierenden CCD-Kamera. Mit akusto-optischen Modulatoren können die Spektren leicht gegeneinander verschoben werden. Nur für ein ganzes Vielfaches der Repetitionsrate von 1052 Hz ergibt sich ein stabiles Interferogramm.

Abb. 19 zeigt ein Experiment zur Aufklärung des Interferenzverhaltens von Impulsen bei kleinen spektralen Verschiebungen mit Hilfe der phasenkohärenten NOPAs. Wie oben beschrieben interferieren die durch kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung erzeugten Impulse mit einem phasengekoppelten Lokaloszillator. Zusätzlich werden jedoch akusto-optische Modulatoren in beide Strahlengänge eingefügt, die durch Summenfrequenzmischung beide Spektren jeweils um kleine Frequenzen verschieben können. Abbildung 19 zeigt, dass nur dann ein stabiles Interferogramm auftritt, wenn die relative spektrale Verschiebung auf ein ganzes Vielfaches der Repetitionsrate eingestellt wird. Für spektrale Verschiebungen von halbzahligem Repetitionsraten treten keine stabilen Interferogramme auf. Diese Interferenzeffekte deuten darauf hin, dass die Spektren der NOPA-Impulse Frequenzkämme mit einem Modenabstand gemäß der Repetitionsrate von 1052 Hz sind (siehe Anhang 11).

Ausblick

Mit den nun verfügbaren, phasenstarreren Impulsen können quantenmechanische Phasen von Molekülzuständen direkt präpariert und mit einem Lokaloszillator abgefragt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, nicht nur die Dynamik von Populationen, sondern auch die Phasenentwicklung von Polarisationen in makroskopischen Proben untersuchen zu können. In ersten Experimenten werden bereits die unterschiedlichen Dephasierungszeiten von Schwingungsmoden zur Trennung resonanter und nicht-resonanter Raman-Signale ausgenutzt (siehe Kapitel 2.10 und Anhang 12).

Für die kohärente Kontrolle von chemischen Reaktionen sind oft extrem komplexe Impulse nötig, deren Synthese nun auch durch Kombination verschiedener phasenstarrer Impulse bei unterschiedlichen Wellenlängen möglich ist. Selbst Impulse aus verschiedenen Harmonischen können verwendet werden, wenn neben der relativen Phase auch die CE-Phase stabilisiert wird. Damit sollte erstmals eine gezielte Beeinflussung und Kontrolle von Wellenpaketen auf elektronisch angeregten Potentialflächen vom ultravioletten bis zum nahinfraroten Spektralbereich möglich sein.

2.10 Heterodyn-Detektion von kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung: Identifikation von Molekülen anhand ihrer Dephasierungsdynamik

Durch kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) können geeignet gewählte Schwingungsmoden in Molekülen selektiv angeregt und detektiert werden. In der Mikroskopie erlaubt dies die Aufnahmen kontrastreicher Bilder, ohne die relevanten mikroskopischen Strukturen mit Farbstoffen markieren zu müssen [157-159]. Dies ist insbesondere für biologische und medizinische Anwendungen von großer Bedeutung. Eine übersichtliche Darstellung der Prinzipien der CARS-Mikroskopie findet sich in [159] und verschiedene experimentelle Schemata sind in [158] ausführlich beschrieben.

Überblick

Bei der CARS-Mikroskopie wird eine Schwingungsmode im zu untersuchenden Molekül mit Hilfe eines Pump- und eines Stokes-Impulses angeregt, deren Differenzfrequenz auf die Resonanz im Molekül abgestimmt ist. Eine zweite, inelastische Wechselwirkung mit dem Pumpimpuls erzeugt dann Anti-Stokes-Impulse, die unter Energie- und Impulserhaltung abgestrahlt und detektiert werden [159]. Trotz ihrer hohen spektralen Breite kann auch mit Femtosekunden-Impulsen eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden, wenn die Impulse so gechirpt werden, dass die Differenzfrequenz zu jedem Zeitpunkt genau der Molekülschwingung entspricht [160].

Ein entscheidendes Problem bei der CARS-Mikroskopie sind nicht- oder teilweise resonante Signale von anderen in der Probe vorhandenen Substanzen wie zum Beispiel Lösungsmitteln [158]. Der resonante Anteil eines CARS-Signals kann durch spektrale Interferenz zwischen einer resonanten und einer zweiten, komplett nicht-resonanten Probe separiert werden [161]. Die für Femtosekunden-Impulse mögliche Steigerung der Effizienz und vor allem der Selektivität durch absichtliches Chirpen der Impulse [160] ist damit allerdings nicht kombinierbar. Nicht-resonante Signalbeiträge lassen sich auch durch Verwendung infraroter Impulse [157], durch Ausnutzung verschiedener Depolarisationsraten [162], durch Impulsformung [163], oder für kleine Partikel durch Detektion in Rückwärtsrichtung [164] reduzieren. Dennoch limitieren nicht-resonante Signalbeiträge die erreichbare Selektivität und den Kontrast in der CARS-Mikroskopie.

Eigene Beiträge

Ein prinzipieller Unterschied zwischen resonanten und nicht-resonanten Raman-Übergängen ist die unterschiedliche Dephasierungszeit. Eine durch die Lichtimpulse erzeugte makroskopische Polarisation in einer flüssigen Probe besteht im Falle resonanter Übergänge typischerweise für einige Pikosekunden, bis die Einzelmoleküle durch Stöße mit dem Lösungsmittel oder durch andere Wechselwirkungen mit der Umgebung außer Phase geraten. Nicht-resonante Polarisationen hingegen bestehen überhaupt nur während der Wechselwirkung mit dem Lichtfeld. Dies erlaubt die Unterscheidung von resonanten von nicht- oder schwach-resonanten Signalbeiträgen anhand der unterschiedlichen Dephasierungszeit [165].

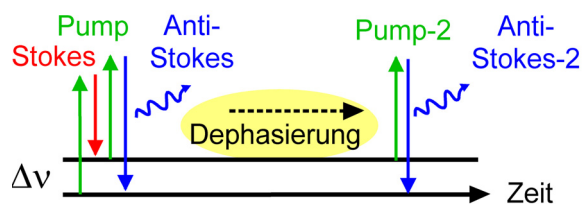


Abb. 20: Energie- und Zeitschema zur dephasierungs-selektiven Detektion von kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung mit phasengekoppelten Impulsen. Pump- (grün), Stokes- (rot), und Anti-Stokes-Impulse (blau).

Die in CARS-Prozessen erzeugten Signalbeiträge sind zu den eingestrahlten Feldern kohärent [166]. Mit den nun verfügbaren phasengekoppelten Impulsen bei unterschiedlichen Wellenlängen (siehe Kapitel 2.9) kann daher durch zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion die Dephasierungsdynamik in der Probe zur Separation unerwünschter Signalbeiträge ausgenutzt werden (siehe Anhang 12). Das Prinzip der Heterodyn-Detektion ist die interferometrische Überlagerung eines schwachen Mess-Impulses E_{CARS} mit einem starken kohärenten Lichtfeld E_{LO} (Lokaloszillator). Auf einem integrierenden Detektor ergibt sich dann abhängig von der Phasenverschiebung $\Delta\phi$ die Intensität I gemäß

$$I = |E_{\text{CARS}}|^2 + |E_{\text{LO}}|^2 + 2|E_{\text{CARS}}E_{\text{LO}}| \cos \Delta\phi. \quad (2.10.1)$$

Durch Messung von I für mindestens vier verschiedene Phasenverschiebungen $\Delta\phi$ kann dann die Intensität des Kreuzterms untergrundfrei ausgewertet werden. Diese ist proportional zur elektrischen Feldstärke des schwachen Mess-Impulses und weist dennoch eine absolute Stärke in der Größenordnung des Lokaloszillatorfeldes auf. Dadurch können auch mit einfachen Detektoren schwache Signale mit einer durch das Schrotrauschen limitierten Sensitivität gemessen werden.

Für die beschriebene Anwendung zur Unterscheidung verschiedener Moleküle anhand ihrer Dephasierungsdynamik wird außerdem ausgenutzt, dass nicht interferenzfähige Felder wirksam unterdrückt werden. Abb. 20 zeigt das Prinzip der zeitlich verzögerten Heterodyn-Detektion für die CARS-Mikroskopie: Ein erster Pump-Impuls (grün) und ein Stokes-Impuls (rot) werden kollinear überlagert und erzeugen im Probenvolumen eine makroskopische und zunächst kohärente Polarisation der Schwingungszustände in den Molekülen. Unabhängig von der Resonanzbedingung wird dann zunächst sowohl vom zu untersuchenden Molekül, aber auch durch nicht- oder teilweise resonante Beiträge vom Lösungsmittel ein Anti-Stokes-Signal (blau) erzeugt. Die makroskopische Polarisation zerfällt allerdings für nicht-resonante Übergänge sofort und bleibt nur für resonante Schwingungsmoden für kurze Zeit stabil. Ein zweiter, zeitlich verzögerter Impuls (grün) wird daher ausschließlich von den gewünschten Molekülen gestreut und erzeugt ein zweites, zeitlich verzögertes Anti-Stokes-Signal, das keinen Untergrund durch nicht-resonante Beiträge mehr enthält.

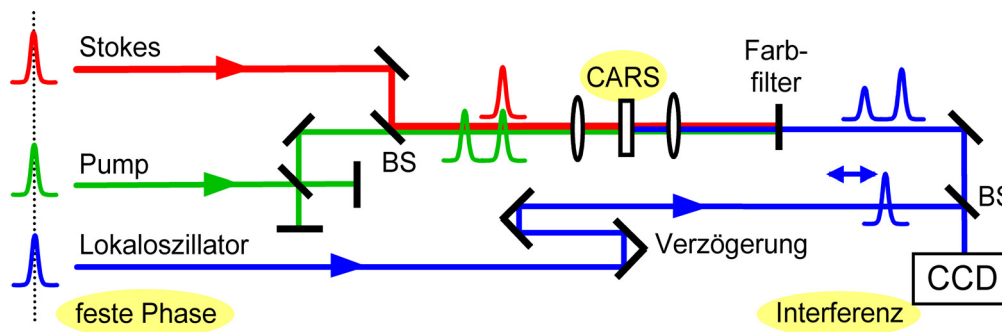


Abb. 21: Kontrast- und Selektivitätserhöhung bei der kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) durch zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion. Ein Stokes- (rot) und zwei zeitlich gegeneinander verzögerte Pumpimpulse (grün) erzeugen zwei Anti-Stokes-Impulse (blau), von denen der zweite jedoch nur innerhalb der molekularen Dephasierungszeit auftritt. Ein phasengekoppelter Lokaloszillator (blau) wird mit den Anti-Stokes-Signalen unter einem kleinen Winkel zur Interferenz gebracht. Durch zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion kann der zweite Anti-Stokes-Impuls unabhängig vom ersten gemessen werden.

Für die geplante Anwendung in der Mikroskopie müssen allerdings für eine hohe Ortsauflösung alle beteiligten Lichtbündel kollinear sein [158]. Es stellt sich daher die Frage, wie die beiden Anti-Stokes-Signale bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit voneinander getrennt werden können. Eine Möglichkeit ist die Verwendung einer zusätzlichen, getrennten Wellenlänge für den zweiten Pumpimpuls [167] und die damit mögliche spektrale Unterscheidung der beiden Anti-Stokes-Impulse. Durch die neue Wellenlänge sind jedoch eine Vielzahl neuer Mischprozesse möglich, die in realistischen Proben zu zusätzlichen Störsignalen führen.

Ein neuartiges, rein passives Konzept ist die zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion mit einem phasengekoppelten Lokaloszillator-Impuls, dessen Wellenlänge auf das Anti-Stokes-Signal abgestimmt wird (siehe Anhang 12). Dies ist möglich, wenn bei der Anti-Stokes-Wellenlänge ein zu Pump- und Stokes-Impuls kohärenter Referenzimpuls zur Verfügung steht. Abb. 21 zeigt das Prinzip des Aufbaus. Von den drei in Kapitel 2.9 beschriebenen phasengekoppelten NOPAs wird einer als Pump-, einer als Stokes- und einer als Lokaloszillator verwendet. Mit einem verstimmteten Michelson-Interferometer werden zwei zeitlich gegeneinander verzögerte Pump-Impulse erzeugt. Diese werden mit einem Strahlteiler (BS) kollinear mit einem Stokes-Impuls überlagert und mit einer Linse in die Raman-aktive Probe fokussiert. Das Anti-Stokes-Signal wird kollimiert, mit einem Farbfilter isoliert und mit den Lokaloszillator-Impulsen unter einem kleinen Winkel auf einer CCD-Kamera zur Interferenz gebracht.

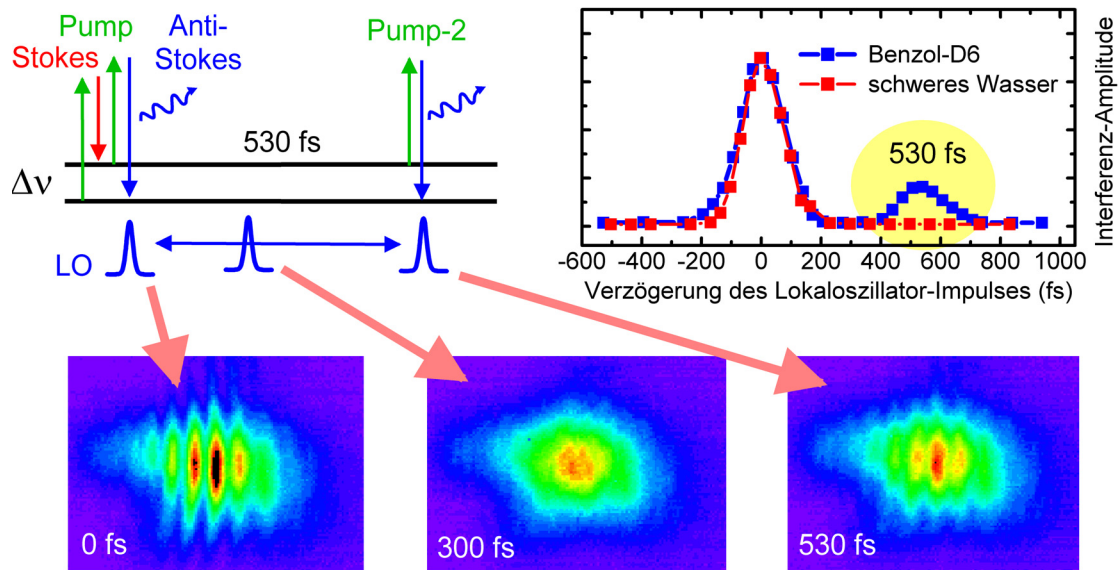


Abb. 22: (a) Impuls-Schema zur zeitlich verzögerten Heterodyn-Detektion von kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung. Pump- (grün) und Stokes-Impuls (rot) erzeugen eine molekulare Polarisation. Nur im Falle einer langsamen Dephasierung kann ein zweiter, zeitlich verzögerter Pump-Impuls (grün) inelastisch gestreut werden (blau). (b) Durch Heterodyn-Detektion mit Hilfe eines zeitlich abstimmbaren Lokaloszillatorimpulses (LO, blau) können die beiden Anti-Stokes-Signale voneinander getrennt werden, da nur bei zeitlicher Überlappung ein Interferenzkontrast entsteht. (c) Auftragung der Interferenzamplitude gegen die Verzögerungszeit des LO. Bei 530 fs entsteht nur für das resonante Benzol-D6 (blaue Quadrate), nicht jedoch für das schnell dephasierende schwere Wasser (rote Quadrate) ein Interferenzmuster.

Abb. 22 zeigt, wie sich mit dieser Methode unterschiedliche molekulare Spezies anhand ihrer Dephasierungszeit identifizieren lassen. Die zu trennenden Moleküle sind deuteriertes Benzol und schweres Wasser, das wegen seiner breiten Raman-Banden als ungünstiges Lösungsmittel für die CARS-Mikroskopie gilt. Die Wellenlänge des Pump- und des Stokes-Impulses werden mit 565 nm beziehungsweise 650 nm auf die Raman-aktive, symmetrische C-D-Streckschwingung des deuterierten Benzols abgestimmt (2293 cm^{-1}). Das schwere Wasser hat in diesem Bereich eine überlappende, breite Raman-Bande, die auf eine schnelle Dephasierung schließen lässt. Aus der Linienbreite der Raman-Mode des deuterierten Benzols ergibt sich eine Dephasierungszeit von $> 1.3 \text{ ps}$. Die Zeitverzögerung zwischen den beiden Pumpimpulsen ist daher mit 530 fs so eingestellt, dass ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Substanzen zu erwarten ist.

Der dritte phasengekoppelte NOPA wird auf die Wellenlänge der erzeugten Anti-Stokes-Impulse (500 nm) abgestimmt. Bei festgehaltener Zeitordnung beider Pump- und des Stokes-Impulses wird dann der Lokaloszillator zeitlich durchgeföhrt und jeweils ein Interferogramm unter einem kleinen Winkel aufgenommen. Unabhängig von der Verzögerung des LO-Impulses wird zwar stets die integrale Intensität von beiden Anti-Stokes-Beiträgen und vom LO-Impuls gemessen, aber nur für eine Verzögerung des LO-

Impulses von null oder 530 fs entsteht ein Interferenzmuster. Der Kontrast des Interferogramms ist direkt proportional zur elektrischen Feldstärke des zeitlich überlappenden Anti-Stokes-Beitrags (Heterodyn-Detektion). Bei einer Verzögerung des LO-Impulses von 530 fs tritt dieser ausschließlich für das deuterierte Benzol und nicht für das schwere Wasser auf.

Mit dem beschriebenen Konzept der zeitlich verzögerten Heterodyn-Detektion wird also sowohl eine durch das Schrotrauschen limitierte Sensitivität als auch eine komplette Trennung von resonanten und unerwünschten nicht-resonanten Signalbeiträgen erreicht. So kann gegenüber konventioneller CARS-Spektroskopie mit einer mindestens 100-fach höheren Selektivität zwischen Spezies mit unterschiedlichen Dephasierungszeiten unterschieden werden (siehe Anhang 12).

2.11 Mikroskopische Bildgebung der molekülspezifischen Dephasierungsdynamik

Die in Kapitel 2.10 und Anhang 12 beschriebene Methode zur Identifikation individueller Moleküle anhand ihrer Dephasierungsdynamik kann für die chemische Bildgebung angewendet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, in einem Mikroskop kontrastreiche, untergrundfreie und molekülspezifische Bilder von technischen und biologischen Proben zu erhalten.

Dazu werden die drei phasenkohärenten NOPAs mit der in Kapitel 2.10 und Anhang 12 beschriebenen zeitlichen Abfolge kollinear in ein Mikroskop eingekoppelt. Als abbildende Elemente dienen dabei zwei achromatische Objektive mit einer numerischen Apertur von 0.75 und einer 40-fachen Vergrößerung. Die optische Abbildung im Mikroskop ist für 200 μm dicke Objektträger aus Quarzglas kompensiert. Als Probe dienen Polystyrol-Kugeln mit einem Durchmesser von 10 μm in einer Wasser-Suspension. Zur Aufnahme zweidimensionaler Bilder¹⁵ wird der Objektträger mit Piezo-Verstellern lateral durch den Brennpunkt der Mikroskop-Abbildung verschoben.

Die Wellenlängen der NOPAs werden auf eine Raman-Bande von Polystyrol bei 1600 cm^{-1} eingestellt. Die Anti-Stokes-Impulse werden mit einem Interferenzfilter von den Pump- und den Stokes-Impulsen abgetrennt und zusammen mit dem Lokaloszillator interferometrisch in eine *single-mode*-Glasfaser eingekoppelt. Als Detektor dient ein Photomultiplier, dessen Strom bei einer Laser-Repetitionsrate von einem kHz für jeden Einzelimpuls gemessen und im Rechner aufgezeichnet wird. Für die Heterodyn-Detektion werden mit einem Piezoversteller jeweils vier Lokaloszillator-Impulse um $\Delta\phi = 0, \pi/2, \pi,$ und $3\pi/2$ verzögert. Aus einem derartig phasenverzögerten Viererpaar kann die Interferenzamplitude und damit das relevante Messsignal extrahiert werden (siehe Anhang 12).

¹⁵ Die konfokale Mikroskopie ermöglicht auch die Messung dreidimensionaler Strukturen. Dies ist mit der beschriebenen Anordnung möglich, wurde jedoch noch nicht durchgeführt.

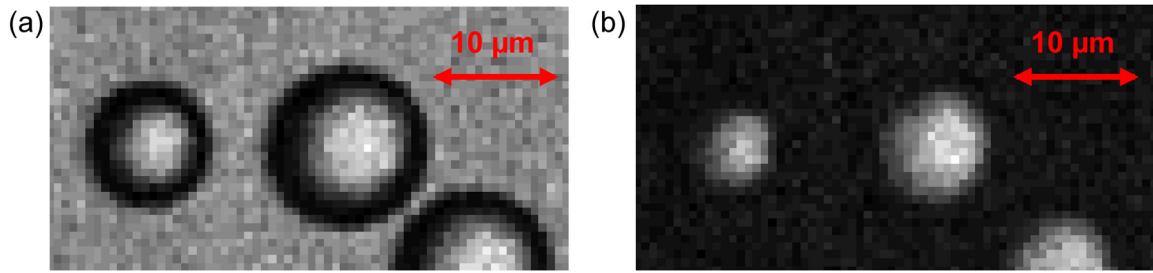


Abb. 23: CARS-mikroskopische Aufnahmen von Polystyrol-Kugeln in einer Wasser-Suspension. (a) Ohne Ausnutzung der unterschiedlichen Dephasierungsdynamik haben die Kugeln und das umgebende Wasser etwa dieselbe Intensität. (b) Durch zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion ist der Untergrund vom Wasser vollständig unterdrückt. Die Schatten in (a) sind Streueffekte an den Rändern der Kugeln.

Abb. 23 zeigt eine mikroskopische Aufnahmen von Polystyrol-Kugeln in Wasser mit und ohne zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion. Während in (a) außerhalb der Kugeln ein deutlicher Untergrund von Wasser beobachtet wird, ist dieser in (b) nahezu vollständig unterdrückt, da die Messung nur für solche Moleküle ein Signal liefert, deren Dephasierung ausreichend langsam ist. Diese ersten Resultate demonstrieren, dass mit dem in Kapitel 2.10 und Anhang 12 eingeführten Konzept der zeitlich verzögerten Heterodyn-Detektion kontrastreiche und anhand der Dephasierungsdynamik molekülspezifische Bilder von technischen Proben gemessen werden können.

Ausblick

Im vorgestellten Experiment wird zur Auswertung der Interferenzamplitude eine Quadratur-Detektion mit vier aufeinander folgenden Laser-Impulsen verwendet. Zur Unterdrückung von technischem Rauschen könnte der Interferenzkontrast auch durch spektrale Verschiebungen mit akusto-optischen Modulatoren in Verbindung mit einer schmalbandigen Frequenzfilterung gemessen werden (vergleiche Kapitel 2.9).

Über die bekannten Vorzüge der CARS-Mikroskopie hinaus – hohe Auflösung durch konfokale Detektion und direkt Abbildung ohne chemische Markierung – eröffnet die zeitlich verzögerte Heterodyn-Detektion die Möglichkeit, neben der Raman-Selektivität auch zusätzlich die Dephasierungsdynamik der Probe abzubilden. Darüber hinaus sollte die um zwei Größenordnungen verbesserte Unterdrückung von Lösungsmittelsignalen und die erhöhte Empfindlichkeit durch Heterodyn-Detektion auch den höchst empfindlichen Nachweis gefährlicher biologischer Substanzen wie beispielsweise Anthrax (Milzbrand) erleichtern [168].

Als Ergänzung und in Verbindung mit bekannten Konzepten zur CARS-Mikroskopie [158] wird die zeitlich verzögerten Heterodyn-Detektion für die hochauflösende, selektive und sensitive Abbildung von interessanten Proben aus Biologie, Medizin und Technik von großem Nutzen sein.

3 Generelle Erkenntnisse

In den bisherigen Kapiteln und in den abgedruckten Veröffentlichungen ist ausführlich beschrieben, mit welchen neuen Konzepten sich extrem kurze und phasengekoppelte Impulse bei verschiedensten Wellenlängen erzeugen lassen, welche Bedeutung sie für experimentelle Untersuchungen haben, und welche ersten spektroskopischen Messungen damit durchgeführt wurden. Aus der Kombination der bisher vorgestellten Resultate lassen sich jedoch auch allgemeinere Erkenntnisse zur nichtlinearen Optik und zur phasensensitiven Spektroskopie ableiten. Diese generellen Schlussfolgerungen sollen im Folgenden zusammenfassend dargestellt werden.

3.1 Zeitliche Streckung und Winkeldispersion in der nichtlinearen Optik

Impulse, die aus nur wenigen Zyklen des elektromagnetischen Feldes bestehen, haben ein extrem breites Spektrum und eine hohe zeitliche Spitzenintensität. Beide Eigenschaften sind aufgrund der inhärenten Zusammenhänge zwischen Phasenanpassung und Kristalldicke und wegen materialbedingter Sättigungseffekte für optisch-nichtlineare Mischprozesse ungünstig. Die optisch-nichtlineare Konversion von immer kürzeren Impulsen scheint daher an fundamentale technische Grenzen zu stoßen. In vielen eigenen Experimenten wird jedoch demonstriert, wie derartige Beschränkungen erfolgreich überwunden werden können. Trotz der extremen Eigenschaften der kurzen Impulse können effiziente Konzepte zur nichtlinearen Optik gefunden werden, wenn bisher oft vernachlässigte Parameter wie die zeitlich-spektrale Streckung oder die räumliche Dispersion der Impulse gezielt ausgenutzt werden.

Bei mehreren der vorgestellten Konzepte zur Frequenzkonversion zeigt sich, dass eine zeitliche Streckung der beteiligten Impulse vorteilhaft ist. Dies sind die gestreckte optisch-parametrische Verstärkung (Kapitel 2.1), die gestreckte Summenfrequenzmischung (Kapitel 2.7 II), und die kollineare sowie die achromatische Frequenzverdopplung (Kapitel 2.7 I und III). Die Streckung von Impulsen bei optisch-nichtlinearen Wechselwirkungen kann aufgrund folgender Gründe günstig sein:

(1) *Energie und Intensität*: Die Gesamtenergie ist bei gestreckten Impulsen auf einen größeren Zeitraum verteilt und Sättigungs- und Rückkonversionseffekte sowie kaskadierte Prozesse können vermieden werden. Dies kann beispielsweise zur Erzeugung höchst intensiver Impulse durch *OPCA* ausgenutzt werden [36-37].

(2) *zeitlich-spektrale Zusammenhänge*: Bei gegebener Länge eines der beteiligten Impulse müssen die anderen an dessen Länge angepasst werden, um eine zeitliche oder im Falle gepulster Impulse auch eine spektrale Einengung zu vermeiden (Kapitel 2.1 und 2.7 II). Diese Längenanpassung sollte für den experimentell unkritischsten der beteiligten Impulse durchgeführt werden, so dass die Stabilität und Strahlqualität der Gesamtanordnung möglichst wenig eingeschränkt werden. Eine variable zeitliche Streckung

kann auch zur gezielten Beeinflussung der spektralen Breite der Impulse beispielsweise aus einem NOPA ausgenutzt werden.

(3) *Chirp-Transfer*: Unter Ausnutzung des Transfer-Verhaltens der verschiedenen Ordnungen des Chirps können durch Überkompression vor dem optisch-nichtlinearen Mischprozess die Chirp-Eigenschaften der resultierenden Impulse gezielt beeinflusst werden. Die Impulse sind dann während der optisch-nichtlinearen Wechselwirkung zeitlich gestreckt. So gelingt beispielsweise die Erzeugung von komprimierten ultravioletten Impulsen mit ausschließlicher Kompression im Sichtbaren (siehe Kapitel 2.7).

(4) *Vermeidung von Phasen-zu-Amplituden-Kopplung*: Eine zeitliche Streckung der beteiligten Impulse ist oftmals dann von Vorteil, wenn höhere Ordnungen des Chirp vorhanden sind. Im Spektralbild lassen sich Konversionsprozesse von kurzen Impulsen als Superposition und Interferenz aller möglichen Frequenzmischungen zwischen gleichzeitig auftretenden Spektralkomponenten verstehen. Daher können sich höhere Ordnungen Chirp durch Interferenz auf die Form des erzeugten Spektrums und auf die Konversionseffizienz auswirken. Durch absichtliche Streckung kann vermieden werden, dass zu viele Spektralkomponenten mit unterschiedlicher Phase gleichzeitig im Kristall lokalisiert sind und Mischprozesse zwischen getrennten Spektralkomponenten desselben Impulses können dadurch unterdrückt werden.

Diese Punkte zeigen, dass bei Konzepten zur optisch-nichtlinearen Frequenzkonversion gerade für besonders kurze Impulse eine Betrachtung der zeitlich-spektralen Eigenschaften der Transferprozesse essentiell ist. Entgegen intuitiver Annahmen ist die bestmögliche Kompression für viele Mischprozesse oftmals ungünstig und erst die gezielte zeitliche Streckung der beteiligten Impulse führt zu den gewünschten Resultaten.

In optisch-nichtlinearen Kristallen ist die spektrale Bandbreite von Mischprozessen generell durch die Phasenanpassung und damit durch die Kristalldicke limitiert. Die destruktive Interferenz zwischen den beteiligten Wellen, aber auch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der beteiligten Impulse führen in dicken Kristallen zu spektraler Einengung und zu verminderter Effizienz. Derartige Probleme können umgangen werden, wenn die räumlich-spektralen Eigenschaften der Impulse berücksichtigt werden.

(1) *Nichtkollineare Phasenanpassung*: Zwei oder mehrere Impulse, deren Spektralkomponenten jeweils kollinear propagieren, können unter einem Winkel überlagert werden. Mit einer solchen nichtkollinearen Geometrie kann in vielen Fällen neben der Phasengeschwindigkeit auch die Gruppengeschwindigkeit mehrerer Impulse aneinander angepasst werden. So laufen im NOPA der Signal- und der Idler-Impuls mit gleicher Gruppengeschwindigkeit¹⁶ und verstärken sich gegenseitig während des kompletten Wegs durch einen dicken Kristall [20]. Es muss allerdings berücksichtigt werden,

¹⁶ Der Pumpimpuls weist jedoch im allgemeinen eine abweichende Gruppengeschwindigkeit auf. Dies ist aber aufgrund seiner zeitlichen Länge unkritisch.

dass aufgrund der Impulserhaltung mindestens einer der beteiligten Impulse eine Verkipfung der Impulsfront aufweisen muss. Im NOPA ist dies der nicht genutzte Idler-Impuls.

(2) *achromatische Phasenanpassung durch Winkeldispersion*: Die verschiedenen Spektralkomponenten innerhalb eines Impulses können mit unterschiedlichen Winkeln propagieren. Durch Anpassung der Winkeldispersion an die Eigenschaften des optisch-nichtlinearen Kristalls kann die Phasenanpassung für jede Spektralkomponente individuell sichergestellt werden. Die im Mischprozess erzeugten neuen Impulse weisen dann ebenfalls eine Winkeldispersion auf, die wieder kompensiert werden muss. Solange ein Mischprozess in einem gegebenen Kristall für jede einzelne im Impuls-Spektrum vorhandene Frequenz möglich ist, ist mit Hilfe der achromatischen Phasenanpassung auch die gleichzeitige Konversion von entsprechend breiten Impulsen grundsätzlich möglich.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten erfolgreichen Experimente zur nichtlinearen Optik mit zeitlich gestreckten und räumlich dispersiven Impulsen zeigen, dass die optisch-nichtlineare Frequenzmischung in Kristallen auch für extrem kurze Impulse mit extrem breiten Spektren nicht prinzipiell limitiert ist, wenn die weiteren Freiheitsgrade wie räumliche und zeitliche Dispersion korrekt berücksichtigt werden. In den vorgestellten Konzepten zur Frequenzmischung wird daher generell nicht versucht, die Parameter von optisch-nichtlinearen Kristallen weiter zu optimieren, sondern es werden die räumlichen und zeitlichen Eigenschaften der Impulse an die Gegebenheiten der optisch-nichtlinearen Wechselwirkung angepasst. So können viele konventionelle Limits in der nichtlinearen Optik erfolgreich überwunden werden.

3.2 Optische Phasen und Quantenzustände in Molekülen

Viele der eigenen Arbeiten beinhalten Resultate zu den Phaseneigenschaften kurzer Lichtimpulse. Die Erkenntnisse daraus lassen sich in drei Kategorien zusammenfassen:

(1) *Darstellung*: Zur Beschreibung der Zusammenhänge innerhalb eines einzelnen Impulses ist die Betrachtung der spektralen Phase geeignet. Diese beschreibt den Phasen-Zusammenhang zwischen den verschiedenen Spektralkomponenten und ihre Ableitung nach der Frequenz ergibt direkt die Gruppenverzögerungen innerhalb des Impuls-Spektrums. Bei der Betrachtung des elektrischen Feldes eines Impulse muss zusätzlich die *carrier-envelope*-Phase berücksichtigt werden. Im Falle mehrerer Impulse in einem Impulszug oder von verschiedenen Quellen sind darüber hinaus auch relative Phasen von Bedeutung, die für unterschiedliche Wellenlängen gemäß Anhang 11 definiert werden können.

(2) *Messung*: Die spektrale Phase eines unbekanntes Impulses kann durch spektrale Interferometrie mit *ZAP-SPIDER* vom Ultravioletten bis ins nahe Infrarot direkt gemessen werden. Zur Messung von CE-Phasen-Schwankungen und von relativen Phasen eignen sich räumliche Interferogramme, die auch bei geringen Impulsenergien für jeden

Einzelimpuls aufgezeichnet und ausgewertet werden können. Sollen Phasenbeziehungen zwischen getrennten, nicht überlappenden Spektralkomponenten charakterisiert werden, kann ein optisch-nichtlineares Interferometer durch Ausnutzung der Kohärenzeigenschaften der Raman-Streuung verwendet werden.

(3) *Kontrolle und Transfer der spektralen Phase*: Durch räumlich-spektrale Aufspaltung in der Fourier-Ebene und mit Hilfe eines deformierbaren Spiegels oder einem astigmatischen Spiegelteleskop kann die spektrale Phase durch Laufzeitunterschieden direkt beeinflusst werden. Bei allen untersuchten optisch-nichtlinearen Mischprozessen wie der Summenfrequenzerzeugung (Anhang 6) oder der Frequenzverdopplung (Anhang 7) setzt sich eine stetige spektrale Phase generell stetig fort und die verschiedenen Ordnungen transformieren unabhängig und direkt oder über einfache Zusammenhänge (Kapitel 2.7). Amplituden-zu-Phasen-Kopplungen treten für Mischprozesse in Kristallen kaum und selbst bei der Erzeugung neuer Spektralkomponenten in Weißlicht-Kontinua nur in geringem Maße auf. Die direkte Übertragung der spektralen Phase bei Mischprozessen gilt auch bei zeitlicher Streckung oder räumlich-spektraler Aufspaltung wie der achromatischen Phasen Anpassung. Darüber hinaus sind auch mehrere optisch-nichtlineare Mischprozesse in einem einzigen Kristall gleichzeitig möglich, ohne dass sich die spektralen Phasen der Impulse gegenseitig beeinflussen. Dies wird bei *ZAP-SPIDER* zur Übertragung der spektralen Phase eines unbekanntes auf zwei neue Impulse ausgenutzt (Kapitel 2.3).

(3) *Phasenfluktuationen*: Während ein Einzelimpuls immer ein definiertes elektrisches Feld aufweist, können unterschiedliche Pump-Bedingungen bei der Erzeugung kurzer Impulse innerhalb von Impulszügen oder zwischen verschiedenen Impulsquellen zu Phasenfluktuationen und Korrelationen führen. Die beschriebenen Messungen von relativen Phasen zeigen, dass die Impulse aus getrennten optisch-parametrischen Verstärkern zueinander kohärent sind und auch Impulszüge bei unterschiedlichen Zentralwellenlängen zueinander eine starre Phase aufweisen, wenn ein gemeinsames Saatlcht verwendet wird. Die Erzeugung von Kontinua und die optisch-parametrische Verstärkung bewahren die CE-Phase und frequenzverdoppelte Impulse weisen zweifache Schwankungen der CE-Phase auf. Impulse, die mit einer festen, auch niedrigen Repetitionsrate emittiert werden, zeigen bei integraler Messung Interferenzeffekte, die sich durch Kammspektren mit diskreten Moden gut beschreiben lassen. Für Kontinua aus Saphir sind der Emissionszeitpunkt und die absolute Phase mit der Pump-Intensität korreliert. Diese schwache Amplituden-zu-Phasen-Kopplung (Anhang 9) in Verbindung mit der hochgradig starren Phase zwischen getrennten Spektralkomponenten (Anhang 11) zeigt, dass sowohl die absolute als auch die spektrale Phase von Kontinua aus Volumen-Festkörpern kaum von der Pumpintensität abhängt. Alle Impulse in einem Impulszug haben von Schuss zu Schuss nahezu dieselben Phaseneigenschaften. Dies ist der Grund dafür, dass ausgehend von einem Kontinuum extrem kurze Impulse mit einer festen Kompressor-Geometrie erzeugt werden können. Darüber hinaus gelingt so die Erzeugung von unabhängig abstimmbaren phasengekoppelten Impulsen.

Die optischen Phasen von Lichtimpulsen bestimmen entscheidend ihre Wirkung auf molekulare Proben. Die Phaseneigenschaften müssen bei spektroskopischen Experimenten in folgender Hinsicht berücksichtigt werden:

(1) *Polarisation und Population*: Für elektronisch resonante Untersuchungen zur Dynamik von Populationen beispielsweise in Pump-Abfrage-Messungen müssen Interferenzeffekte und kohärente Signalbeiträge vermieden werden. Da die Dephasierung von makroskopischen Polarisationen in Lösung sehr schnell ist, treten relevante kohärente Beiträge für die im Allgemeinen verwendeten 20-100-fs-Impulse nur während deren zeitlicher Überlappung am Zeitnullpunkt auf [169-171] und können für die Analyse meist ausgeblendet werden. Die Resultate zur Dephasierung zeigen jedoch, dass bei elektronisch resonanten spektroskopischen Messungen mit sub-10-fs-Impulsen kohärente Effekte berücksichtigt werden müssen, da entsprechende Signalbeiträge auch noch einige Femtosekunden nach der Impulsdauer auftreten können.

(2) *Heterodyn-Detektion*: Mit phasengekoppelten Impulsen können kohärent erzeugte Signale durch interferometrische Überlagerung mit einem Lokaloszillator gemessen werden. Dies erlaubt die Messung schwacher Signale bei einer durch das Schrotrauschen limitierten Empfindlichkeit und darüber hinaus auch phasensensitive Untersuchungen. Mit phasengekoppelten Impulsen unterschiedlicher Wellenlänge ist eine Heterodyn-Detektion auch dann möglich, wenn im Experiment eine große spektrale Verschiebung auftritt. Bei den vorgestellten Experimenten zur kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung ermöglicht dies die Abtrennung nicht-interferierender Signalbeiträge und für die Mikroskopie ist die gleichzeitig gewonnene Erhöhung der Sensitivität durch die Heterodyn-Detektion von großem Vorteil.

(3) *Messung quantenmechanischer Phasen*: Die experimentelle Kontrolle über die optischen Phasen von abstimmbaren Lichtimpulsen eröffnet die Möglichkeit, quantenmechanische Phasen in Molekülen untersuchen und kontrollieren zu können. Die Experimente zur kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung zeigen, dass die optischen Phasen von Impulsen für einige Pikosekunden in makroskopischen Schwingungspolarisationen gespeichert und später wieder abgefragt werden können. Für jedes einzelne Molekül wird dabei eine Superposition zwischen verschiedenen Schwingungszuständen erzeugt. Im vorgestellten Experiment wird die Phasenkohärenz zwischen den NOPAs zwar ausgenutzt, um stabile Interferogramme messen und auswerten zu können, die eigentliche Phaseninformation und Lage des Interferogramms wird jedoch nicht analysiert. Eine eventuelle Modulation der Molekülzustände während der freien Evolution der Polarisation beispielsweise durch photophysikalische Prozesse würde in der akkumulierten relativen Phase und damit im Interferogramm mit einem phasengekoppelten Lokaloszillator als Phasenverschiebung messbar sein. Mit den nun verfügbaren, weit abstimmbaren, ultrakurzen und phasengekoppelten Impulsen sollte daher die Möglichkeit bestehen, die Dynamik quantenmechanischer Zustände in Molekülen phasensensitiv untersuchen zu können.

3.3 Ausblick

Zu Beginn der Einleitung werden Moleküle als lehrreiche Systeme zwischen Quantenmechanik und klassischem Verhalten eingeführt. Dies zeigt sich beispielsweise im extrem schnellen, aber messbaren Übergang von Polarisationen zu Populationen durch Dephasierung (siehe Kapitel 2.6) oder der Speicherung optischer Phasen in Schwingungs-Superpositionen (siehe Kapitel 2.10). Obwohl in der Spektroskopie generell viele Untersuchungen im Ensemble durchgeführt werden, sollten die gewonnenen Erkenntnisse auch auf das Verhalten von einzelnen Molekülen übertragbar sein [172]. Nach einer elektronischer Anregung von Superpositionen in einem einzelnen Molekül sollte die interne Dekohärenz daher nach den gleichen oder ähnlichen Mechanismen wie im Ensemble ablaufen.

Die unterschiedlichen Freiheitsgrade in Molekülen verhalten sich jeweils quantenmechanisch und zwischen den verschiedenen internen Zuständen eines einzelnen Moleküls können daher Phänomene wie Superposition und Verschränkung auftreten [173]. Dies wirft die Frage auf, inwieweit dies auch für komplexere Vorgänge wie chemische Reaktionen gilt. Einige ultraschnelle chemische Reaktionen laufen auf angeregten Potentialflächen kohärent ab [35] und zumindest in Gasphase wäre die elektronische Dephasierung ausreichend langsam, so dass elektronische Superpositionen nicht sofort zerfallen.

Experimentelle Untersuchungen zur quantenmechanischen Natur von Molekülen erfordern allerdings interferierende Pfade innerhalb der internen Freiheitsgrade des Moleküls. Mit den nun aus NOPAs verfügbaren, phasenstarrten und extrem kurzen Impulsen ist die Präparation, Kontrolle und Untersuchung quantenmechanischer Zustände und Phasen in Molekülen bei nahezu beliebigen Wellenlängen möglich. Dies könnte die Möglichkeit eröffnen, eine Verschränkung zwischen verschiedenen chemischen Reaktionspfaden zu erzeugen und zu charakterisieren, um so den quantenmechanischen Charakter von Molekülen und vielleicht sogar chemischen Reaktionen zu untersuchen.

In dieser und vieler anderer Hinsicht liefern die vorgestellten Arbeiten zur nichtlinearen Optik, zur Impulserzeugung sowie zur Dephasierung von Molekülen in Lösung das Werkzeug und die Grundlage für vielfältige weitere photochemische Experimente und für zukünftige Untersuchungen zur quantenmechanischen Natur von Molekülen.

4 Literatur

- 1 R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
- 2 J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, San Diego, 1996.
- 3 Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 4 R. Menzel, *Photonics – Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer-Verlag Berlin, 2001.
- 5 W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin, 1996.
- 6 S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.
- 7 G. Mourou, Appl. Phys. B 65, 205 (1997).
- 8 T. Brabec, F. Krausz: Rev. Mod. Phys. 72, 545 (2000).
- 9 U. Keller: Nature 424, 831 (2003).
- 10 A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, F. Krausz, Appl. Phys. B 70, S37 (2000).
- 11 L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Imeshev, M. M. Fejer, J.-P. Meyn, Opt. Lett. 26, 614 (2001).
- 12 C. G. Durfee III, S. Backus, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, Opt. Lett. 24, 697 (1999).
- 13 L. Misoguti, S. Backus, C. G. Durfee, R. Bartels, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, Phys. Rev. Lett. 87, 013601 (2001).
- 14 F. Noack, O. Steinkellner, P. Tzankov, H.-H. Ritze, J. Herrmann, Opt. Express 13, 2467 (2005).
- 15 S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, G. Tempea, Ch. Spielmann, F. Krausz, K. Ferencz, Opt. Lett. 22, 1562 (1997).
- 16 N. Karasawa, R. Morita, H. Shigekawa, M. Yamashita: Opt. Lett. 25, 183 (2000).
- 17 M. Nisoli¹, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi, S. de Silvestri, O. Svelto, Appl. Phys. B 75, 601 (2002).
- 18 D. D. Yavuz, D. R. Walker, M. Y. Shverdin, G. Y. Yin, S. E. Harris, Phys. Rev. Lett. 91, 233602 (2003).
- 19 M. Y. Shverdin, D. R. Walker, D. D. Yavuz, G. Y. Yin, S. E. Harris, Phys. Rev. Lett. 94, 033904 (2005).
- 20 T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: Opt. Lett. 22, 1494 (1997).
- 21 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth: Appl. Phys. B 71, 457 (2000).
- 22 G. Cerullo, S. De Silvestri: Rev. Sci. Instr. 74, 1 (2003).

- 23 R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* 194, 443 (2001).
- 24 T. V. Andersen, J. Thøgersen, S. R. Keiding, J. J. Larsen, *Appl. Phys. B* 76, 639 (2003).
- 25 R. Danielius, A. Piskarskas, A. Stabinis, G. P. Banfi, P. Di Trapani, R. Righini, *J. Opt. Soc. Am. B* 10, 2222 (1993).
- 26 G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll, F. Hache, *J. Opt. Soc. Am. B* 15, 702 (1998).
- 27 G. M. Gale, M. Cavallari, F. Hache, *J. Opt. Soc. Am. B* 15, 702 (1998).
- 28 G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, *Opt. Lett.* 23, 1283 (1998).
- 29 A. Shirakawa, I. Sakane, T. Kobayashi, *Opt. Lett.* 23, 1292 (1998).
- 30 A. Baltuška, T. Kobayashi, *Appl. Phys. B* 75, 427 (2002).
- 31 M. Zavelani-Rossi, D. Polli, G. Cerullo, S. De Silvestri, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, *Appl. Phys. B* 74, 245 (2002).
- 32 J. Piel, M. Beutter, E. Riedle, *Opt. Lett.* 25, 180 (1999).
- 33 S. Adachi, P. Kumbhakar, T. Kobayashi, *Opt. Lett.* 29, 1150 (2004).
- 34 J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, R. Eichberger, *Opt. Lett.*, submitted.
- 35 S. Lochbrunner, E. Riedle, *Recent Res. Devel. Chem. Physics* 4, 31 (2003).
- 36 I. N. Ross, P. Matousek, G. H. C. New, K. Osvay, *J. Opt. Soc. Am. B* 19, 2945 (2002).
- 37 R. Butkus, R. Danielius, A. Dubietis, A. Piskarskas, A. Stabinis, *Appl. Phys. B* 79, 693 (2004).
- 38 N. Ishii, L. Turi, V. S. Yakovlev, T. Fuji, F. Krausz, A. Baltuška, R. Butkus, G. Veitas, V. Smilgevičius, R. Danielius, A. Piskarskas, *Opt. Lett.* 30, 567 (2005).
- 39 C. P. Hauri, P. Schlup, G. Arisholm, J. Biegert, U. Keller, *Opt. Lett.* 29, 1369 (2004).
- 40 R. Th. Zinkstok, S. Witte, W. Hogervorst, K. S. E. Eikema, *Opt. Lett.* 30, 78 (2005).
- 41 A. Fernandez, T. Fuji, A. Poppe, A. Fürbach, F. Krausz, A. Apolonski, *Opt. Lett.* 29, 1366 (2004).
- 42 M. Ramaswamy, M. Ulman, J. Paye, J. G. Fujimoto, *Opt. Lett.* 18, 1822 (1993).
- 43 M. S. Pshenichnikov, W. P. de Boeij, D. A. Wiersma, *Opt. Lett.* 19, 572 (1994).
- 44 R. Huber, C. Kübler, S. Tübel, A. Leitenstorfer, Q. T. Vu, H. Haug, F. Köhler, M.-C. Amann, *Phys. Rev. Lett.* 94, 027401 (2005).
- 45 D. J. Kane, R. Trebino, *Opt. Lett.* 18, 823 (1993).
- 46 R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweeter, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, D. J. Kane, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 3277 (1997).
- 47 C. Iaconis, I. A. Walmsley, *Optics Letters* 23, 792 (1998).
- 48 C. Iaconis, I. A. Walmsley, *IEEE J. Quantum. Electron.* 35, 501 (1999).
- 49 A. Baltuška, M. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *Opt. Lett.* 23, 1474 (1998).

- 50 L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, *Appl. Phys. B* 70 Suppl, S67 (2000).
- 51 L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, C. Iaconis, I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* 24, 1314 (1999).
- 52 Z. Cheng, A. Fürbach, S. Sartania, M. Lenzner, Ch. Spielmann, F. Krausz, *Opt. Lett.* 24, 247 (1999).
- 53 K. Yamane, Z. Zhang, K. Oka, R. Morita, M. Yamashita, *Opt. Lett.* 28, 2258 (2003).
- 54 C. Dorrer, B. de Beauvoir, C. Le Blanc, S. Ranc, J.-P. Rousseau, P. Rousseau, J.-P. Chambaret, F. Salin, *Opt. Lett.* 24, 1644 (1999).
- 55 W. Kornelis, J. Biegert, J. W. G. Tisch, M. Nisoli, G. Sansone, C. Vozzi, S. De Silvestri, U. Keller, *Opt. Lett.* 28, 281 (2003).
- 56 G. Stibenz, G. Steinmeyer, *Opt. Express* 12, 6319 (2004).
- 57 E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Science* 305, 1267 (2004).
- 58 P. O'Shea, M. Kimmel, X. Gu, R. Trebino, *Opt. Lett.* 26, 932 (2001).
- 59 P. O'Shea, S. Akturk, M. Kimmel, R. Trebino, *Appl. Phys. B* 79, 638 (2004).
- 60 S. Akturk, M. Kimmel, P. O'Shea, R. Trebino, *Opt. Lett.* 29, 1025 (2004).
- 61 V. Messenger, F. Louradour, C. Froehly, A. Barthelemy, *Opt. Lett.* 28, 743 (2002).
- 62 E. M. Kosik, A. S. Radunsky, I. A. Walmsley, C. Dorrer, *Opt. Lett.* 30, 326 (2004).
- 63 S. Mukamel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, 691 (2000).
- 64 D. M. Jonas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55, 425 (2003).
- 65 F. Quéré, J. Itatani, G. L. Yudin, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 90, 073902 (2003).
- 66 J. Mauritsson, R. Lopez-Martens, A. L'Huillier, *Opt. Lett.* 28, 2393 (2003).
- 67 A. Euteneuer, H. Giessen, and M. Hofmann, U.S. Patent No. 6,671,053, International Patent No. WO 00/77482 A1, 21. Dezember 2000.
- 68 I. A. Walmsley, L. Waxer, C. Dorrer, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 1 (2001).
- 69 G. Steinmeyer, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 5, R1 (2003).
- 70 R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon, *Opt. Lett.* 9, 150 (1984).
- 71 E. B. Treacy, *IEEE J. Quantum. Electron.* 5, 454 (1969).
- 72 B. Proctor, F. Wise, *Opt. Lett.* 17, 1295 (1992).
- 73 R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank, *Opt. Lett.* 12, 483 (1987).
- 74 R. Szipocs, K. Ferencz, C. Spielmann, F. Krausz, *Opt. Lett.* 19, 201 (1994).
- 75 F. X. Kärtner, N. Matuschek, T. Schibli, U. Keller, H. A. Haus, C. Heine, R. Morf, V. Scheuer, M. Tilsch, T. Tschudi, *Opt. Lett.* 22, 831 (1997).
- 76 G. Steinmeyer, *IEEE J. Quantum Electron.* 39, 1027 (2003).

- 77 G. Steinmeyer, *Opt. Express* 11, 2385 (2003).
- 78 A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 1929 (2000).
- 79 W. E. White, F. G. Patterson, R. L. Combs, D. F. Price, R. L. Shepherd, *Opt. Lett.* 18, 1343 (1993).
- 80 B. E. Lemoff, C. P. J. Barty, *Opt. Lett.* 18, 57 (1993).
- 81 A. Sullivan, W. E. White, *Opt. Lett.* 20, 192 (1995).
- 82 C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, W. S. Warren, *Opt. Lett.* 19, 737 (1994).
- 83 M. A. Dugan, J. X. Trull, W. S. Warren, *J. Opt. Soc. Am. B*, 14, 2348 (1997).
- 84 M. Roth, M. Mehendale, A. Bartelt, H. Rabitz, *Appl. Phys. B* 80, 441 (2005).
- 85 E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Mournane, G. Mourou, H. Kapteyn, G. Vdovin, *Opt. Lett.* 24, 493 (1999).
- 86 P. Tournois, *Opt. Commun.* 140, 245 (1997).
- 87 F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, Ch. Spielmann, P. Tournois, *Opt. Lett.* 25, 575 (2000).
- 88 J. Hebling, *Opt. Quantum Electron.* 28, 1759 (1996).
- 89 M. Hacker, G. Stobrawa, R. Sauerbrey, T. Buckup, M. Motzkus, M. Wildenhain, A. Gehner, *Appl. Phys. B* 76, 711 (2003).
- 90 A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* 282, 919 (1998).
- 91 H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. Kompa, *Science* 288, 824 (2000).
- 92 T. Hornung, R. Meier, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* 326, 445 (2000).
- 93 T. Joo, Y. Jia, J.-Y. Yu, M. J. Lang, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 104, 6089 (1996).
- 94 D. S. Larsen, K. Ohta, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 111, 8970 (1999).
- 95 P. C. Becker, H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* 63, 505 (1998).
- 96 E. Nibbering, D. A. Wiersma, K. Duppen, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2464 (1991).
- 97 N. A. Kurnit, I. D. Abella, S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* 13, 567 (1964).
- 98 J. T. Fourkas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53, 17 (2002).
- 99 T. Yajima, Y. Taira, *J. Phys. Soc. Jpn.* 47, 1620 (1997).
- 100 A. J. Wurzer, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Appl. Phys. B* 71, 405 (2000).
- 101 K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* 354, 409 (2002).
- 102 A. Hertwig, H. Hippler, H. Schmid, A. N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 5129 (1999).
- 103 N. A. Anderson, C. G. Durfee, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. J. Sension, *Chem. Phys. Lett.* 323, 365 (2000).

- 104 E. Sidick, A. Knoesen, A. Dienes, J. Opt. Soc. Am. B 12, 1704 (1995)
- 105 E. Sidick, A. Dienes, A. Knoesen, J. Opt. Soc. Am. B 12, 1713 (1995).
- 106 X. Xiao, C. Yang, S. Gao, H. Miao, IEEE J. Quantum Electron. 41, 85 (2005).
- 107 V. D. Volosov, E. V. Goryachkina: Sov. J. Quantum Electron. 6, 854 (1976).
- 108 O. E. Martinez: IEEE J. Quantum Electron. 25, 2464 (1989).
- 109 G. Szabó, Z. Bor: Appl. Phys. B 50, 51 (1990).
- 110 T. R. Zhang, H. R. Choo, M. C. Downer, Appl. Opt. 29, 3927 (1990).
- 111 T. Kanai, X. Zhou, T. Sekikawa, S. Watanabe, Opt. Lett. 28, 1484 (2003).
- 112 B. A. Richman, S. E. Bisson, R. Trebino, M. G. Mitchell, E. Sidick, A. Jacobson, Opt. Lett. 22, 1223 (1997).
- 113 B. A. Richman, S. E. Bisson, R. Trebino, E. Sidick, A. Jacobson, Opt. Lett. 23, 497 (1998).
- 114 R. A. Cheville, M. T. Reiten, N. J. Halas, Opt. Lett. 17, 1343 (1992).
- 115 T. Sekikawa, A. Kosuge, T. Kanai, S. Watanabe, Nature 432, 605 (2004).
- 116 T. Kanai, X. Zhou, T. Liu, A. Kosuge, T. Sekikawa, S. Watanabe, Opt. Lett. 29, 2929 (2004).
- 117 Y. Nabekawa, K. Midorikawa, Opt. Express 11, 324 (2003).
- 118 I. Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle, J. Soc. Am. B, accepted.
- 119 S. Szatmári, P. Simon, M. Feuerhake, Opt. Lett. 21, 1156 (1996).
- 120 G.G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, M. Lezius, F. Krausz, Phys. Rev. Lett. 91, 253004 (2003).
- 121 P. Dombi, A. Apolonski, Ch. Lemell, G. G. Paulus, M. Kakehata, R. Holzwarth, Th. Udem, K. Torizuka, J. Burgdörfer, T. W. Hänsch, F. Krausz, New. J. Phys. 6, 39 (2004).
- 122 F. Lindner, G. G. Paulus, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, M. Lezius, F. Krausz, Phys. Rev. Lett. 92, 113001 (2004).
- 123 T. Tritschler, K. D. Hof, M. W. Klein, M. Wegener, Opt. Lett. 30, 753 (2005).
- 124 L. Xu, Ch. Spielmann, A. Poppe, T. Brabec, F. Krausz, T. W. Hänsch, Opt. Lett. 21, 2008 (1996).
- 125 H.R. Telle, G. Steinmeyer, A.E. Dunlop, J. Stenger, D.H. Sutter, U. Keller, Appl. Phys. B 69, 327 (1999).
- 126 M. Mehendale, S. A. Mitchell, J.-P. Likforman, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, Opt. Lett. 25, 1672 (2000).
- 127 P. A. Roos, X. Li, R. P. Smith, J. A. Pipis, T. M. Fortier, S. T. Cundiff, Opt. Lett. 30, 735 (2005).

- 128 T. Fuji, J. Rauschenberger, A. Apolonski, V. S. Yakovlev, G. Tempea, Th. Udem, C. Gohle, T. W. Hänsch, W. Lehnert, M. Scherer, F. Krausz, *Opt. Lett.* 30, 332 (2005).
- 129 A. Apolonski, A. Poppe, G. Tempea, C. Spielmann, Th. Udem, R. Holzwarth, T.W. Hänsch, F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* 85, 740 (2000).
- 130 M.G. Schätzel, F. Lindner, G.G. Paulus, H. Walther, E. Goulielmakis, A. Baltuška, M. Lezius, F. Krausz, *Appl. Phys. B* 79, 1021 (2004).
- 131 A. Baltuška, T. Fuji, T. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 88, 133901 (2002).
- 132 Fuji T, Apolonski A, Krausz F, *Opt. Lett.* 29, 632 (2004).
- 133 C. Manzoni, G. Cerullo, S. De Silvestri, *Opt. Lett.* 29, 2668 (2004).
- 134 K. O'Keefe, P. Jöchl, H. Drexel, V. Grill, F. Krausz, M. Lezius, *Appl. Phys. B* 78, 538 (2004).
- 135 R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuška, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* 427, 817 (2004).
- 136 D. Geppert, L. Seyfarth, R. De Vivie-Riedle, *Appl. Phys. B* 79, 987 (2004)
- 137 T. Oksenhendler, F. Legrand, M. Perdrix, O. Gobert, D. Kaplan, *Appl. Phys. B* 79, 933 (2004).
- 138 M. Betz, F. Sotier, F. Tauser, S. Trumm, A. Laubereau, A. Leitenstorfer, *Opt. Lett.* 29, 629 (2004).
- 139 D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, S. T. Cundiff, *Science* 288, 635 (2000).
- 140 Th. Udem, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, *Nature* 416, 233 (2002).
- 141 Th. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3568 (1999).
- 142 J. Reichert, M. Niering, R. Holzwarth, M. Weitz, Th. Udem, T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3232 (2000).
- 143 S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka, R. S. Windeler, R. Holzwarth, Th. Udem, T.W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5102 (2000).
- 144 F. Tauser, A. Leitenstorfer, W. Zinth, *Opt. Exp.* 11, 594 (2003).
- 145 F.-L. Hong, K. Minoshima, A. Onae, H. Inaba, H. Takada, A. Hirai, H. Matsumoto, T. Sugiura, M. Yoshida, *Opt. Lett.* 28, 1516 (2003).
- 146 J. Stenger, H. R. Telle, *Proc. SPIE* 4269, 72 (2001).
- 147 N. Haverkamp, H. R. Telle, *Opt. Express* 12, 582 (2004).
- 148 M. Bellini T. W. Hänsch, *Opt. Lett.* 25, 1049 (2000).
- 149 C. Corsi, A. Tortora, M. Bellini, *Appl. Phys. B* 77, 285 (2003).
- 150 D. W. Coutts, A. J. S. McGonigle, *J. Quantum Electron.* 40, 1430 (2004).
- 151 A. Brodeur, S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4406 (1998).

- 152 A. Brodeur, S. L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B 16, 637 (1999).
- 153 A. L. Gaeta, Phys. Rev. Lett. 84, 3582 (2000).
- 154 X.-J. Fang, T. Kobayashi, Appl. Phys. B 77, 167 (2003).
- 155 M. Kolesik, G. Katona, J. V. Moloney, E. M. Wright, Phys. Rev. Lett. 91, 043905 (2003).
- 156 A. Dubietis, E. Kučinskas, G. Tamošauskas, E. Gaižauskas, M. A. Porras, P. Di Trapani, Opt. Lett. 29, 2893 (2004).
- 157 A. Zumbusch, G. R. Holtom, X. S. Xie, Phys. Rev. Lett. 82, 4142 (1999).
- 158 A. Volkmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R59 (2005).
- 159 E. O. Potma, X. S. Xie, Optics & Photonics News Nov. 2004, 44 (2004).
- 160 T. Hellerer, A. M. K. Enejder, A. Zumbusch, Appl. Phys. Lett. 85, 25 (2004).
- 161 C. L. Evans, E. O. Potma, X. S. Xie, Opt. Lett. 29, 2923 (2004).
- 162 J.X. Cheng, X. S. Xie, J. Phys. Chem. B 108, 827 (2004).
- 163 D. Oron, N. Dudovich, Y. Silberberg, Phys. Rev. Lett. 90, 213902 (2003).
- 164 A. Volkmer, J.-X. Cheng, X. S. Xie, Phys. Rev. Lett. 87, 023901 (2001)
- 165 F. M. Kamga, M. G. Sceats, Opt. Lett. 5, 126 (1980).
- 166 D. L. Marks, S. A. Boppart, Phys. Rev. Lett. 92, 123905 (2004).
- 167 A. Volkmer, L. D. Book, X. S. Xie, Appl. Phys. Lett. 80, 1505 (2002).
- 168 G. Beadie, J. Reintjes, M. Bashkansky, T. Opatrny, M. O. Scully, J. Mod. Opt. 50, 2361 (2003).
- 169 M. Chachisvilis, H. Fidder, V. Sundström, Chem. Phys. Lett. 234, 141 (1995).
- 170 P. Hamm, Chem. Phys. 200, 415 (1995).
- 171 M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, Appl. Phys. B 74, 19 (2002).
- 172 E. Joos, H.D. Zeh, C. Kiefer, D. Giulini, J. Kupsch and I.O. Stamatescu, *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*, Springer-Verlag Berlin, 2003.
- 173 C. M. Tesch, R. deVivie-Riedle, Phys. Rev. Lett. 89, 157901 (2002).
- 174 J. Reichert, R. Holzwarth, Th. Udem, T. W. Hänsch, Opt. Commun. 172, 59 (1999).

Dank

Prof. Eberhard Riedle, Prof. Ferenc Krausz, Prof. Wolfgang Zinth, Dr. Stefan Lochbrunner, Dr. Ida Kozma, Johannes Piel, Dr. Kai Stock, Uli Schmidhammer, Christian Schriever, Patrizia Krok, Cord Elsner, Robert Sonnemann, Dr. Matthias Beutter, Dr. Tanja Bizjak, Marco Greve, Dr. Nils Haverkamp, Dr. Harald Telle, Dr. Günter Steinmeyer, Jaro Sperling, Dr. Franz Milota, Prof. Harald Kauffmann, Dr. Rupert Huber, Prof. Fredi Leitenstorfer, Lukas Gallmann, Dr. Vincent DeWaele, Dr. Hans-Erik Swoboda, Gerald Jung, und alle Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik.

Ein herzliches Danke für nachhaltig fruchtbare und aufschlussreiche wissenschaftliche Diskussionen sowie angenehm tiefgreifende und vergnügliche persönliche Begegnungen!

Anhang 1

**"Real-time characterization and optimal phase control of
tunable visible pulses with a flexible compressor"**

P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller,
E. Riedle

Appl. Phys. B 74 Suppl, S219 (2002)

P. BAUM¹
S. LOCHBRUNNER¹
L. GALLMANN²
G. STEINMEYER²
U. KELLER²
E. RIEDLE^{1,✉}

Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor

¹ Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstraße 67, 80538 München, Germany

² Ultrafast Laser Physics Laboratory, Institute of Quantum Electronics, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Hönggerberg-HPT, 8093 Zürich, Switzerland

Received: 28 September 2001/

Revised version: 28 November 2001

Published online: 5 July 2002 • © Springer-Verlag 2002

ABSTRACT The output pulses of a noncollinearly phase-matched optical parametric amplifier (NOPA) are fully characterized by spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction (SPIDER). The SPIDER setup has been optimized for online diagnosis of tunable visible pulses with a 1 kHz repetition rate and 10–40 fs duration. The compression of the NOPA pulses by different prism sequences and commercially available chirped mirrors is investigated. For flexible phase control the end mirror of a fused-silica prism compressor has been replaced by a deformable mirror. With an evolutionary strategy guided by the spectral phase information of the SPIDER, optimal compression of the NOPA pulses to a 7.6 fs duration is achieved.

PACS 42.65.Yj; 42.65.Re; 42.30.Rx

1 Introduction

Noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers (NOPAs) pumped by the frequency-doubled output of a Ti:sapphire regenerative amplifier (100 to 150 fs pulse length) have been demonstrated as convenient sources of tunable visible pulses with pulse durations well below 20 fs [1–6]. The signal output of the NOPA is chirped and has to be compressed in suitable devices such as prism sequences [1–3], prism/grating combinations [5], or specially designed chirped mirrors [4, 7]. The compression should even include precompensation for the extra material encountered by the pulses downstream from the NOPA, since the minimal pulse duration has to be reached at the interaction point in the spectroscopic experiment.

For the design and the alignment of the compressor, the spectral phase of the pulses has to be known to high precision. In principle, the phase can be calculated from the material dispersion of the whole setup. However, this neglects phase contributions due to nonlinear light interaction. In addition, the exact point of the continuum generation within the sap-

phire plate typically used in the seed-light stage depends on the alignment.

The natural extension of the simple intensity autocorrelation measurement that is typically performed as the minimal analysis of the temporal pulse properties is frequency-resolved optical gating (FROG) [8]. To retrieve the spectral phase of the pulse from a FROG trace an iterative algorithm is needed. This algorithm is relatively slow and exhibits a time-reversal ambiguity. We show in this work that the spectral phase of the NOPA pulses can be measured with a high update rate by spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction (SPIDER) [9–12]. SPIDER has been chosen over FROG since the broad spectrum of the visible pulses from the NOPA poses serious problems with respect to the acceptance bandwidth of the nonlinear upconversion crystal needed in the second-harmonic generation implementation of both FROG and SPIDER. As has been shown, SPIDER is less sensitive to a limited bandwidth since only the spectral positions of interference fringes are evaluated and not the spectral intensities [13].

For a SPIDER analysis, two temporally delayed replicas of the pulse under investigation are upconverted with a strongly chirped pulse, conveniently derived from the same pulse. Due to the spectral shear between the resulting upconverted pulses, the interferogram contains all the information about the spectral phase of the original pulse. The evaluation of the spectral interferogram is performed in a noniterative way and directly yields the spectral phase. An additional independent measurement of the power spectrum of the pulse quickly yields a full reconstruction of the time-dependent electric field.

The resulting spectral phase data can be directly used for the optimization of the compressor geometry. A comparison of prism compressors made from SF10 glass and fused silica, as well as commercially available chirped mirrors, is reported. The optimal compression of the pulses is reached by proper deformation of a flexible-membrane mirror that replaces the standard plane end mirror in the prism compressor.

2 Experimental setup

The broadband visible pulses that are compressed and analyzed in this work are produced in a NOPA pumped

✉ Fax: +49-89/2180-9202, E-mail: riedle@physik.uni-muenchen.de

by an amplified kHz Ti:sapphire laser system with an integrated fiber seed source (Clark-MXR CPA-2001). The seed continuum for the NOPA is generated by focusing less than 1 μJ of the 770 nm pulses from the CPA-2001 into a 3 mm-thick sapphire plate. No effort is made to minimize the chirp of the seed and a fused-silica singlet lens is used for collimation of the continuum. A selected spectral part of the continuum is amplified in a 2 mm-thick BBO crystal pumped by 385 nm pulses derived from the 770 nm fundamental pulses by frequency doubling. The NOPA output pulses acquire additional chirp by the propagation through a few meters of air and the fused-silica lenses used for relay imaging. The latter contribution could in principle be avoided by the use of reflective focusing optics. However, many spectroscopic experiments require thick windows to seal off the vacuum chamber or flow cell, and we therefore chose to retain the lenses in our present setup as a simulation of such windows.

The detailed shape of the pulses is measured in a SPIDER arrangement (see Fig. 1a). The original SPIDER setup of Iaconis et al. [9–11] was designed for 80 fs pulses at 800 nm. We have modified the setup to optimize it for 10–40 fs pulses tunable throughout the visible. Care was taken to avoid the need for an exchange of optical components in the setup when the NOPA center wavelength is tuned. The grating pair that was used for the chirping of the pulse was replaced by a less dispersive, simple glass block. We verified, through calculations, that a single 100 mm SF10 slab is suitable for most visible

wavelengths, given the typical spectral widths produced by the NOPA.

The time-delayed replicas of the pulse are produced in a dispersion-balanced Michelson-type interferometer rather than by a thin etalon as proposed in the original work of Iaconis. This allows for a simple adjustment of the pulse-pair separation by delay 1 (see Fig. 1a), adapting the setup to the pulse duration and the shear of the stretched pulse.

All three pulses are mixed in a 25 μm -thick type-I phase-matched BBO crystal cemented on a 1 mm fused-silica substrate. Generally, type-II phase matching (PM) in the sum-frequency BBO crystal is preferred over type-I PM for a number of reasons [12]. At short visible wavelengths, however, type-II PM is not possible and therefore a change of crystal and alignment would be needed when tuning the NOPA from the red to the green. The acceptance bandwidth in type-I PM is slightly lower than in type-II PM; this can be compensated by use of a somewhat thinner crystal. Numerical calculations show that the edges of the NOPA spectrum are still within the range between the first zeros of the sinc^2 PM function for a 25 μm BBO crystal. In the SPIDER analysis a reduced mixing efficiency for parts of the pulse spectrum causes no problem as long as a clear interferogram can be recorded. This is easily ensured by the μJ pulse energies and the corresponding high intensities provided by the kHz system. An additional advantage of type-I PM is that no broadband polarization-rotation elements are needed and that the calibration of the setup [14] is possible without any changes in the crystal orientation and alignment. To avoid the overlap of the UV light that is generated by doubling of any of the individual pulses with the desired mixing signal, a noncollinear setup was chosen.

For the dispersion of the resulting UV light a 0.5 m focal length spectrometer (Spectrapro 500i, Acton Research Corporation) equipped with a 1200 grooves/mm grating is used. The slit width of 50 μm results in a spectral resolution of 0.08 nm. The whole spectrum is monitored with a UV-sensitive room-temperature CCD camera (S7030, Hamamatsu) with 64 by 1024 pixels.

Despite the finite resolution of the spectrometer and even without any particular care to avoid acoustic perturbations in the SPIDER setup, typically an 80% modulation is observed in the interferogram. To record the interferogram at least 140 laser pulses are averaged. We can therefore conclude that pump laser fluctuations or acoustic noise do not introduce significant fluctuations of the spectral phase on this time scale. We even find that the interferograms do not differ noticeably for extended observation times and conclude a high stability of the pulse parameters from these observations.

Since SPIDER requires no moving parts and the retrieval algorithm is noniterative, the complete analysis can be performed with a LabVIEW code at a 7 Hz update rate. The simultaneous visual display of all relevant pulse parameters is most helpful for the manual adjustment of the compressor and NOPA alignment.

The tunable visible output pulses of typically 50 THz bandwidth and some μJ of energy are normally sent into a standard compressor with Brewster-angled prisms. Alternatively, we have used chirped mirrors [15] supplied commercially (from Coherent Inc. through Clark-MXR). An electrostatically deformable membrane mirror [16] with 19 segments

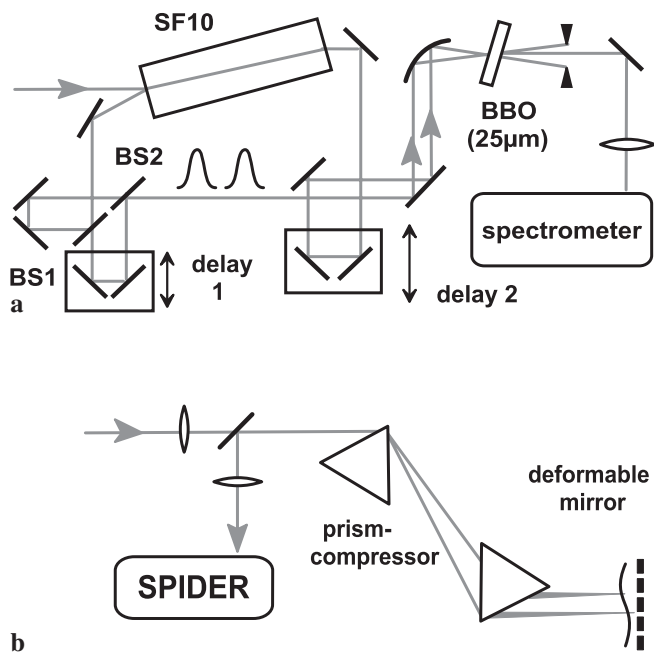


FIGURE 1 **a** Experimental setup for the SPIDER analysis of tunable visible 20-fs pulses. The main part of the NOPA output is stretched by transmission through 100 mm of SF10 glass. The small portion reflected off the front surface is split at the front surface of beam splitter BS1 and recombined with BS2 such that both replicas encounter the same amount of material. Delay 1 allows setting the distance between the pulse pair. The chirped main pulse and the pulse pair are mixed in the 25- μm BBO crystal. The resulting UV light is spectrally analyzed in a high-resolution spectrometer. **b** For optimal compression the flat end mirror is replaced by a deformable mirror in the Fourier plane of the prism compressor

in one row (OKO Technologies) is used as the end mirror of the prism compressor in some of the measurements (see Fig. 1b). In the latter case, telescopes made from pairs of fused-silica lenses are used both before and after the compressor for relay imaging. The electrodes of the deformable mirror are also controlled by the LabVIEW program through a D/A board and high-voltage amplifiers.

3 Comparison of SF10 and fused-silica prism compressors and chirped mirrors

For spectroscopic applications, NOPAs are typically operated at the sub-20 fs level in our laboratory [17, 18]. The available spectral width is in principle much larger and has indeed been used to produce pulses well below 10 fs [3–7]. Such a short pulse duration at the sample position, however, requires elaborate compression schemes and extraordinary care in the experimental setup. For the sub-20 fs level, simple prism compressors are sufficient and they are easy to use and very versatile.

To test the performance of the prism compressors, we purposely aligned the NOPA for a spectrum that supported a pulse duration of about 10 fs (see Fig. 2a). Prism compressors made of either SF10 glass or fused silica were aligned such that the minimum pulse length was reached with minimum insertion of the prisms. The resulting spectral phases and temporal evolution of the intensity as reconstructed from the SPIDER are shown in Fig. 3.

Generally, a smooth spectral phase dominated by quadratic and cubic components is found for the NOPA pulses (see

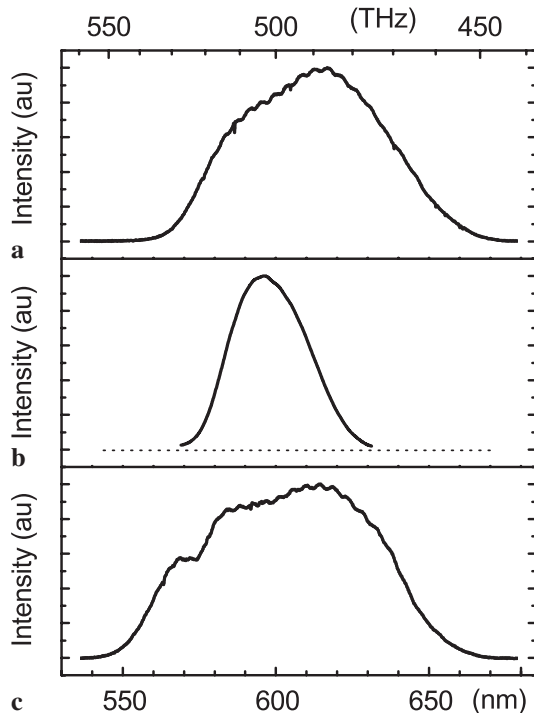


FIGURE 2 Spectra of the NOPA pulses analyzed with the SPIDER setup. **a** For the test of the prism compressors (compare Fig. 3). **b** For the test of the chirped mirrors (compare Fig. 4). **c** To test the performance of the fused-silica prism compressor augmented by the deformable mirror (compare Fig. 5)

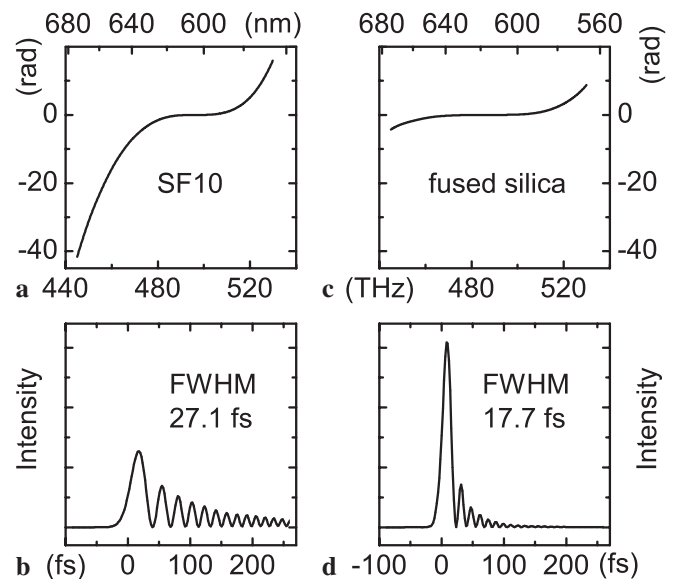


FIGURE 3 **a** Spectral phase for broadband pulses compressed with SF10 prisms. **b** Temporal dependence of the intensity for the resulting output pulses. **c** Spectral phase for broadband pulses compressed with fused-silica prisms. **d** Temporal dependence of the intensity for the resulting output pulses

Fig. 3). The reasonably strong cubic contribution is due to the large amount of material in the beam path and the prism compressor. The smoothness of the phase and the lack of discontinuities indicate that no significant contributions from higher-order nonlinear processes or self-phase modulation are introduced in the NOPA amplification. It also confirms the high quality of the white light generated in the sapphire plate, despite the complex nature of the nonlinearities in continuum generation [19, 20]. As will be shown below, the smooth spectral phase facilitates further correction and hence optimal compression of the pulses.

For the SF10 compressor, a strong pulse of about 30 fs duration (FWHM) together with several satellites is observed (see Fig. 3b). The strongest of these satellites reaches about 50% of the intensity of the main pulse. This would appear as a strong pedestal structure in an autocorrelation measurement. The corresponding spectral phase (Fig. 3a) shows a large cubic component due to the higher-order dispersion of the SF10 prism compressor. This cannot be compensated for by better alignment of the compressor. Instead, the spectral width of the NOPA pulses has to be reduced to generate reasonably clean sub-30 fs pulses. In fact, this is routinely used in spectroscopic experiments when a compact setup is more important than an extremely high temporal resolution.

Fused-silica prism sequences introduce much less cubic phase, as can be seen from Fig. 3c. The resulting pulse is already reasonably clean and a sub-20 fs duration can be readily achieved (see Fig. 3d). With a slightly reduced spectral width, even shorter pulses are obtained from the combination of NOPA and fused-silica prisms [2].

Carefully designed chirped mirrors in combination with a NOPA design that introduces minimal dispersion have been shown to produce sub-10 fs pulses in a very compact setup [4, 7]. For comparison, we have attempted to compress the pulses from our NOPA (for the appropriate spectrum see Fig. 2b) with commercially supplied chirped mirrors (manufactured

by Coherent Inc. for Clark-MXR) [15]. About 40 bounces on two pairs were necessary for the shortest pulse duration. The resulting spectral phase for 0, 18, and 40 reflections is shown in Fig. 4a and can be compared to the measured group-delay dispersion (GDD) of the mirrors shown in Fig. 4c. The spectral oscillations of the GDD clearly show up in the spectral phase for the relatively large number of 40 reflections. As a result, the pulses cannot be compressed very well, as shown in Fig. 4b. For the shortest FWHM duration, a clear double-pulse structure is seen. From the high number of reflections needed and the poor pulse quality that results, we conclude that the combination of a NOPA with relatively high dispersion and currently available chirped mirrors is not very attractive.

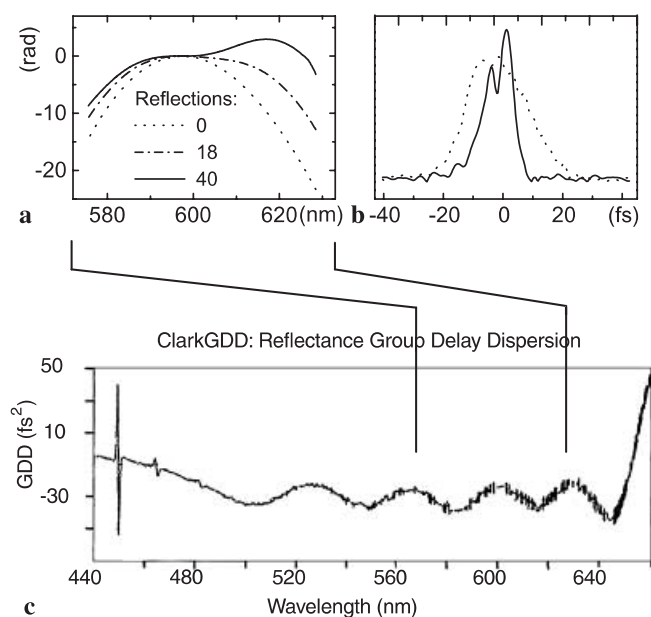


FIGURE 4 **a** Spectral phase for broadband pulses compressed by a varying number of reflections from chirped mirrors. **b** Temporal dependence of the intensity for the resulting output pulses. **c** Group-delay dispersion for one bounce off the mirrors

4 Deformable mirror in the prism compressor

The limited compressibility of ultra-broad NOPA pulses with prism compressors or chirped mirrors reported above can be remedied either by stringent limitations on the materials used in the complete setup or by adaptive corrections to the spectral phase. The first approach has severe limitations if complex spectroscopic experiments are to be performed. Adaptive correction of the spectral phase has been demonstrated using a liquid-crystal spatial light modulator in a grating-based $4f$ setup and yielded a pulse duration of 16 fs [21].

A simple, low-loss, and highly versatile alternative should be the use of a deformable mirror for the desired phase manipulation. Electrostatically deformable membrane mirrors have been used previously together with gratings for the necessary separation of the pulse spectral components to compress Ti:sapphire pulses to the 15 fs regime [22–24]. Optimization of the pulse shape with the help of a deformable mirror led to selective enhancements in coherent X-ray generation [25]. After the completion of the investigations de-

scribed in this work, compression of NOPA pulses with a deformable mirror/grating combination to 7 fs duration was reported [26].

We followed an even simpler and less lossy approach by replacing the plane end mirror in the fused-silica prism compressor by an electrostatically deformable membrane mirror with 19 segments in one row (OKO Technologies). Due to the smooth behavior of the residual spectral phase reported above, such a low-resolution device should be quite sufficient. The maximum attainable deflection of the mirror is quoted to be 9 μm (see [27] for information) and varies with the position. We find a possible deflection corresponding to at least 40 rad phase correction and this should allow for compensation in nearly all situations discussed so far. To provide a good separation and control of the individual spectral components, the NOPA pulses are focused onto the deformable mirror located in the Fourier plane of the setup. Cylindrical optics might seem attractive for this purpose to avoid too high an intensity. Since the mirror is deformed in a two-dimensional fashion due to the limited size of the electrodes, a considerable degradation of the beam would result. The required deformation itself is found to cause detectable spatial effects only in the far field and well within the natural divergence of the beam. For the spectral width of our pulses (see Fig. 2c) and the amount of dispersive material in the beam path, a large separation of the prisms and consequently a large lateral dispersion at the deformable mirror resulted. About 65% of the 24 mm lateral aperture of the mirror was illuminated.

4.1 Proof of principle

The online SPIDER analysis allows a simple adjustment of the control voltages to the individual mirror electrodes and thereby the variation of the group delay for a small wavelength region. Figure 5a shows the original spectral phase of the pulses that were chosen to contain significant first, second, and higher-order chirp. In a preliminary experiment we found that the activation of a single actuator only influenced the phase in a very limited spectral range.

For the first demonstration, the various control voltages were chosen manually with the help of the LabVIEW code. Initially, only the high-frequency side of the spectrum was manipulated and a nearly vanishing phase error in this region was readily achieved (see Fig. 5c). The original pulse shape shown in Fig. 5b is already improved considerably by this partial correction, as shown in Fig. 5d. The width of the main pulse decreased from 22 to 16 fs and a smaller fraction of the total energy was located in the satellites.

The complete optimization led to a vanishing spectral phase error over the whole range of the pulse spectrum (see Fig. 5e). An extremely clean pulse was obtained with a duration of 11.6 fs (see Fig. 5f). This duration is within 10% of the 10.6 fs pulse length obtained from the Fourier transform of the spectrum.

To the best of our knowledge, this is the first successful demonstration of the combination of a standard prism compressor – with its intrinsic low losses – and a deformable mirror for the adaptive compression and higher-order phase correction of ultra-short pulses. The dramatic improvement of pulse quality can be seen from the temporal dependence

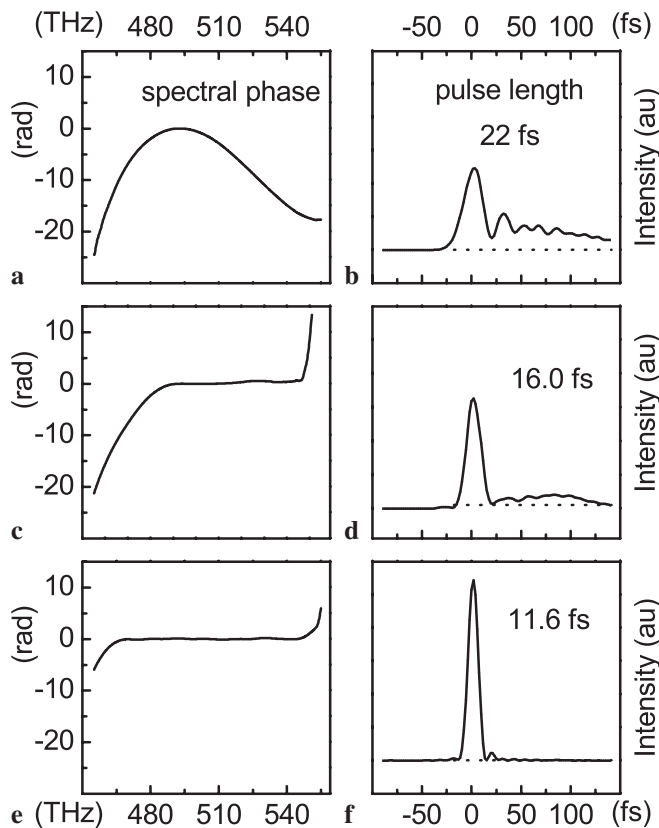


FIGURE 5 Spectral phase and temporal dependence of the intensity for the resulting output pulses for **a** and **b** no deformation of the compressor end mirror, **c** and **d** optimal deformation of the low-wavelength side of the mirror, and **e** and **f** of the whole mirror

of the pulse electric field as reconstructed from the SPIDER measurement. Figure 6a and c show the field of the optimally compressed pulse in comparison to the much

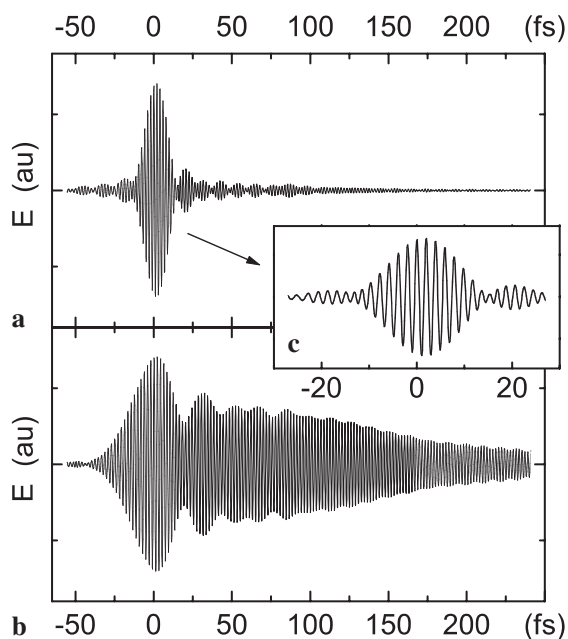


FIGURE 6 Reconstructed electric field for **a** the optimal compression (see Fig. 5e and f) and **b** without deformation of the end mirror. **c** Expanded view of the central part of **a**

broader oscillatory structure of the original pulse (Fig. 6b). The 11.6 fs pulse at 605 nm corresponds to about eight cycles FWHM of the field. It is the field, and not the intensity envelope, that determines the outcome of extreme ultrafast experiments.

4.2 Compression of NOPA pulses to 7.6 fs

The whole setup (in particular the SPIDER analysis) was originally designed for 10 – 40 fs visible pulses. With the immediate success of the adaptive pulse compression just described, we tried to optimally compress pulses of even greater spectral width. The thickness of the fused-silica lens used to recollimate the seed light was decreased and the NOPA was aligned for maximum bandwidth. The resulting spectrum shown in Fig. 7a has a width of 110 THz. With the assumption of a flat spectral phase, a possible duration of 7.1 fs is derived from the Fourier transform.

A simple evolutionary algorithm was incorporated into the LabVIEW code to automate the search for the optimum control voltages. Due to the local influence of each actuator on the spectral phase, the SPIDER analysis with its 7 Hz update rate provides a convenient measure of the fitness. The least-squares sum of the residual spectral phase allows for a convergence within typically 5 to 10 min.

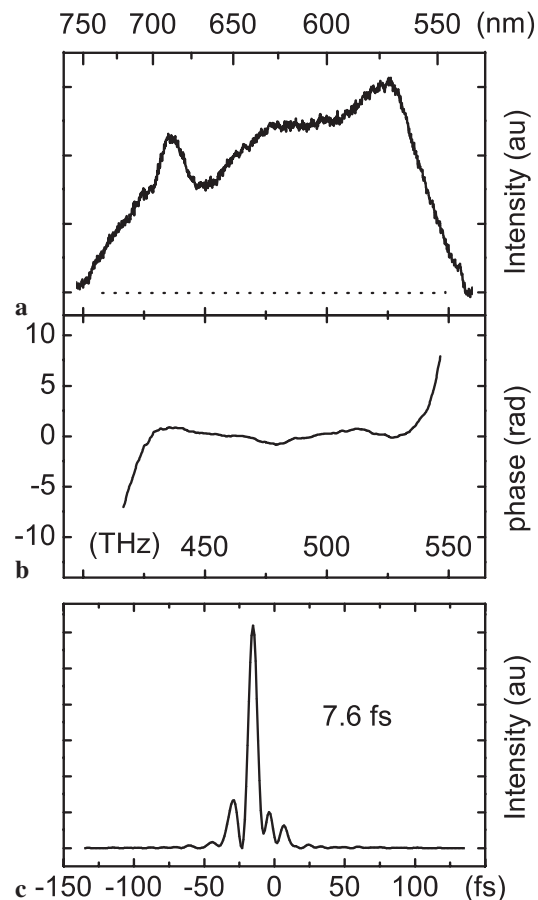


FIGURE 7 **a** Spectrum of NOPA pulses with a width of more than 150 nm. **b** Residual spectral phase after optimal compression. **c** Resulting temporal dependence of the intensity for the output pulses of only 7.6-fs duration

A representative result is shown in Fig. 7b for the phase and in Fig. 7c for the temporal dependence of the light intensity. The reduced spectral range shown for the phase corresponds to the aforementioned design limits of our setup. The dispersed spectrum already reached the edges of the deformable mirror that have a reduced deflection capability. The pulse length of 7.6 fs is considerably shorter than the results reported above and shorter than that achieved in our previous work with the same basic NOPA setup [2]. This is due to the adaptive pulse compression and made possible by the explicit and detailed online analysis of the pulses.

To obtain even shorter pulses, the spectral width of the pulses would need to be increased even further. Such bandwidths are within the capabilities of NOPAs [6, 7, 28]. The SPIDER setup would have to be adapted to this increased width. The compression stage, however, would not need any significant modification besides a simple realignment. The necessary reduction of the prism spacing and thereby the spatial extent of the dispersed pulses on the deformable mirror could be reached by a reduction of the refractive elements in the beam path.

5 Summary and conclusions

The combination of the SPIDER characterization technique and adaptive dispersion compensation using a deformable mirror as prism compressor end mirror allows us to generate clean, tunable pulses throughout most of the visible spectral range with a NOPA. This tuning range is covered without changing any optical components in the NOPA or in the SPIDER. Tuning of the NOPA in a spectroscopic experiment is greatly accelerated with the information provided by the SPIDER measurement at video update rates. Even manually, the spectral phase can be rapidly corrected to produce a flat phase using the deformable mirror pulse shaper. This strongly suppresses satellites and ensures a high pulse quality over the entire tuning range. With automated phase correction based on an evolutionary strategy, we were able to optimally compress the entire bandwidth of the NOPA at a center wavelength of 620 nm. This resulted in a clean pulse of 7.6 fs duration.

It is important to note that we used SPIDER not only to determine the pulse width of the NOPA, but to directly guide the control of the pulse shape, which would not have been possible with simple autocorrelation. The setup described is very versatile. The evolutionary strategy could also be used to optimize any other given experimental parameter, and the SPIDER measurement would give the corresponding spectral phase. In conclusion, the combination of full and rapid characterization techniques with adaptive pulse shaping greatly

enhances the possibilities and simplifies the use of NOPA systems for spectroscopic applications throughout the visible wavelength range.

ACKNOWLEDGEMENTS We thank Johannes Piel for important technical assistance and Clark-MXR Europa/Jobin Yvon GmbH for the generous loan of the CPA-2001 femtosecond amplifier used in the experiments and for supplying the chirped mirrors to us. Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- 1 T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997)
- 2 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth: *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000)
- 3 G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri: *Opt. Lett.* **23**, 1283 (1998)
- 4 G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, G. Tempea, F. Krausz, K. Ferencz: *Appl. Phys. B* **70**, S253 (2000)
- 5 A. Shirakawa, I. Sakane, T. Kobayashi: *Opt. Lett.* **23**, 1292 (1998)
- 6 T. Kobayashi, A. Shirakawa: *Appl. Phys. B* **70**, S239 (2000)
- 7 M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, S. De Silvestri, L. Gallmann, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Angelow, V. Scheuer, T. Tschudi: *Opt. Lett.* **26**, 1155 (2001)
- 8 R. Trebino, K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, J.N. Sweetser, M.A. Krumbügel, B.A. Richman: *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997)
- 9 C. Iaconis, I.A. Walmsley: *Opt. Lett.* **23**, 792 (1998)
- 10 C. Iaconis, I.A. Walmsley: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-35**, 501 (1999)
- 11 T.M. Shuman, M.E. Anderson, J. Bromage, C. Iaconis, L. Waxer, I.A. Walmsley: *Opt. Express* **5**, 134 (1999)
- 12 L. Gallmann, D.H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, C. Iaconis, I.A. Walmsley: *Opt. Lett.* **24**, 1314 (1999)
- 13 L. Gallmann, D.H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller: *Appl. Phys. B* **70** [Suppl.], S67 (2000)
- 14 C. Dorrer: *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1160 (1999)
- 15 B. Golubovic, R.R. Austin, M.K. Steiner-Shepard, M.K. Reed, S.A. Diddams, D.J. Jones, A.G. Van Engen: *Opt. Lett.* **25**, 275 (2000)
- 16 G. Vdovin, S. Middelhoeck, P.M. Sarro: *Opt. Eng.* **36**, 1382 (1997)
- 17 S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle: *J. Chem. Phys.* **112**, 10699 (2000)
- 18 A.J. Wurzer, S. Lochbrunner, E. Riedle: *Appl. Phys. B* **71**, 405 (2000)
- 19 A. Brodeur, S.L. Chin: *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 637 (1999)
- 20 A.L. Gaeta: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3582 (2000)
- 21 D. Zeidler, T. Hornung, D. Proch, M. Motzkus: *Appl. Phys. B* **70** [Suppl.], S125 (2000)
- 22 E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, G. Vdovin: *Opt. Lett.* **24**, 493 (1999)
- 23 E. Zeek, R. Bartels, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, S. Backus, G. Vdovin: *Opt. Lett.* **25**, 587 (2000)
- 24 G. Chériaux, O. Albert, V. Wänman, J.P. Chambaret: *Opt. Lett.* **26**, 169 (2001)
- 25 R. Bartels, S. Backus, I. Christov, H. Kapteyn, M. Murnane: *Chem. Phys.* **267**, 277 (2001)
- 26 M.R. Armstrong, P. Plachta, E.A. Ponomarev, R.J.D. Miller: *Opt. Lett.* **26**, 1152 (2001)
- 27 <http://www.okotech.com/>
- 28 R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl: *Opt. Commun.* **194**, 443 (2001)

Anhang 2

"12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200 nJ Ti:sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz"

R. Huber, F. Adler, A. Leitenstorfer, M. Beutter, P. Baum, E. Riedle

Opt. Lett. **28**, 2118 (2003)

12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200-nJ Ti:sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz

R. Huber, F. Adler, and A. Leitenstorfer

Physik-Department E11, Technische Universität München, James-Frank-Strasse, 85748 Garching, Germany

M. Beutter, P. Baum, and E. Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Received April 16, 2003

We demonstrate a novel compact femtosecond Ti:sapphire laser system operating at repetition rates from 10 kHz to 4 MHz. The scheme is based on the combination of a broadband cavity-dumped oscillator and a double-pass Ti:sapphire amplifier pumped by a low-noise cw solid-state laser. Amplified pulses with an extremely smooth spectrum, a duration of only 12 fs, and less than 0.25% rms fluctuation are generated in a beam with $M^2 < 1.2$. A maximum pulse energy of 210 nJ and an average output power of as much as 720 mW are achieved. This output energy is sufficient to generate a stable continuum in a sapphire disk.

© 2003 Optical Society of America

OCIS codes: 140.3280, 140.3590, 320.7090.

Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire (Ti:Sa) lasers are the workhorses of current femtosecond technology.¹ Ultrashort pulses in the 5-fs regime are directly derived from oscillators at repetition rates of the order of 100 MHz.² Typically oscillators deliver pulse energies as high as 15 nJ. Operation at a reduced repetition rate of ~ 10 MHz yields pulses of < 20 fs and > 30 nJ (Ref. 3) or 80 fs and 90 nJ (Ref. 4). A wide range of ultrafast nonlinear optical experiments requires still higher pulse energies. Reduced and variable repetition rates are attractive for avoiding thermal pileup and recovery time artifacts. Therefore various schemes for the amplification of ultrashort laser pulses have emerged in the past decade.⁵ The systems exploit chirped-pulse regenerative^{6–8} or multipass amplification,^{9,10} and commercial units are widely used. Pulses of 15-fs duration have been directly obtained by adaptive compression of the amplifier output.¹¹ All these systems are pumped by pulsed light sources, and their repetition rate is typically lower than 10 kHz.

The regime from 100 kHz to a few megahertz plays a particularly important role because of the possibility of using high-sensitivity lock-in techniques. Cavity-dumped (CD) Ti:Sa lasers have been a feasible step toward that goal.^{12–15} However, the average output power has typically been lower than 80 mW. Taking advantage of the superior energy storage of Ti:Sa, Norris¹⁶ reported a 250-kHz cw-pumped regenerative amplifier. The pulse duration attained in this scheme was at best in the 50-fs regime. Recently a cw-pumped double-pass amplifier geometry was used to generate 100-fs pulses with 70-nJ energy at a repetition rate of 82 MHz.¹⁷

In this Letter we demonstrate a novel concept for a Ti:Sa laser system in the 10-fs regime, which closes the gap between high-power amplifiers and laser oscillators in terms of both pulse energy and repetition rate. We combine a CD Ti:Sa oscillator with a cw-pumped

double-pass Ti:Sa amplifier and a compact prism compressor including a deformable mirror.^{18,19} In this way we obtain pulses as short as 12 fs with a spectral width as wide as 104 nm. The repetition rate can be chosen from 10 kHz to 4 MHz. A maximum average output power of 720 mW and pulse energies higher than 200 nJ are accomplished.

The setup is shown schematically in Fig. 1. Ultra-broadband seed pulses are generated in a CD Ti:Sa laser following the design by Pshenichnikov *et al.*¹³ The highly doped laser crystal ($\alpha_{532} = 6.27 \text{ cm}^{-1}$) with a path length of 3 mm is pumped by a frequency-doubled Nd:YVO₄ laser with a cw power of 4.6 W. A 3-mm Brewster's angle fused silica acousto-optic modulator in an additional waist of the laser cavity allows for broadband cavity dumping at variable repetition rates. In daily operation we obtain pulse energies of 35–45 nJ at repetition rates from 10 kHz to 4 MHz. The output bandwidth (FWHM of the intensity) may be conveniently tuned between 50 and as much as 104 nm while maintaining stable operation. For the latter case a highly symmetric and smooth spectrum centered at $\lambda = 785 \text{ nm}$ results, which is depicted in Fig. 2(a) (solid curve). To the best of our knowledge this is the broadest spectrum from a CD oscillator reported to date.

The seed pulses are amplified in a second Ti:Sa crystal in a double-pass geometry. A broadband Faraday isolator serves as a passive, noise-free switch to separate the returning amplified light pulses from the incoming seed light without an electronically controlled gate. The material dispersion of the isolator stretches the pulses to an estimated duration of 0.7 ps, avoiding excessive peak intensities inside the amplifier crystal. To achieve efficient gain in a Ti:Sa crystal with a double-pass geometry, it is necessary to reach extreme population inversion. Extratight focusing is required for both the pump and the seed beams. Consequently, the Rayleigh lengths are short, and a

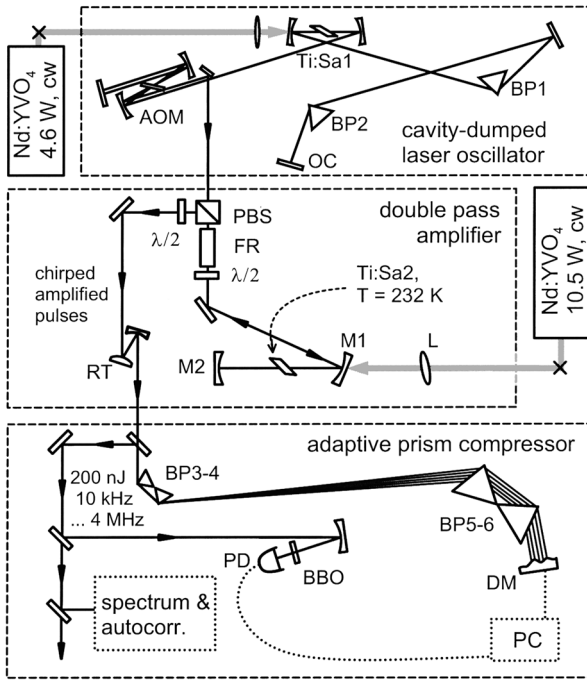


Fig. 1. CD Ti:Sa laser, double-pass amplifier, and prism compressor setup. Ti:Sa1, oscillator gain crystal; AOM, acousto-optic modulator; OC, output coupler; BP1–BP6, fused silica prisms; PBS, polarizing beam splitter; FR, Faraday rotator; $\lambda/2$, half-wave plate; L, lens with $f = 10$ cm; M1, M2, focusing mirrors with $R_1 = 10$ cm and $R_2 = 5$ cm, respectively; Ti:Sa2, amplifier gain crystal; RT, reflective telescope; DM, deformable mirror; BBO, doubling crystal; PD, UV-sensitive photodiode.

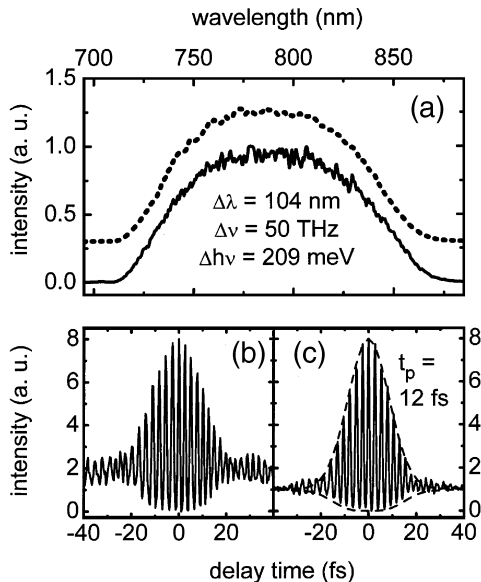


Fig. 2. (a) Spectrum of the CD seed pulses (2 MHz, solid curve) and the amplified pulses at the compressor output (dotted curve). Interferometric autocorrelation of amplified pulses (b) without and (c) including compensation for higher-order chirp by the deformable mirror. A Gaussian fit (dashed curve) is consistent with a pulse duration of $t_p = 12$ fs.

thin amplifier crystal is mandatory. For efficient absorption of the pump light we chose the highest

doping concentration ($\alpha_{532} = 6.7 \text{ cm}^{-1}$) available to us. The first spherical mirror focuses the seed pulses into the Brewster-cut amplifier crystal with a path length of 3 mm, and the second mirror reflects and refocuses the seed pulses. The amplifier crystal is pumped with 10.5 W of 532-nm light from a second low-noise solid-state cw laser (absorbed fraction of 9.0 W). The pump beam is focused by an antireflection-coated lens to a beam waist diameter of approximately $20 \mu\text{m}$ FWHM. The direction of the seed light is actively stabilized by piezoelectric actuators incorporated in two mirror mounts in order to maintain a perfect and stable overlap between the pump and the seed mode. The crystal is cooled by a powerful Peltier cascade to a temperature of 232 K. To prevent water condensation on the surfaces, the crystal is housed in a microflow box flushed with dry air. No cryostat windows are needed.

The amplified pulses are directed into a low-loss prism compressor. For compactness we use two pairs of fused silica Brewster prisms at a distance of 162 cm to compensate for the lowest-order chirp.²⁰ A reflective telescope in front of the first prism focuses the spectrum onto a deformable end mirror.¹⁹ A horizontal array of 19 actuators allows us to electronically control the spectral phase of the broadband light pulses in the Fourier plane and to correct for the remaining higher-order chirp. The surface profile of the end mirror is optimized by a genetic algorithm that maximizes the second harmonic of the output pulses generated in a 62- μm -thick β -barium borate crystal.

Even for the broadest seed spectrum obtained from the CD Ti:Sa laser [solid curve in Fig. 2(a)], the spectral width is well preserved after both the amplifier and the compressor (dotted curve). A nonlinear interferometric autocorrelation trace of the amplified pulses with a flat mirror at the compressor is shown in Fig. 2(b). The pulse is notably chirped and broad wings are seen in the autocorrelation trace. We estimate a pulse duration (FWHM) of 20 fs, which is far above the Fourier limit of 9.5 fs. This value is substantially improved via compensation for higher-order phase contributions with the computer-controlled flexible mirror [Fig. 2(c)]. Assuming a Gaussian pulse envelope (dashed curve), we measure a pulse duration of 12 fs. To our knowledge this finding represents the shortest pulse ever reported for the direct output of a Ti:Sa amplifier system.

A major advantage of our setup is its flexibility in terms of the repetition rate R . The solid curve in Fig. 3(a) details the amplification factor of the cw-pumped double-pass amplifier for various frequencies from 10 kHz to 4 MHz. The amplification factor steadily increases with decreasing repetition rate. At 10 kHz we observe amplification by a factor of 16. Values of 9.3 and 7.8 are maintained at elevated rates as high as 2 and 4 MHz, respectively. Maximizing the seed pulse energy at these repetition rates, we achieve pulse energies after compression of 210 and 160 nJ, respectively. The maximum output power of the overall system increases with increasing R as shown in Fig. 3(a) (dashed curve). At $R = 4$ MHz we are able to generate a stable output power of

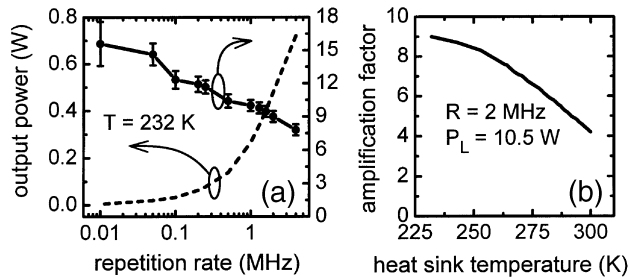


Fig. 3. (a) Amplification factor (solid curve) and overall output power (dashed curve) as a function of the repetition rate. (b) Amplification factor as a function of the temperature of the heat sink.

720 mW. The quantum efficiency of the double-pass amplification is as high as 15%. The noise level of the system output at a typical lock-in frequency of 10 kHz is as low as $3 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2}$. In the range from 5 Hz to 100 kHz, the integrated power fluctuations amount to a rms value of less than 0.25%.

Thermal management of the amplifier crystal is a major issue for the enormously tight focusing conditions of our design. Problems associated with thermal lensing can be circumvented by cooling of the amplifier crystal.²¹ The upper-state lifetime of the Ti^{3+} ions also increases with decreasing temperature.²² Both issues deserve particular attention in the case of cw pumping. We achieve a dramatic rise in the amplification factor with cooling [see Fig. 3(b)]. As the temperature of the crystal mount decreases from 300 to 232 K at a repetition rate of 2 MHz, the amplification factor increases from 4 to 9.3. Below 250 K the onset of saturation is observed. In addition, at the low temperatures the beam becomes circular, and M^2 improves to less than 1.2.

As a first application of our new system, we focus the output pulses into a 500- μm -thick sapphire crystal. An extremely stable supercontinuum is generated, which encompasses the entire spectral interval from 410 to beyond 1200 nm. Also, phase-matched optical rectification of the amplifier output in a 30- μm GaSe crystal is performed, and the resulting multiterahertz electric field transient is directly resolved with a 10- μm ZnTe electro-optic sensor.^{23,24} Single-cycle pulses with a center frequency of 30 THz are obtained with an amplitude as high as 20 kV/cm. This value is higher by more than 1 order of magnitude than the maximum electric fields generated via optical rectification of the output of a Ti:Sa oscillator.

In conclusion, we demonstrated a practical, compact, and ultralow-noise 12-fs laser source operating at variable repetition rates from 10 kHz to 4 MHz. These are the shortest pulses ever reported for the direct output of a Ti:sapphire amplifier system. Average powers as high as 720 mW and maximum pulse energies of 210 nJ were demonstrated after recompression. The system closes the gap between high-power amplifiers and laser oscillators in terms of both pulse energy and repetition rate. These properties should open new routes for applications in various

fields, such as ultrabroadband terahertz experiments, two-color femtosecond pump-probe spectroscopy of molecular systems, and high-repetition rate frequency conversion via parametric processes. Furthermore, the amplifier stage could be readily combined with alternative seed sources such as Ti:sapphire oscillators with ultralong cavities.

We thank A. Laubereau and W. Zinth for helpful discussions and continuous support. Funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged. R. Huber's e-mail address is ruhub@ph.tum.de.

References

1. T. Brabec and F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000).
2. U. Morgner, F. X. Kärtner, S. H. Cho, Y. Chen, H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, and T. Tschudi, *Opt. Lett.* **24**, 411 (1999).
3. Femtosource SCIENTIFIC XL, Femtolasers Productions GmbH, Vienna, Austria.
4. S. H. Cho, F. X. Kärtner, U. Morgner, E. P. Ippen, J. G. Fujimoto, J. E. Cunningham, and W. H. Knox, *Opt. Lett.* **26**, 560 (2001).
5. S. Backus, C. G. Durfee III, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1207 (1998).
6. J. Squier, F. Salin, and G. Mourou, *Opt. Lett.* **16**, 324 (1991).
7. C. P. J. Barty, T. Guo, C. Le Blanc, F. Raksi, C. Rose-Petruck, J. Squier, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, and K. Yamakawa, *Opt. Lett.* **21**, 668 (1996).
8. Y. Nabekawa, Y. Kuramoto, T. Togashi, T. Sekikawa, and S. Watanabe, *Opt. Lett.* **23**, 1384 (1998).
9. J. Zhou, C.-P. Huang, C. Shi, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Opt. Lett.* **19**, 126 (1994).
10. M. Lenzner, C. Spielmann, E. Wintner, F. Krausz, and A. J. Schmidt, *Opt. Lett.* **20**, 1397 (1995).
11. E. Zeek, R. Bartels, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. Backus, and G. Vdovin, *Opt. Lett.* **25**, 587 (2000).
12. M. Ramaswamy, M. Ulman, J. Paye, and J. G. Fujimoto, *Opt. Lett.* **18**, 1822 (1993).
13. M. S. Pshenichnikov, W. P. de Boeij, and D. A. Wiersma, *Opt. Lett.* **19**, 572 (1994).
14. G. N. Gibson, R. Klank, F. Gibson, and B. E. Bouma, *Opt. Lett.* **21**, 1055 (1996).
15. Y.-H. Liao, A. N. Unterreiner, D. C. Arnett, and N. F. Scherer, *Appl. Opt.* **38**, 7386 (1999).
16. T. B. Norris, *Opt. Lett.* **17**, 1009 (1992).
17. Z. Liu, H. Murakami, T. Kozeki, H. Ohtake, and N. Sarukura, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3182 (2000).
18. E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. M. Murnane, G. Mourou, H. C. Kapteyn, and G. Vdovin, *Opt. Lett.* **24**, 493 (1999).
19. P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **74**, 219 (2002).
20. B. Proctor and F. Wise, *Opt. Lett.* **15**, 1295 (1992).
21. A. DeFranzo and B. Pazol, *Appl. Opt.* **32**, 2224 (1993).
22. P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125 (1985).
23. A. Brodschelm, F. Tauser, R. Huber, J. Y. Sohn, and A. Leitenstorfer, *Springer Ser. Chem. Phys.* **66**, 215 (2000).
24. R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, *Nature* **414**, 286 (2001).

Anhang 3

"Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10-femtosecond pulses"

I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, E. Riedle

Rev. Sci. Instrum. **75**, 2323 (2004)

Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10 femtosecond pulses

I. Z. Kozma,^{a)} P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, and E. Riedle
*Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67,
80538 München, Germany*

(Received 6 February 2004; accepted 12 April 2004; published online 21 June 2004)

An optical pulse autocorrelator is described which allows online measurement of femtosecond pulse profiles of tunable light sources having 100 Hz–10 kHz repetition rates. The device is capable of dispersion-free noninterferometric measurement of pulse durations ranging from about 100 to sub-10 fs. The applicability of the device is demonstrated in the wavelength range from 420 to 1460 nm. The time delay is scanned with a simple open-loop piezoceramic translator, which is interferometrically calibrated. The accuracy of the device is verified by comparing an autocorrelation trace of a 10 fs pulse with the autocorrelation computed from a zero-additional-phase-spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction (ZAP-SPIDER) measurement in the visible region. Its compact design and high sensitivity make the autocorrelator an ideal tool for the diagnostics of tunable ultrashort pulses. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1764615]

I. INTRODUCTION

Noncollinearly phase matched optical parametric amplifiers (NOPAs) pumped by the blue light of a frequency doubled Ti:sapphire regenerative amplifier have become a practical source of ultrashort light pulses that are continuously able to be tuned in the visible and near infrared (NIR) spectral regions.^{1,2} These pulses are routinely compressible to a duration well below 20 fs and are used in multicolor pump–probe experiments of ultrafast photophysical and photochemical processes with high time resolution. There is a need for instrumentation that makes characterization of the temporal profiles of these pulses fast and reliable. Second-harmonic autocorrelation is the most straightforward approach by which to measure the time dependent intensity of an ultrashort pulse. This method allows one to determine the pulse duration with reasonable accuracy and, with the help of the pulse spectrum, to estimate the magnitude of the chirp. Frequency resolved optical gating (FROG)³ and spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction (SPIDER)⁴ are two methods capable of complete electric field characterization, but they require complex setups and elaborate mathematical retrieving procedures. Intensity autocorrelations, on the other hand, provide sufficient information for the determination and optimization of the NOPA output for spectroscopic applications.

We propose a new autocorrelator design for precise measurement of the NOPA output and other visible and NIR sources with pulse lengths below 100 fs. In the course of development the following requirements were kept primarily in view: (1) the device should be functional in the entire tuning range of the NOPA with minimal modification, (2) it should have high sensitivity and should enable real-time pulse-duration evaluation of sources having 100 Hz–10 kHz

repetition rates, (3) it should be simple and compact in construction, which is easily repositioned in the experimental setup, and (4) it should be dispersion free, that is, the pulse that is measured should be identical to the incoming pulse. In this article a detailed description of the design principles and our experimental setup is given, which will enable any experienced experimentalist to build his/her own unit.

II. AUTOCORRELATOR DESIGN

A. Nondispersive optical arrangement

For temporal characterization of femtosecond pulses with frequencies in the visible and NIR spectral regions an amplitude splitting interferometer in conjunction with a second-harmonic crystal is commonly used.⁵ This approach relies on the use of a beam splitter to create two pulse replicas, which are subsequently recombined after properly controlling their optical path. The most demanding requirement for precise autocorrelation of extremely short pulses is dispersion-free operation. The temporal broadening that a femtosecond pulse suffers as it propagates through dispersive optical elements, like the beam splitter substrate, is comparable to the original length of the pulse, thus often the results of pulse duration measurements are seriously falsified by the measuring device itself. This problem is particularly acute at wavelengths much shorter than the typical 800 nm output of Ti:sapphire lasers.

Recently, various autocorrelator schemes were developed that avoid the use of conventional beam splitters. Use of a transmission grating as a beam splitter in an interferometer was proposed for dispersion-free operation.⁶ Another approach is to replace the beam splitter by a two-part mirror, presuming transversal coherence.⁷ Two interferometric autocorrelator designs were developed and demonstrated in the IR and visible spectral regions based on this principle. The two identical pulse replicas are created by spatial splitting

^{a)}Electronic mail: ida.kozma@physik.uni-muenchen.de

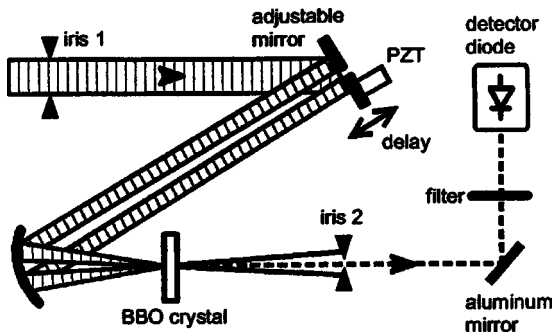


FIG. 1. Schematic of the autocorrelator design.

using a pair of split mirrors, and the optical delay line is replaced by slight translation of one of the half mirrors along the beam path.^{8,9}

A schematic of our dispersion-free all-reflective autocorrelator optical arrangement that utilizes this concept is presented in Fig. 1. The pulse enters the autocorrelator through an iris and two replicas of it are reflected off the half-mirror pair with protected silver coating (LINOS, RAGV coating).¹⁰ The gap between the mirrors is set to as small as $300\ \mu\text{m}$ and the input beam chosen has a diameter of at least 3 mm. One half mirror is fixed on an adjustable mirror mounting and the other on a piezoceramic translator (PZT), which scans the optical delay. An aluminum coated off-axis parabolic mirror (50.8 mm focal length and 30° reflection angle) focuses the two replicas into one common spot in a thin beta barium borate (BBO) crystal ($25\text{--}100\ \mu\text{m}$ thick) under a small angle. When there is temporal overlap between the two replicas a sum frequency optical signal is generated in between the two second-harmonic generation (SHG) signals that result from individual beams. A plane UV-enhanced aluminum mirror (LINOS, RAL-UV coating)¹⁰ directs this correlation signal onto the surface of a silicon photodiode. A second iris behind the BBO crystal blocks the fundamental light beams and the frequency doubled beams, while a color filter placed before the detector ensures spectral filtering of the remaining fundamental light.

The autocorrelator is very compact, the whole device including signal detection and drive voltage generation electronics for the PZT is contained in a $17\times 24\times 9\ \text{cm}^3$ box.

Output signals are typically generated from input pulse energies of some 100 nJ. Higher energies would saturate the nonlinear crystal and the detector and lead to broadened autocorrelation traces. The high sensitivity allows the autocorrelator to be used as an online monitoring device since the input requirement can easily be obtained from a low power pick-off beam by reflecting off an uncoated wedge plate as the remainder of the pulse propagates through the plate. A second substrate of the same thickness should be inserted in the path of the beam before the autocorrelator to ensure that the same amount of dispersion is introduced into both the measured pulse and the one arriving at the spectroscopic experiment.

B. Operation in different wavelength regions

In the autocorrelator a BBO crystal is used as a frequency doubling crystal due to its favorable characteristics,

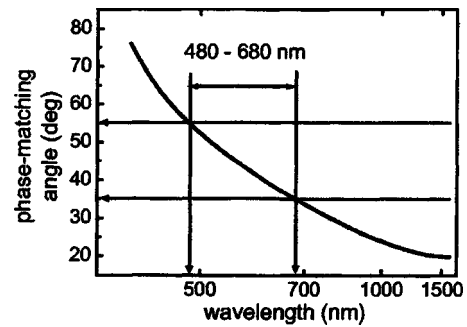


FIG. 2. SHG phase matching angle dependence on the input radiation wavelength for a BBO crystal. The arrows indicate the wavelength range where a crystal cut at 45° can readily be used.

such as its broad phase-matchable SHG range, wide transmission region, large effective SHG coefficient, high optical homogeneity, and additional good mechanical and physical properties. The nonlinear activity necessary for autocorrelation measurement exists over a finite spectral range for a particular cutting angle of BBO crystal. By choosing crystals with the appropriate cut angle and orientation, autocorrelation measurements can be performed down to a pulse center wavelength of about 420 nm and well into the NIR. We found that a crystal cut angle that deviates from the calculated phase matching angle for the input radiation wavelength by less than 10° (internal, corresponding to 15° external) is well suited for standard laboratory use when fine tuning is achieved by proper tilting of the crystal. For example, a BBO crystal cut at 45° can be used for a range of angles that phase match between 480 and 680 nm, as illustrated in Fig. 2. This means that for complete coverage of the visible and NIR two or three crystals are needed that have a difference in cut angle on the order of 20° .

For extremely short pulse durations crystals as thin as $25\ \mu\text{m}$ should be used to phase match the whole spectral bandwidth of the pulse. It has, however, been shown that the use of thicker crystals does not alter the result of the autocorrelation measurement too severely when the pulse is close to a Fourier limited Gaussian shape.¹¹ Therefore the use of a $100\ \mu\text{m}$ crystal with its higher efficiency and better availability is frequently acceptable.

With a high spatial quality input beam and proper alignment the iris behind the SHG crystal is sufficient to suppress all unwanted contributions to the photodiode signal. In routine use the spectral filtering incorporated into the autocorrelator helps to separate the autocorrelation signal from fundamental light. It has to be adapted when the wavelength of the light measured is changed by a large amount. The color filter has to transmit the SHG spectrum and must at the same time suppress fundamental light as much as possible. Figure 3 shows spectral transmission curves of standard color glass filters (Schott Glass Technologies, Inc. and Optima, Inc.¹⁰), which continuously cover the tuning range from 470 to 1200 nm and overlap by several tens of nm. For the transmission we chose 30% as a minimum criterion and suppression must be better than 1%.

From 1200 nm upward the spectral sensitivity of a silicon diode is practically zero, therefore the detection itself

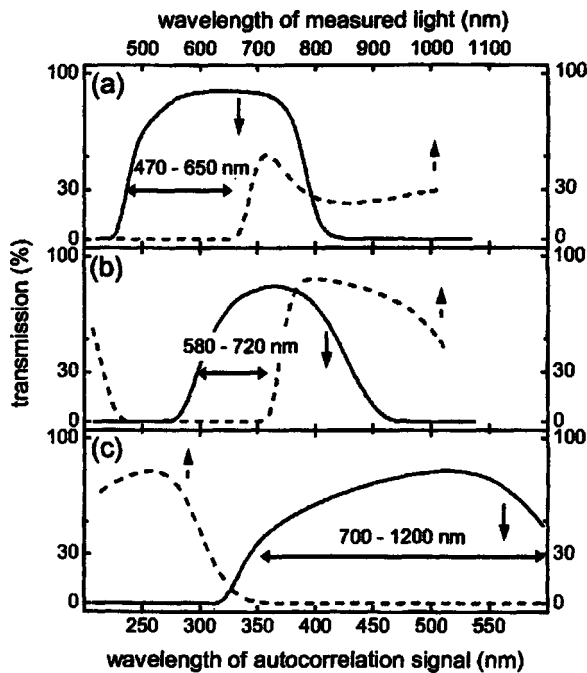


FIG. 3. Transmission curves of color filters used for spectral filtering of fundamental light from the autocorrelation signal: (a) 3 mm UG 5 for 470–650 nm; (b) 2 mm ZB-3 for 580–720 nm; and (c) 1 mm BG 18 for 700–1200 nm. The dashed curves correspond to the wavelength of fundamental light (values shown on the top axis) and the solid curves to the frequency doubled light (bottom axis).

filters out the fundamental wavelength, and no additional spectral filtering is necessary.

Color glass filters that are useful for input wavelengths below 470 nm are not available to the best of our knowledge and dielectric filters with UV transmission and blue blocking are only slowly emerging. If the spatial filtering is not sufficient in this operating range, solar blind detectors like SiC or GaN photodiodes can be used successfully and/or an UV-transmitting polarizer can be added to block visible light that is polarized orthogonally to the UV.

C. Data acquisition and real-time evaluation

We use a standard desktop or laptop computer with a LABVIEW software for acquisition and evaluation of the data and real-time display. An analog to digital (A/D) card continuously samples the diode signal and the drive voltage of the PZT for every single laser shot. Display and evaluation of data collected are performed parallel to acquisition. These requirements demand that the A/D card has sufficient on-board memory and intelligence to respond to a triggering signal every 1 ms or less with timing accuracy on the order of 100 ns. We tested various boards and found some (PCI-MIO-16E-4, PCI-6013, and DAQ Card 6024E, National Instruments Co.¹⁰) but not all of them to be suitable.

A commercial integrating photodiode module (PDI-400-1-P-UV; Becker & Hickel GmbH¹¹) based on a UV-sensitive silicon photodiode provides high sensitivity over the whole operating range and is suitable for detecting SHG signals down to a few fJ. This detector integrates nearly background free on the μs time scale. The output signal displays a maximum at about 1.5 μs after the light pulse and a minimum at

about 6 μs . Thus, it is possible to read its signal with the A/D board without an additional external gated integrator just by ensuring appropriate delay between the signal maximum or minimum and the trigger provided by the laser system or an additional triggering detector.

The PZT (PZ100 Piezosystem, Jena GmbH¹⁰) is operated in open-loop mode. Its drive voltage is generated at a frequency of about 2 Hz with an integrated wave form generator circuit (ICL 8038) and amplified by a factor of 30 with a piezo amplifier (5V10 OEM, piezosystem Jena GmbH¹⁰), a small box which can be integrated in the autocorrelator housing. The repetition rate for the measurement of one autocorrelation trace is given by the 2 Hz drive voltage frequency. This allows online alignment of the autocorrelator and the compressor for laser systems with pulse repetition rates down to 100 Hz. Depending on the length of the pulses being analyzed, the drive voltage can be switched between the whole PZT travel range of 80 μm or to a small fraction (22 μm) to get a sufficient number of nonzero data points even for extremely short pulses. The full scanning range of the PZT corresponds to a time delay of 500 fs, which determines the upper limit of the pulse duration that can be measured with the device to about 150 fs.

The PZT voltage read in parallel to the diode signal is converted into time delay using a prerecorded calibration curve, which ensures accuracy of the order of 100 nm. For evaluation, only data belonging to the rising (slow) drive voltage of the PZT are selected. For every 20 drive voltages a linear fit is computed and used to detect the edges and the sign of the drive voltage. Whenever the data for a rising drive voltage are complete the whole set of drive voltage and signal data points is displayed and a Gaussian curve is fitted to the autocorrelation data using the Levenberg–Marquardt algorithm. The final pulse duration is computed from the fit parameters assuming a Gaussian or sech^2 pulse shape. If the dataset is noisy an averaging mode of the software is available [the signal data acquired are filled and averaged into a reasonable number (425) of equidistant bins spread over the complete digitizing range of the drive voltage channel].

III. CALIBRATION

A key issue in autocorrelation measurements is precise calibration of the time axis. The setup presented can be interferometrically calibrated under exactly the same conditions as those in pulse length measurement. A continuous wave HeNe laser is coupled into the autocorrelator with the help of the two irises so as to have the same geometry as that when characterizing pulses. The off-axis parabolic mirror is temporarily replaced by a long-focal-length lens ($f = 500\text{ mm}$), which focuses the image from the split mirror onto a pinhole ($d = 30\ \mu\text{m}$) that is smaller than the focus diameter. Thereby the fundamental Gaussian mode (TEM_{00}) is recovered from the two beams distorted by the split mirror. Since they originate from the same input beam, both fundamental modes are identical and the light reflected from the left and right parts of the split mirror interferes despite their initial spatial separation. A standard silicon photodiode records the temporal interference pattern while the PZT op-

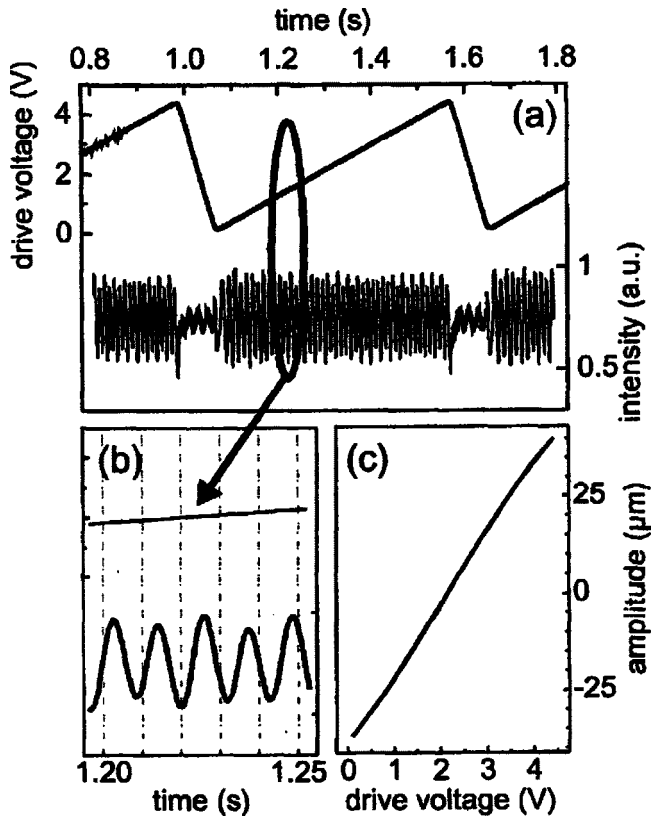


FIG. 4. Calibration of the time delay: (a) the drive voltage and the interferogram measured as a function of time, (b) enlargement of the same traces; due to the high number of measurement points the well-resolved fringes are more discernible, and (c) the effective dynamic behavior of the PZT calculated from the interferogram.

erates under normal 2 Hz dynamic conditions [see Figs. 4(a) and 4(b)]. The interferogram is evaluated with a phase extracting Fourier transform and filtering technique known from interferometry¹² and SPIDER.⁴ With the HeNe wavelength known the optical phase can be easily converted into the PZT position versus PZT drive voltage, including the effect of angular deflection. The calibration scheme therefore essentially determines the dynamic PZT behavior and hysteresis exactly under measurement conditions. The PZT dynamics that belong to the rising part of the drive voltage is fitted by a third-order polynomial and the coefficients are used for time axis calibration in the measurement software. The curve that shows the dynamic behavior of a PZT obtained from the calibration is depicted in Fig. 4(c).

The nominal maximum travel of the PZT of 100 μm under static conditions is reduced to about 80 μm in 2 Hz operation. Without the calibration a seriously erroneous pulse length would be determined. With calibration open-loop operation yields precise measurement and there is no need for an expensive strain gauge or feedback system.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

As a source for ultrashort pulses at various wavelengths we used NOPAs with one or two amplification stages pumped by 1 and 3 kHz Ti:sapphire amplifiers (CPA 2001 and CPA 2061, Clark-MXR, Inc.). The NOPA provides conveniently tunable 10–50 fs pulses from 450 to 1600 nm.^{2,13}

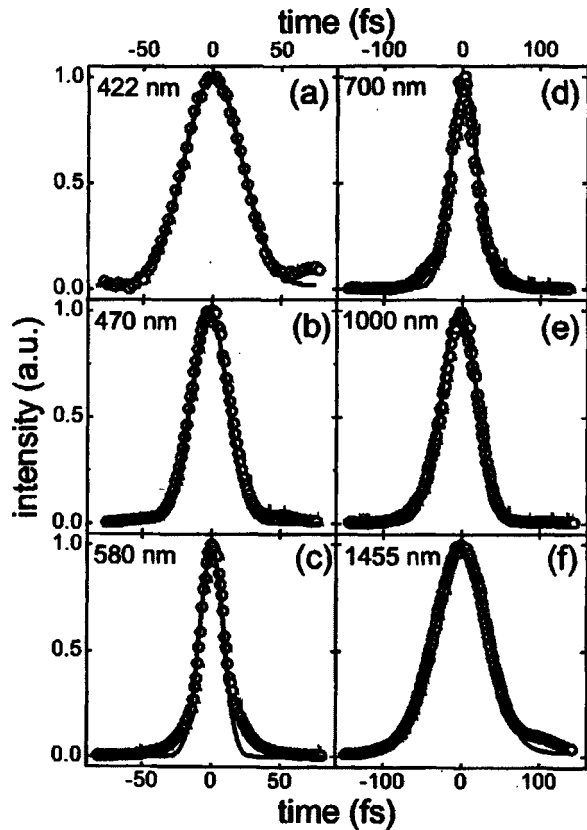


FIG. 5. Autocorrelation signals of femtosecond pulses that have various center wavelengths: the pulse widths obtained were (a) 31.0 fs at 422 nm, (b) 20.5 fs at 470 nm, (c) 14.6 fs at 580 nm, (d) 24.6 fs at 700 nm, (e) 33.6 fs at 1000 nm, and (f) 53.1 fs at 1455 nm.

Chirped sum frequency mixing of the NOPA pulses with the NIR pulses of the Ti:sapphire amplifier extends the tuning range to the 295–450 nm range.¹⁴ The compression schemes used to obtain short pulses in various wavelength regions are described in the next paragraph. A fraction of these compressed pulses was coupled into the autocorrelator after reflection off the front surface of an uncoated fused silica wedge.

Figure 5 shows typical signals from the autocorrelator measured with pulses that have various center wavelengths. The pulse width values were evaluated from the full width at half maximum (FWHM) of the intensity autocorrelation traces based on the deconvolution factor of 1.543 for the sech^2 pulse profile and are summarized in the Fig. 5 caption.

To generate ultrashort pulses at 422 nm, the NOPA output pulses were sum frequency mixed with the chirped Ti:sapphire pulses and passed through a special UV prism compressor.¹⁴ This was the shortest wavelength measured with the autocorrelator and it is close to the lowest phase-matchable wavelength for SHG with a BBO crystal. The BBO crystal was 100 μm thick and cut at 70°. For this spectral region we did not find a commercially available broadband filter. Although the silicon diode is sensitive to both fundamental light and the autocorrelation signal, spatial filtering was sufficient to obtain an autocorrelation trace with good quality, as shown in Fig. 5(a).

At 470 and 580 nm a standard fused silica prism compressor was used, the spectral filtering was done with a

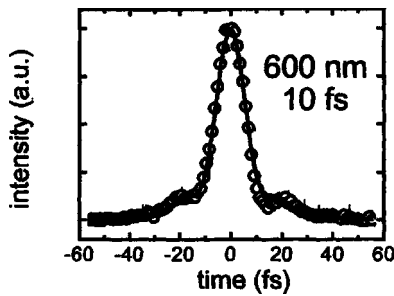


FIG. 6. Comparison of a measured autocorrelation trace (dots) of a 10 fs pulse at 600 nm with an intensity autocorrelation (solid trace) computed from the pulse shape obtained in a ZAP-SPIDER measurement (Ref. 16).

3-mm-thick UG 5 (Schott) filter, and a $50\ \mu\text{m}/55^\circ$ BBO crystal was used [see Figs. 5(b) and 5(c)]. A SF10 prism pair compressed the pulses at 700 nm, and a 1-mm-thick ZB-3 filter (Optima) and a $50\ \mu\text{m}/35^\circ$ BBO were used in the autocorrelator [Fig. 5(d)]. At longer wavelength no compressor is necessary to obtain pulses with 30–50 fs duration.¹³ At 1000 nm a 1-mm-thick BG 18 (Schott) filter was used [Fig. 5(e)], and at 1455 nm [Fig. 5(f)] the autocorrelation signal was recorded without spectral filtering. In both cases a $100\ \mu\text{m}/30^\circ$ BBO crystal was used.

The curves are of good quality throughout the tuning range of the device demonstrated, from the blue to the NIR wavelength range. The only modification of the setup that is necessary is to change the doubling crystal and to change the appropriate filter in front of the silicon diode.

To prove the accuracy of our measurements, the NOPA was tuned to 600 nm and compressed in a prism sequence with a deformable end mirror¹⁵ down to 10 fs. Optimization of the compressor was done using a zero-additional-phase (ZAP)-SPIDER.¹⁶ An intensity autocorrelation was computed from the ZAP-SPIDER pulse shape (see Fig. 6, solid trace). An autocorrelation measurement of the same pulse was performed independently (see Fig. 6 dots), using a 25-

μm -thick BBO crystal with a 35° cut angle. Care was taken to have a comparable path length in air from the NOPA to both points of interaction. The traces obtained with the two complementary techniques are in precise agreement and even the weak satellites that are a result of the flat top spectral profile of the pulse are reproduced well.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their appreciation to Andreas Böck and Christian Homann for expert technical assistance. One of the authors (I.Z.K.) acknowledges financial support from the Alexander von Humboldt Stiftung.

- ¹T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
- ²E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B71**, 457 (2000).
- ³R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, and B. A. Richman, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997).
- ⁴C. Iaconis and I. A. Walmsley, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 501 (1999).
- ⁵J.-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni, *Appl. Opt.* **24**, 1270 (1985).
- ⁶E. Goulielmakis, G. Nersisyan, N. A. Papadogiannis, D. Charalambidis, G. D. Tsakiris, and K. Witte, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B74**, 197 (2002).
- ⁷A. Euteneuer, H. Giessen, and M. Hofmann, U.S. Patent No. 6,671,053, International Patent No. WO 00/77482 A1 (filed 21 December, 2000).
- ⁸E. Constant, E. Mevel, A. Zair, V. Bagnoud, and F. Salin, *J. Phys. IV* **11**, 537 (2001).
- ⁹H. Mashiko, A. Suda, and K. Midorikawa, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B76**, 525 (2003).
- ¹⁰The mention of vendor names and model numbers is for technical communication purposes only and does not necessarily imply recommendation of these units, nor does it imply that comparable units from another vendor would be any less suitable for this application.
- ¹¹A. M. Weiner, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-19**, 1276 (1983).
- ¹²M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi, *J. Opt. Soc. Am.* **72**, 156 (1982).
- ¹³J. Piel, M. Beutter, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **25**, 180 (2000).
- ¹⁴I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Express* **11**, 3110 (2003).
- ¹⁵P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B74**, S219 (2002).
- ¹⁶P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **29**, 210 (2004).

Anhang 4

**"Zero-additional-phase SPIDER: full characterization
of visible and sub-20 fs ultraviolet pulses"**

P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle

Opt. Lett. **29**, 210 (2004)

Zero-additional-phase SPIDER: full characterization of visible and sub-20-fs ultraviolet pulses

Peter Baum, Stefan Lochbrunner, and Eberhard Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Received July 29, 2003

We demonstrate a novel spectral-shearing interferometry setup for characterizing the temporal amplitude and phase of ultrashort optical pulses over an extremely wide wavelength region. By the mixing of two strongly chirped auxiliary pulses with the pulse to be characterized, two spectrally sheared replicas are generated, and their spectral interference is evaluated. We fully characterize 10-fs pulses in the visible region by sum-frequency mixing and 19-fs pulses in the ultraviolet region by difference-frequency mixing. The scheme is self-referencing and highly sensitive. The zero-additional-phase scheme does not alter the unknown pulses and yields the pulse shape at the interaction point of a spectroscopic experiment. © 2004 Optical Society of America

OCIS codes: 120.3180, 120.5050, 320.7100.

The duration of the shortest infrared and visible pulses^{1–6} approaches the principal limits posed by one cycle of the electric field, and the application of such pulses in spectroscopic experiments becomes challenging. To match the sample absorption, conversion to an extended wavelength region—often in the UV—is necessary and the precise management of the chirp at the point of interaction is required. Because of dispersive optics, such as sample cells, and the dispersion of air, the pulses are short at only one point in the beam path, and a pulse characterization scheme is needed for a wavelength region that is as wide as possible to measure the pulses directly at the experiment. Schemes incorporating optical elements before the effective characterization are of only limited use for an experiment located elsewhere.

The two most widespread unambiguous characterization methods are frequency-resolved optical gating⁷ (FROG) and spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction⁸ (SPIDER); the latter is preferred for extremely short pulses.⁹ As an interferometric technique, SPIDER is insensitive to the spectral intensity and therefore more resistant to bandwidth effects. FROG and SPIDER were both used to characterize ultrashort pulses around 800 nm^{1–3,9} and in the visible region.^{4–6} However, all commonly used FROG variants⁷ and SPIDER do not characterize the pulses at the experiment, since they split the beam before the actual characterization, introducing additional phase through the material dispersion or coating of the beam splitter. Even the dispersion of air must be considered with extremely short pulses, especially in the UV region. In principle, the homodyne variant of SPIDER¹⁰ does not split the unknown pulses but requires a coherent reference at the signal wavelength.

Several approaches to characterize ultrashort pulses at shorter wavelengths have been demonstrated. Around 400 nm, pulse lengths of 6 and 8 fs were determined by cross correlations with equally short reference pulses.^{11,12} Ultrashort UV pulses were characterized by cross correlating different spatial parts of the beam in a self-diffraction FROG.¹³

Comparably long (140 fs) blue pulses at 410 nm were measured by difference-frequency-mixing SPIDER.¹⁴ A self-referencing interferometric technique for characterizing ultrashort UV pulses has not yet been presented.

In this Letter we demonstrate a novel spectral shearing interferometry setup for fully characterizing the temporal amplitude and phase of ultrashort optical pulses without introducing additional phase to the unknown pulses. We call the scheme zero-additional-phase (ZAP) SPIDER. It conserves the advantages of the SPIDER technique, such as the robustness to bandwidth effects and the real-time and single-shot capability. In addition, the presented setup is suitable for an extremely wide wavelength region from the visible to the UV.

In conventional SPIDER [Fig. 1(a)] the unknown pulse is split into two delayed replicas and mixed with a highly chirped pulse in a nonlinear crystal. The chirped pulse can be derived from either the unknown pulse itself⁸ or an external source⁵ (X-SPIDER). The stretched pulse is considered monochromatic during the interaction with each short pulse. Two identical but spectrally sheared and temporally delayed replicas result that interfere in a spectrograph. The interferogram contains the differences in spectral phase between pairs of shifted frequencies and can be directly evaluated to yield the spectral phase of

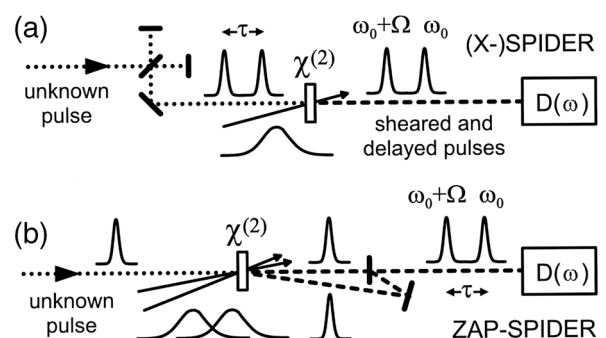


Fig. 1. Principle of (a) (X-)SPIDER and (b) the novel ZAP-SPIDER. $D(\omega)$ denotes a spectrograph.

the original pulse. An additional measurement of the power spectrum yields a full reconstruction of the time-dependent electric field.¹⁵ The pulse is effectively characterized in the nonlinear crystal, i.e., after the beam splitter.

In the novel ZAP-SPIDER technique [Fig. 1(b)] the unknown pulse is directly guided into the nonlinear crystal without manipulation. Two replicas of the unknown pulse are generated by nonlinear frequency mixing with two strongly chirped auxiliary pulses. The auxiliary pulses are delayed with respect to each other and come from slightly different directions. For both auxiliary pulses the interaction with the unknown pulse is approximately monochromatic and therefore two spectrally sheared replicas at center frequencies ω_0 and $\omega_0 + \Omega$ are generated. They propagate in different directions. The amount of spectral shear Ω can be adjusted by the delay between the auxiliary pulses. The sheared pulses are brought to interference in a spectrometer with delay τ chosen to yield a reasonable number of spectral fringes. The resulting interferogram contains all the information necessary to evaluate the spectral phase of the unknown pulse following the procedure for conventional SPIDER.¹⁵ The effective characterization point is the nonlinear crystal. To characterize a pulse at the interaction point of an experiment, the sample can be replaced by the ZAP-SPIDER mixing crystal. No optical component has to be introduced before this point, and the unknown pulse acquires zero additional phase.

As a source for ultrashort pulses at various wavelengths, we use a noncollinear optical parametric amplifier^{16,17} (NOPA) pumped by a 1-kHz Ti:sapphire amplifier (Clark-MXR CPA-2001). The NOPA provides conveniently tunable and interferometrically synchronized¹⁸ 10–50-fs pulses all over the visible spectrum and in the near infrared. Our ZAP-SPIDER implementation is depicted in Fig. 2(a). The output of the NOPA or its second harmonic (solid line) is focused with a spherical mirror into a thin β -barium borate (BBO) crystal. Pulses split from the output of the Ti:sapphire amplifier (dotted lines) are stretched to ~ 2 ps in a highly dispersive glass block (350-mm SF57) and divided by a beam splitter. These two auxiliary beams overlap with the pulses to be characterized in the BBO crystal under small angles. In the case of visible NOPA pulses we adjust the crystal for sum-frequency mixing, and, in the case of UV pulses, for difference-frequency mixing. The actual beam geometry is shown in detail in Fig. 2(b) for the case of difference-frequency mixing. The sheared replicas (dashed lines) are imaged with a small delay τ to a common focus at the entrance slit of a flat-field spectrograph. To bring the two spatially separated beams to interference, the width of the slit is adjusted to be smaller than the focus diameter [see Fig. 2(c)]. This generates an interference pattern at the focal plane of the spectrograph despite the angle between the beams. The interferogram is recorded with a CCD camera.

For the evaluation the spectral shear Ω and the delay τ must be known. To measure the chirp of the aux-

iliary pulses, the one with fixed delay is blocked and the shifted spectrum of the mixed pulse generated from the other is recorded as a function of the delay. The resulting value of the chirp agrees well with the calculated value and does not change from day to day. The shear is then determined by multiplication with the easily calibrated delay between the auxiliary pulses. The determination of the mean fringe spacing given by τ and the elimination of a possible residual spectrograph error is known to be critical.¹⁹ We tune the delay between the auxiliary pulses, and thereby the shear, to zero and obtain two identical pulses. With all other settings identical to the ZAP-SPIDER measurement, this gives a reference interferogram that depends only on τ and the spectrograph error and is not affected by the unknown spectral phase.

For demonstration we tune the NOPA to 600 nm and compress the output in a prism sequence with a deformable end mirror.⁶ The pulses are attenuated by reflection off an uncoated fused-silica surface and guided into the ZAP-SPIDER, which is equipped with a 25- μm BBO crystal aligned for type I sum-frequency generation. The interferogram is evaluated at a 10-Hz update rate, and the spectral phase information is used to optimize the deformable mirror. Figure 3(a) shows the NOPA spectrum and the residual spectral phase, and Fig. 3(b) shows the measured temporal intensity and phase. The pulse length of 10.0 fs is within 10% of the Fourier limit. To validate the ZAP-SPIDER measurement, an intensity autocorrelation is computed from the measured pulse shape [see Fig. 3(c), solid curve]. A dispersion-free intensity autocorrelation is measured independently [Fig. 3(c), dots]. Care was taken to have a comparable path length in air from the NOPA to both effective

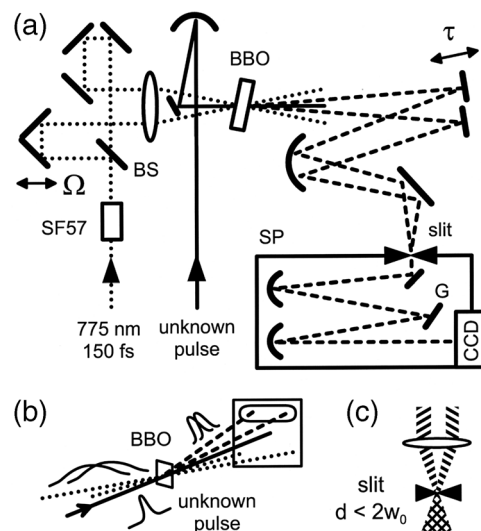


Fig. 2. (a) Experimental setup: SF57, dispersive glass; BS, beam splitter; Ω , delay to adjust the spectral shear; BBO, thin mixing crystal; τ , delay to adjust mean fringe spacing; SP, spectrograph with entrance slit; G, grating. (b) Beam geometry in the case of difference-frequency mixing. (c) Interference of two spatially separated beams focused into a thin slit (d , slit width; w_0 , focal waist radius).

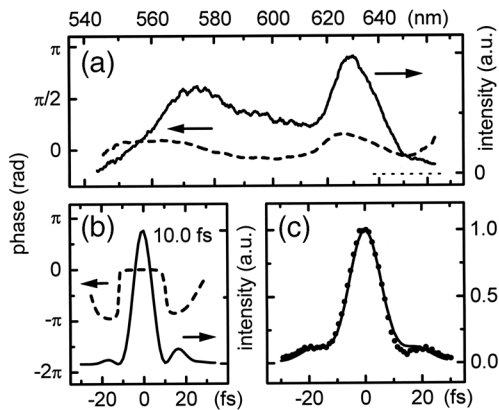


Fig. 3. (a) Spectrum and spectral phase and (b) temporal intensity and phase of a 10.0-fs visible pulse. (c) Comparison between the intensity autocorrelation calculated from the pulse shape determined by ZAP-SPIDER (solid curve) and the measured trace (dots).

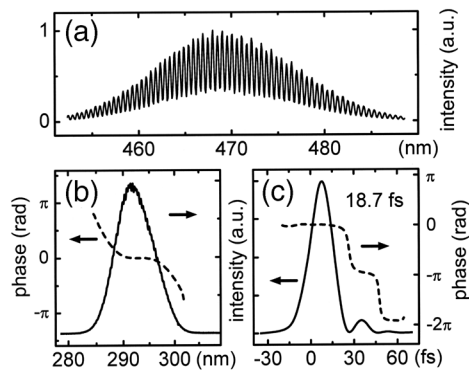


Fig. 4. (a) ZAP-SPIDER interferogram, (b) spectrum and spectral phase, and (c) temporal intensity and phase of a 19-fs UV pulse.

interaction points. The traces agree precisely and even the effects of the weak satellites of the pulse due to the flat-top spectral profile are reproduced well.

In a second experiment we used ZAP-SPIDER to characterize ultrashort UV pulses. We generate the second harmonic of the NOPA at 292 nm in a 50- μm -thick BBO crystal and adapt the ZAP-SPIDER to type I difference-frequency mixing. Since the polarization of the UV is perpendicular to the visible, we need only to exchange the crystal. The two spectrally sheared pulses are generated in the visible with a 62- μm -thick BBO crystal. Figure 4(a) shows the interferogram, and Fig. 4(b) shows the spectrum and the evaluated spectral phase of the UV pulses. The residual third-order phase is caused by the imperfect compression. The temporal intensity and phase are shown in Fig. 4(c). The pulse width of 18.7 fs is within 20% of the Fourier limit. As little as 10 nJ of pulse energy in the UV is sufficient for the measurement. To the best of our knowledge this is the first SPIDER characterization of sub-20-fs UV pulses and also the shortest tunable UV pulse reported.

In conclusion, we have presented a novel spectral-shearing interferometry scheme for characterizing the temporal amplitude and phase of ultrashort optical pulses. The ZAP-SPIDER is completely dispersion free and does not alter the unknown pulses before characterization. The measurement is performed at the interaction point of a spectroscopic experiment. The highly sensitive scheme is versatile for an extremely wide wavelength region from the visible to the UV and will also work for near-infrared pulses. We fully characterized tunable 10-fs pulses in the visible and demonstrated for the first time an interferometric characterization of pulses in the UV.

The authors thank R. Sonnemann for valuable experimental assistance and I. Walmsley for helpful discussions. E. Riedle's e-mail address is Eberhard.Riedle@Physik.uni-muenchen.de.

References

1. A. Baltuška, M. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, *Opt. Lett.* **23**, 1474 (1998).
2. L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, C. Iaconis, and I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **24**, 1314 (1999).
3. Z. Cheng, A. Fürbach, S. Sartania, M. Lenzner, Ch. Spielmann, and F. Krausz, *Opt. Lett.* **24**, 247 (1999).
4. A. Baltuška and T. Kobayashi, *Appl. Phys. B* **75**, 427 (2002).
5. M. Zavelani-Rossi, D. Polli, G. Cerullo, S. De Silvestri, L. Gallmann, G. Steinmeyer, and U. Keller, *Appl. Phys. B* **74**, 245 (2002).
6. P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **74**, S219 (2002).
7. R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweeter, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997).
8. C. Iaconis and I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **23**, 792 (1998).
9. L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, and U. Keller, *Appl. Phys. B* **70**, S67 (2000).
10. C. Dorrer, P. Londero, and I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **26**, 1510 (2001).
11. L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Imeshev, M. M. Fejer, and J.-P. Meyn, *Opt. Lett.* **26**, 614 (2001).
12. A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, and F. Krausz, *Appl. Phys. B* **70**, 37 (2000).
13. C. G. Durfee III, S. Backus, H. Kapteyn, and M. M. Murnane, *Opt. Lett.* **24**, 697 (1999).
14. P. Londero, M. E. Anderson, C. Radzewicz, C. Iaconis, and I. A. Walmsley, *J. Mod. Opt.* **50**, 179 (2003).
15. C. Iaconis and I. A. Walmsley, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 501 (1999).
16. T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
17. E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000).
18. P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **28**, 185 (2002).
19. C. Dorrer, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1160 (1999).

Anhang 5

"Design and calibration of zero-additional-phase SPIDER"

P. Baum and E. Riedle

J. Opt. Soc. Am. B, accepted

Design and calibration of zero-additional-phase SPIDER

Peter Baum and Eberhard Riedle

*Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67,
80538 München, Germany*

Received October 19, 2004; revised manuscript received March 21, 2005; accepted April 17, 2005

Zero-additional-phase spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction (ZAP-SPIDER) is a novel technique for measuring the temporal shape and phase of ultrashort optical pulses directly at the interaction point of a spectroscopic experiment. The scheme is suitable for an extremely wide wavelength region from the ultraviolet to the near infrared. We present a comprehensive description of the experimental setup and design guidelines to effectively apply the technique to various wavelengths and pulse durations. The calibration of the setup and procedures to check the consistency of the measurement are discussed in detail. We show experimental data for various center wavelengths and pulse durations down to 7 fs to verify the applicability to a wide range of pulse parameters. © 2005 Optical Society of America

OCIS codes: 120.3180, 120.5050, 320.7100.

1. INTRODUCTION AND OVERVIEW

Ultrashort optical pulses at various wavelengths and repetition rates^{1–10} push forward many kinds of spectroscopic experiments by providing the highest time resolution at the significant absorption and emission bands of the sample. A general aspect of ultrashort pulse generation is the need for a careful management of higher-order chirp. For understanding and controlling the temporal structure of the pulses, a full and unambiguous characterization of amplitude and phase is essential.

To date, the two most widespread methods to characterize extremely short pulses are frequency-resolved optical gating¹¹ (FROG) and spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction^{12,13} (SPIDER). Both were successfully used to characterize ultrashort pulses around 800 nm^{14–18} and in the visible.^{19–21} In the UV, however, the standard variants of both methods are not applicable owing to the lack of nonlinear crystals that can be phase matched in the UV. Cross correlations between the UV pulse and an equally short and well-characterized reference pulse are therefore still widely used despite the indirect nature of the method.^{4,5} In a self-diffraction FROG variant, ultrashort pulses at 270 nm were characterized by cross correlation of different spatial parts of the beam.⁸ Blue pulses at 410 nm were measured with a difference-frequency-mixing variant of SPIDER.²² Unfortunately, a shared characteristic of all commonly used FROG variants¹¹ and SPIDER is that two replicas of the pulse have to be generated. Therefore the pulses are not characterized at the experimental interaction point because additional phase is introduced through the material dispersion or coating of the beam splitter and because of the dispersion of air if the spectroscopic experiment is located a different distance downstream from the pulse source.

The zero-additional-phase variant of SPIDER²³ (ZAP-SPIDER) solves these issues: A ZAP-SPIDER setup can be constructed around a spectroscopic experiment for *in situ*

measurement, and the pulse characterization is performed directly at the point of a spectroscopic interaction. ZAP-SPIDER is suitable for an extremely wide range of center wavelengths, including the UV spectral region, and is appropriate to characterize the shortest light pulses available so far. Its feasibility has been demonstrated in a first report,²³ and it has recently been used for the measurement of 7.1 fs UV pulses.⁶ In this contribution we review the basic ideas used in ZAP-SPIDER (Section 2) and supply the essential information to construct a ZAP-SPIDER setup (Sections 3 and 4). In Section 5 it is shown that the necessary calibration can be performed without extra equipment, and Section 6 discusses the day-to-day operation. A comparison with high-quality autocorrelation measurements is reported in Section 7, and the operation for UV pulses is described in Section 8. Finally, in Section 9 consistency checks are used to further validate our implementation of ZAP-SPIDER. The paper is concluded with a discussion of the advantages of the new method.

2. PRINCIPLE OF ZAP-SPIDER

The idea of spectral shearing interferometry²⁴ is to record the spectral interference between a pair of temporally delayed pulses that are spectrally sheared, i.e., spectrally shifted with respect to each other. The experimental implementation, SPIDER,^{12,13} has proven to be most useful and appropriate to measure the shortest near-infrared and visible pulses.^{16,20,21} Advantages over other self-referencing schemes include a natural robustness to bandwidth effects,¹⁵ the real-time and single-shot capability,^{25,26} and the direct and unambiguous data evaluation algorithm.¹³ SPIDER is insensitive to noise²⁷ and incorporates no moving component.

For characterizing pulses with spectral shearing interferometry at an experimental interaction point, the essential task is to generate two spectrally sheared replicas

from a single pulse *in situ*, i.e., without introducing additional phase. ZAP-SPIDER, a novel version of the well-known SPIDER, is able to perform this task. The principle of ZAP-SPIDER is shown in Fig. 1; a more detailed outline of the experimental setup will be given below. The pulse to be characterized (unknown pulse) is directly guided into a nonlinear crystal and overlaps with two auxiliary pulses coming from different directions. The auxiliary pulses are strongly chirped and do not need to be well characterized. Typically, they are strongly chirped replicas of the same parent pulse. Their purpose is to provide two approximately monochromatic sum- or difference-frequency-mixing interactions with the short unknown pulse. Sum-frequency generation is used for the analysis of visible pulses, and difference-frequency generation is used for UV pulses. By one's changing the delay between the auxiliary pulses, the unknown pulse is mixed with two different frequency components, and two spectrally sheared replicas at center frequencies ω_0 and $\omega_0 + \Omega$ are generated. They propagate into two differing directions given by the conservation of momentum and are recombined with a delay τ to interfere in a spectrograph. This small delay introduces a nominal fringe spacing that simplifies the data evaluation. The resulting interferogram encodes the phase differences between pairs of sheared frequencies in the fringe spacing.¹² The complete spectral phase of the unknown pulse is directly evaluated with a simple Fourier transform and filtering technique²⁸ also used with conventional SPIDER.¹³ Together with the measured fundamental spectrum, the temporal amplitude and phase of the unknown pulse are fully reconstructed. The only temporal properties of the pulses that are not determined are the time of arrival and the carrier-envelope phase. If necessary, both can be measured independently.^{29,30} For the evaluation of the interferogram, the precise values of τ and Ω are needed. Their determination is discussed in Section 5.

Beyond the essential benefit of an *in situ* characterization, ZAP-SPIDER has some further advantages over the conventional SPIDER. Because the unknown pulse does not need to be manipulated in any way, no broadband optical components (i.e., beam splitters or polarization rotation elements) are needed. Furthermore, there is no inherent dependency between important experimental settings like the connection between the delay τ and the shear in the conventional SPIDER. In that the full energy of the unknown pulse is available for the characterization, ZAP-SPIDER is highly sensitive and capable of characterizing pulses in the nanojoule regime without special detector electronics.

The characterization of ultrashort pulses by cross correlation or cross FROG requires reference pulses that are comparable in length or shorter than the unknown pulses. At the 10 fs level, and particularly for amplified

laser systems, such pulses are not easily available, and their characterization is elaborate in itself. For a SPIDER measurement the spectral shear of the two frequency-shifted pulses should only be less than a tenth of the spectral width of the unknown pulse. Therefore moderately short auxiliary pulses like the output of the Ti:sapphire amplifier are acceptable and even advantageous owing to their stability and ease of handling.

3. DESIGNING THE ZAP-SPIDER APPARATUS

The key parameters of pulses in a spectroscopic experiment are the spectral distribution and the pulse duration. The important parameters to consider when designing a ZAP-SPIDER setup are the type of nonlinear interaction, the amount of chirp to introduce to the auxiliary pulses, and the magnitude of the shear Ω and the delay τ . A detailed discussion about reasonable values for Ω and τ is presented by Iaconis and Walmsley in Ref. 13.

First, we discuss a suitable choice of the auxiliary pulses. The wavelength combination of unknown and auxiliary pulses should be suitable to generate the sum or difference frequency in a readily available nonlinear crystal. Generally, if both are feasible, sum-frequency generation typically leads to somewhat higher signal intensities, but difference-frequency mixing may provide a broader acceptance bandwidth. The crystal needs to be thin enough to support the necessary mixing bandwidth (consider a quasi-monochromatic auxiliary pulse) and also should not introduce an internal pulse lengthening due to its dispersion. For an approximately monochromatic interaction, the instantaneous frequency of the auxiliary pulses should not change significantly during the interaction with the short unknown pulse. Depending on the spectral width, the auxiliary pulses therefore should be chirped to be considerably longer than the typical duration of the unknown pulse. The spectral shear Ω should be about 1/20 to 1/10 times the bandwidth of the unknown pulse,¹³ and the auxiliary pulses should have the bandwidth to provide this shear. The necessary delay between the two auxiliary pulses is then given by their chirp. For a most effective nonlinear mixing, the intensity of the unknown and the auxiliary pulses during the two short interactions should be roughly equal. This means that the total energy of the chirped auxiliary pulses usually is much higher than the energy of the unknown pulse. However, the intensity of the auxiliary pulses must not cause self- or cross-phase modulation in the nonlinear crystal. In a femtosecond experiment the fundamental output of a typical Ti:sapphire laser is well suited as auxiliary pulses if stretched to a few picoseconds.

The spectrograph should have a resolution sufficient to resolve a reasonable density of fringes of the order of 100 over the spectral width of the signal. For short femtosecond pulses the corresponding delay τ has then the order of a few picoseconds. In contrast to the conventional SPIDER, there is no direct connection between Ω and τ . This is advantageous in that τ can simply be adjusted for experimental needs independent of all other settings. After the nonlinear crystal, the setup has to be interferometrically stable. ZAP-SPIDER is especially sensitive to rela-

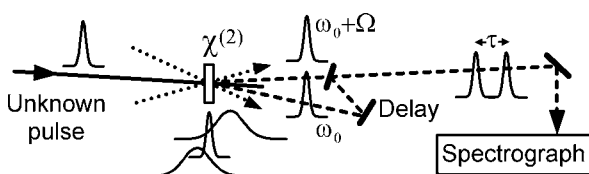


Fig. 1. Principle of ZAP-SPIDER. For explanation, see text.

tive changes in the optical path length between the two frequency-shifted replicas from the crystal up to the spectrograph. We find that a stable and robust construction of the mechanics is sufficient.

4. EXPERIMENTAL SETUP

Figure 2 shows the experimental setup of our ZAP-SPIDER realization for tunable visible and UV pulses. A noncollinear optical parametric amplifier (NOPA) pumped by a 1 kHz Ti:sapphire amplifier (CPA-2001, Clark-MXR) is used as the source for tunable ultrashort pulses in the visible.^{31,2} The output is compressed by a fused-silica prism sequence with a deformable end mirror.²⁰ For some of the experiments the second harmonic of the NOPA output is generated in a 50 μm thick beta-barium borate (BBO) crystal. When intense visible pulses are being characterized, they are reflected off an uncoated fused-silica surface for attenuation. Typical pulse energies in the ZAP-SPIDER vary from 10 to some 100 nJ.

The NOPA output or its second harmonic is focused with a spherical mirror ($f=100$ mm) into the ZAP-SPIDER crystal. In the case of visible NOPA pulses, we adjust the crystal for sum-frequency mixing and, in the case of UV pulses, for difference-frequency mixing. About 20 μJ from the output of the Ti:sapphire amplifier is taken to generate the auxiliary pulses (dotted lines). The spectrum is centered at 775 nm and has a width of 3.5 THz. The pulses are stretched from the nearly transform-limited 150 fs duration to about 2 ps by being passed five times through a highly dispersive glass block (70 mm of SF57). The glass block has an antireflection coating to minimize losses. An optical delay Δt corresponding to ~ 5 m is needed to account for the group delay of the unknown pulse due to the beam path in the NOPA and the prism compressor. A $R=40\%$ beam splitter (BS) and single-stack dielectric mirrors are used to generate two parallel but spatially separated beams of auxiliary pulses. The delay between them should be adjustable and determinable with fairly high precision ($\sim 1\%$ – 3% of the auxiliary pulse duration, i.e., some micrometers in our case). The reason is that the resulting spectral shear will be deduced from this delay by using a calibrated chirp measurement (see calibration section below). We use a high-precision motorized linear stage, but a precision micrometer screw combined with a strain gauge might be less expensive and just as convenient. A lens ($f=250$ mm) focuses the auxiliary pulses into the BBO crystal from slightly above (1.5°) the standard beam height and with a small angle of about 3° between them (for a three-dimensional illustration, see Fig. 2 of Ref. 23). The focus diameter of the auxiliary pulses is slightly bigger than that of the unknown pulses to ensure the frequency conversion of the whole spatial profile. One chooses the angle between the auxiliary pulses to be as small as possible while avoiding an immediate spatial interference between the frequency-converted beams. The thicknesses of the BBO crystal are 25 μm when one characterizes visible pulses in the 10 fs regime and 62 μm when one characterizes sub-20 fs UV pulses. We use type-I sum-frequency generation in the visible and type-I difference-frequency mixing when characterizing UV pulses. In that the polar-

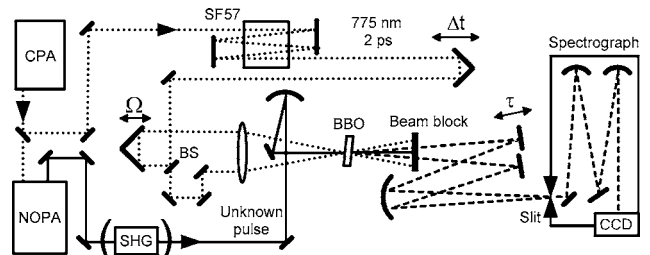


Fig. 2. Experimental setup: SF57, dispersive glass; BS, beam splitter; Ω , delay to adjust the spectral shear; BBO, thin sum- or difference-frequency-mixing crystal; τ , delay to adjust the mean fringe spacing.

ization of UV light is usually perpendicular to that of the visible light, no polarization rotation is needed when one switches from visible to UV measurements.

After the crystal, the two sheared replicas propagate in two different directions and can be separated from the auxiliary pulses and the unknown pulse. We avoid explicit spectral filters and rely on spatial filtering only, because a spectral filtering is, anyway, provided by the spectrograph. An important topic with ZAP-SPIDER is to avoid large dispersion differences between the two beam paths up to the spectrograph. Although the calibration procedure described below compensates for dispersion differences, we exclusively apply reflective aluminum-coated optics between the crystal and the spectrograph. The two signal beams are reflected from a split mirror to impose a small time delay τ to one of them. The mechanics for τ should be particularly stable but does not need to have a readable scale. To interferometrically recombine the beams, we image the common beam foci in the BBO crystal with a slightly detuned mirror telescope ($f_{\text{eff}} \approx 450$ mm) to the entrance slit of a flat-field spectrograph (Spectrapro 500i, Acton Research Corp.³²). The telescope can be adjusted to fine tune the position of the focus to adapt to different signal beam divergences. The slit width (~ 5 – 20 μm) is adjusted to be smaller than the focus diameter. The diffraction leads to a widening of the beams and generates an interference pattern at the focal plane of the spectrograph despite the angle between the incoming beams. The interferogram is recorded at 10 Hz with a 1024 pixel CCD camera (S7030, Hamamatsu Corp.³²) and evaluated in real time with a LabVIEW code following the algorithm presented in Ref. 13. Figure 3 shows typical pairs of sheared spectra and the corresponding ZAP-SPIDER interferograms for visible and UV pulses. The fringe contrast is well above 50%, and the fringe spacing can be evaluated without any ambiguity and with high precision.

5. CALIBRATION

As an interferometric technique, the ZAP-SPIDER apparatus has to be carefully calibrated. First, the wavelength scale of the spectrograph needs to be precisely calibrated. This can easily be done with the help of atomic lines. To evaluate the spectral phase from an experimental interferogram, one must know the spectral shear Ω and the delay τ . As discussed in Ref. 13, an error in Ω directly appears as a global factor in the spectral phase. Although

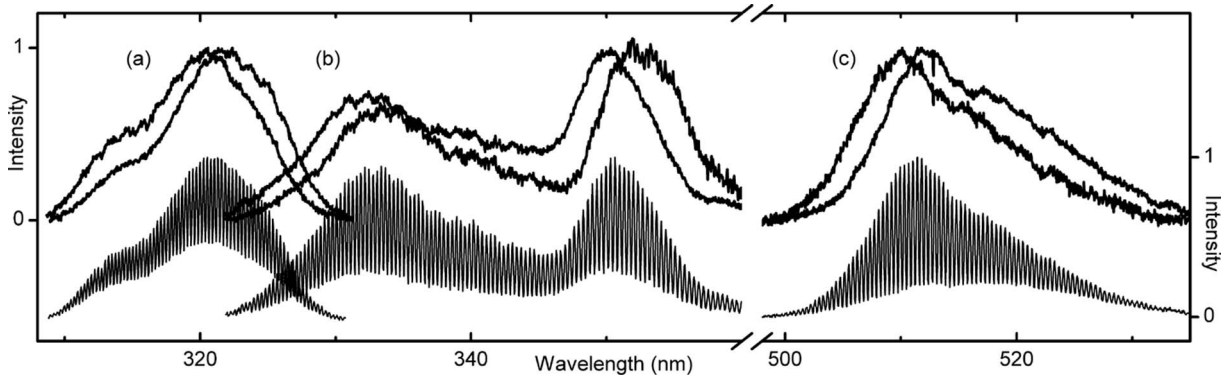


Fig. 3. Pairs of sheared spectra and experimental interferograms for pulses with a center wavelength of (a) 550, (b) 600, and (c) 308 nm. Sum-frequency mixing [for (a) and (b)] and difference-frequency mixing [for (c)] lead to the signal wavelength shown in the figure.

the corresponding error to the pulse shape is not easily derived, we estimated for typical examples (first- and second-order chirp and combinations) that the evaluated pulse length is erroneous by about the same factor. Thus, to be sure to determine the pulse length accurate to some percent, one should also determine the shear that precisely. Note that the precise determination of Ω , for instance, is irrelevant when one characterizes a perfectly compressed pulse with a flat spectral phase. Equidistant fringes will be observed, and optimizing the compression of a pulse is thus possible even without knowing Ω .

The spectral shear is given by the delay between the two auxiliary pulses and their chirp. Therefore a measurement of the chirp is sufficient, provided that the mechanical (i.e., time) delay can be determined with appropriate precision. A possible approach is to record the spectral interference between a stretched replica and an unchanged replica. Provided that the spectrograph is suitable for resolving a strongly varying interference pattern in the limited bandwidth of the auxiliary pulses, the chirp difference can be directly evaluated with the SPIDER algorithm. Typically, this type of trace agrees precisely with the theoretical spectral phase of the glass block calculated from the known Sellmeier equations. Drawbacks are that a modified interference setup is needed and that the input pulse has to be transform limited before stretching.

A more convenient technique is to directly record the needed dependence, i.e., the spectral shift versus the delay between the auxiliary pulses. This can be readily done using the existing ZAP-SPIDER setup. The fixed one of the auxiliary pulses is blocked, and the frequency-shifted spectrum of the unknown pulse is recorded as a function of the delay of the auxiliary pulse with variable delay. The crystal angle should be continuously adjusted for maximum signal intensity during this procedure to avoid a systematic error due to its limited spectral bandwidth. By plotting the center of these spectra versus the delay and applying a linear fit, we extract the first-order chirp as a spectral shift versus the delay, which is the needed curve (see Fig. 4). A reproducible structure in the spectrum helps in precisely determining the spectral shifts. For a broad and smooth spectrum of the unknown pulse, spectral narrowing might be helpful.

Finally, the mechanical position of zero delay, i.e., $\Omega = 0$, is determined from a cross-correlation trace between

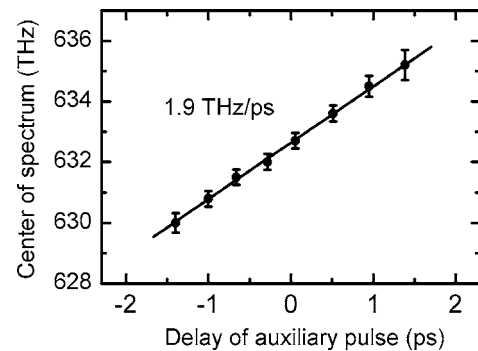


Fig. 4. Center of shifted spectra versus delay of the auxiliary pulse, revealing the first-order chirp of the auxiliary pulse.

the auxiliary pulses that can be measured without change in alignment of the beams. In that the two auxiliary pulses are replicas, the cross correlation is a symmetric trace, and the center, i.e., zero delay, can be determined to high precision. We achieve an error of less than 1%, which corresponds to an error in the shear of 0.03 THz. This does not contribute significantly to the overall accuracy of the pulse measurement.

For the presented experimental setup, the calibration of the shear and the determination of zero delay was repeated five times over a period of some weeks. The determined values show only minor deviations from the mean (about 2% rms), and the shear averages to 1.95 THz/ps. This value also compares excellently with the calculated chirp introduced by the 350 mm of SF57 glass (1.94 THz/ps).

The determination of the delay τ is more critical because in SPIDER and ZAP-SPIDER the information on the spectral phase of the unknown pulse is solely encoded in the fringe spacing. For two identical pulses separated by τ , the spacing is $1/\tau$ and does not vary within the interferogram. The deviation from this nominal fringe spacing for the sheared pulses renders the spectral phase of the unknown pulse. An error in the determination of τ cannot be distinguished from a first-order chirp of the unknown pulse. Furthermore, it is well known that an error in the spectrometer calibration leads to a systematic error in the evaluated data.³³ In addition, a dispersion difference between the two beams in their path from the crystal to the spectrograph would also be mistaken as a spectral

phase of the unknown pulse. Fortunately, the procedure to remove all of these possible error sources on the fringe spacing is straightforward with the ZAP-SPIDER. By one's tuning the shear Ω to zero (see above), two spectrally shifted, but not sheared, replicas of the unknown pulse are generated. They interfere through exactly the same beam path as when being measured and can be recorded without one's changing the center wavelength of the spectrometer or making any other adjustment. The resulting interferogram can display a slightly varying fringe spacing due to the above-mentioned error sources. The extracted reference phase of the setup is saved and later subtracted during the data evaluation.¹³

The final temporal intensity and phase are reconstructed from the spectral phase as measured with ZAP-SPIDER and the pulse spectrum. In that the spectra of extremely short pulses are considerably broad, the question arises from where at best to obtain this spectrum. In principle, the fundamental spectral intensity could be derived from the spectral intensity of the SPIDER interferogram.³⁴ This procedure involves a calibration of the spectral sensitivity of the whole setup including the nonlinear mixing and the reflectivity of all mirrors after the ZAP-SPIDER crystal. A more direct method is to measure the spectrum just before or directly at the focus in the ZAP-SPIDER with an externally calibrated fiber-coupled miniature spectrometer (e.g., USB2000, Ocean Optics, Inc.³²). This avoids the need for calibrating the sensitivity of the high-resolution spectrograph and yields the fundamental spectrum at the point of experimental interaction. When the numerical Fourier transformation is performed to get the temporal amplitude and phase from the spectrum and spectral phase, a correct mapping of the spectral intensity $I(\lambda)$ to $I(\omega)$ is required, and also any noise in the spectrum outside the interesting spectral range should be set to zero.

6. DAY-TO-DAY OPERATION AND USE

Once the ZAP-SPIDER has been built properly and all the fundamental calibrations have been performed, it can be used to characterize pulses in a wide wavelength and duration range. After the adjustment of the pulse source, a number of steps have to be taken in the day-to-day operation.

To find the ZAP-SPIDER signal, we first estimate the necessary tilt of the crystal from the cut angle and by observing the angle for frequency doubling the auxiliary and the unknown pulses, if possible. The correct tilt angle for sum- or difference-frequency mixing can then be interpolated from these values. Usually a rough interpolation to $\pm 1^\circ$ is enough with a thin crystal. The spatial overlap is easily found with the help of an alignment microscope (25X portable measuring microscope, Edmund Industrial Optics³²), and the temporal overlap between the unknown and the auxiliary pulses can be measured to ± 100 ps with a fast photodiode and an oscilloscope. Finally, when the delay is fine tuned (Δt in Fig. 2), the signal is visible with the naked eye or with the help of a CCD camera in the case of weak unknown pulses (< 30 nJ). Owing to the 2 ps length of the chirped auxiliary pulses, the temporal overlap is comparatively insensitive. The two frequency-

shifted beams are imaged to a common focus at the entrance slit of the spectrograph. By one's adjusting the slit width, typically a contrast of 50% can be achieved while not losing too much signal intensity.

The calibration procedure linking the shear Ω to a readable mechanical delay (see above) needs to be performed only once, provided that the original chirp of the auxiliary pulses does not change significantly from day to day. The calibration of τ should be repeated before every precision measurement. The shear is tuned to zero, and the phase difference as evaluated with the SPIDER algorithm is saved as a reference. Without one's changing any other setting, the shear is tuned back to a reasonable value (about 1/20 to 1/10 of the spectral width). The ZAP-SPIDER apparatus is then ready for an online or single-shot analysis.

Figure 5 shows typical spectral phases [Figs. 5(a)–5(d)] and the corresponding pulse shapes [Figs. 5(e)–5(h)] measured while the second-order chirp of a broadband visible pulse is adjusted. Although the Fourier limit of the spectrum [see Fig. 5(c)] is 9.3 fs, no short and clean pulse is obtained by compression of the first-order chirp only [compare Ref. 20 and see Figs. 5(d) and 5(h)]. The ZAP-SPIDER measurement yields unambiguous information about the intensity and timing of satellite pulses. Depending on the sign of the second-order chirp, strong prepulses or afterpulses are found. These would be detrimental for many spectroscopic applications despite their comparatively small influence on the effective pulse length. The online measurement of the full spectral phase can be directly used to optimize the compensation of the second- and higher-order chirps and thereby the pulse

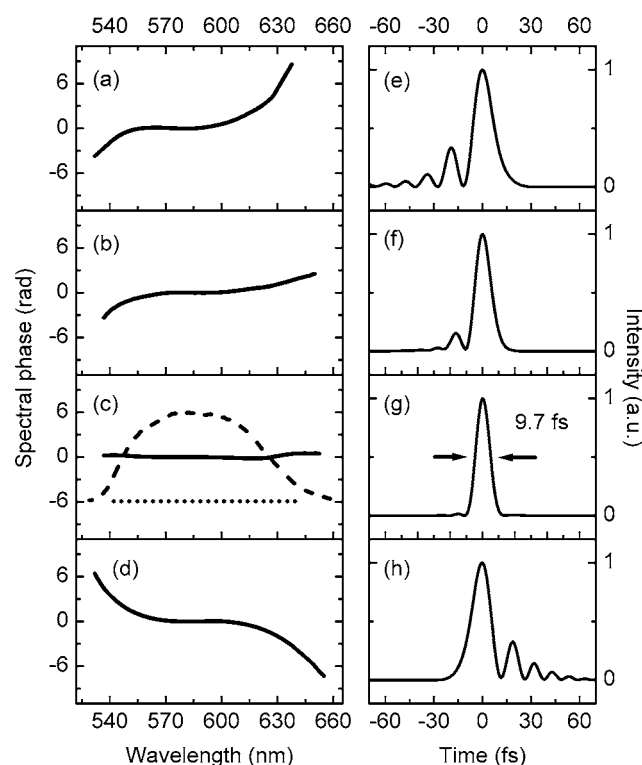


Fig. 5. (a)–(d) Spectral phases and (e)–(h) corresponding pulse shapes of visible pulses with various amounts of second-order chirp. The dashed curve in (c) shows the pulse spectrum.

shape [see Fig. 5(g)]. This would not be possible with a less revealing characterization scheme like an autocorrelation trace.

7. COMPARISON WITH A DISPERSION-FREE AUTOCORRELATION MEASUREMENT

When a new method of pulse characterization is introduced, a comparison with an independent and different type of measurement is required. With extremely short pulses, a difficulty is to ensure that both schemes incorporate the same dispersion (at best zero) to characterize the same pulse. We use a dispersion-free noncollinear autocorrelation setup as described in detail in Ref. 35. Briefly, the unknown pulse is spatially separated into a left part and a right part by reflection off a split mirror. The spatial homogeneity of the beam is checked by one's measuring the spectrum at various spots in the beam with a fiber-coupled spectrometer. One of the parts is delayed with a piezoceramic translator. The two beams are focused into a 25 μm thick type-I BBO crystal with a small angle, and the sum-frequency signal is detected in dependence on the delay. The autocorrelator setup is interferometrically calibrated under measurement conditions with a He-Ne laser. In that even the dispersion of air has to be considered with extremely short pulses, we ensure a comparable path length from the NOPA to the effective interaction points of the ZAP-SPIDER setup and the autocorrelator.

Figure 6(a) shows the temporal intensity and phase of a NOPA pulse at 600 nm as characterized with ZAP-SPIDER. The pulse duration of 10.0 fs is within 10% of the Fourier limit. The small satellite pulses are due to the slightly flat-top spectrum. An autocorrelation trace computed from the measured pulse shape [Fig. 6(b), solid curve] is compared with the experimental autocorrelation data (dotted curve). The two traces agree precisely, and also the effect of the weak satellites is correctly reproduced.

We also validate the ZAP-SPIDER technique for more structured pulses. In a second experiment we generate a structured series of pulses at 550 nm by inserting a few dispersive components into the NOPA beam path and compressing only the first-order chirp with a prism sequence. The remaining second-order chirp manifests itself as a third-order spectral phase and yields a typical after-pulse structure [see Fig. 6(c)]. The duration (full width at half-maximum) of the main pulse is 22 fs and far off the Fourier limit of 14 fs. Again the calculated autocorrelation trace corresponds well to the independently measured data [see Fig. 6(d)]. The autocorrelation trace would, however, not allow the distinction between the series of pulses found from the ZAP-SPIDER analysis and a non-Gaussian but monotonically decreasing temporal pulse shape.

8. OPERATION IN THE ULTRAVIOLET

To characterize UV pulses, we adapt the ZAP-SPIDER to type-I difference-frequency mixing. Short UV pulses are generated as the second harmonic of the NOPA output, and the polarization of the UV is therefore perpendicular

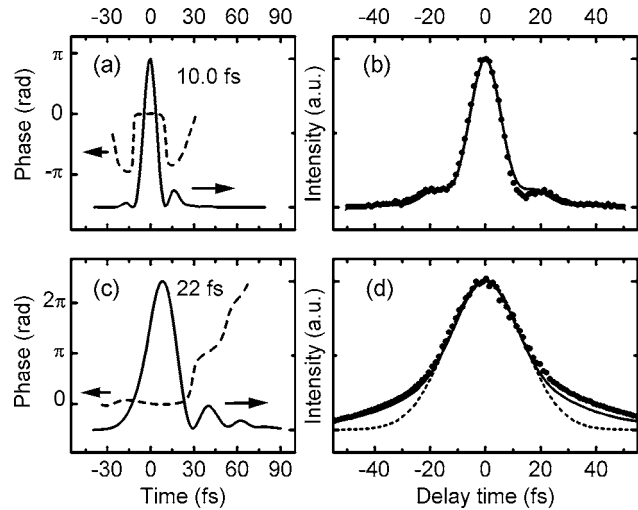


Fig. 6. (a) Temporal intensity and phase of a 10.0 fs pulse at 600 nm measured by ZAP-SPIDER. (b) Comparison between the autocorrelation calculated from the pulse shape (solid curve) and an independently measured trace (dots). (c) Temporal intensity and phase of a structured pulse at 550 nm. (d) Comparison between the autocorrelation trace calculated from the ZAP-SPIDER result (solid curve) and a directly measured one (dots). A Gaussian shape is shown for comparison (dashed curve).

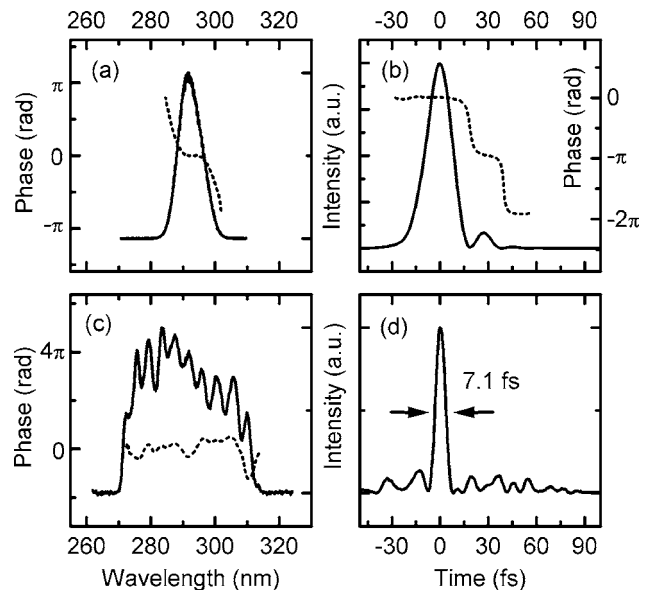


Fig. 7. (a) Spectrum (solid curve) and spectral phase (dotted curve) of an ultrashort UV pulse. (b) Corresponding temporal pulse shape (solid curve) and temporal phase (dotted curve). (c) Spectrum (solid curve), spectral phase (dotted curve), and (d) temporal shape of a 7.1 fs UV pulse.

to the visible and to the auxiliary pulses. No component has to be exchanged in the ZAP-SPIDER setup, and only the crystal tilt needs to be adjusted for type-I difference-frequency phase matching. The sheared ZAP-SPIDER signal beams are generated in the visible, and the grating in the spectrograph has to be changed accordingly. The auxiliary pulses do not change, and therefore the calibration of the shear does not need to be repeated. However, as with any change of the spectrograph settings or other geometrical adjustment, the calibration of the reference phase must be repeated.

Figure 7(a) shows the spectrum and the measured spectral phase of a UV pulse at 292 nm generated from the NOPA output in a 50 μm thick BBO crystal. As little as 10 nJ pulse energy in the UV is sufficient for a precise characterization if we increase the ZAP-SPIDER crystal thickness to 62 μm . In that no adaptive compression is applied in this experiment, the pulses have a small residual second-order chirp that corresponds to a third-order spectral phase [see Fig. 7(a)]. The temporal intensity and phase are shown in Fig. 7(b). The pulse duration of 18.7 fs is within 20% of the Fourier limit. Even shorter UV pulses with a duration of 7 fs were recently generated by achromatic phase matching and characterized with ZAP-SPIDER, using a 25 μm BBO difference-frequency-mixing crystal [see Figs. 7(c) and 7(d)].⁶

9. CONSISTENCY CHECKS

If all calibration steps have been performed carefully, the pulse characterization with ZAP-SPIDER is reliable and reproducible. Nevertheless, there are convenient methods to check the consistency of the measurement. First, one can check the calibration of Ω by placing an element of well-known dispersion, for example, a piece of glass, in the path of the unknown pulse. A differential measurement of the spectral phases with and without the element should reproduce the material dispersion to a high precision. Figure 8(a) shows the theoretical and measured phase differences with a 3.18 mm fused-silica plate inserted into a beam around 300 nm. The traces agree precisely over the complete spectral width of the pulse. A differential phase measurement is also convenient to check that the sign of the spectral phase is kept correctly throughout the inversion algorithm.

Second, the measured spectral phase should be similar for different settings of the shear Ω , although it may get less precise with too small or too big values. In particular, measuring with a negative shear and the corresponding positive shear yields the same result only if the spectrometer error is well compensated [see Fig. 8(b)]. If, for instance, the acquisition of the reference phase for zero shear is incorrect, a residual spectrometer error manifests itself as an additive term to the total spectral phase and can thus be identified.

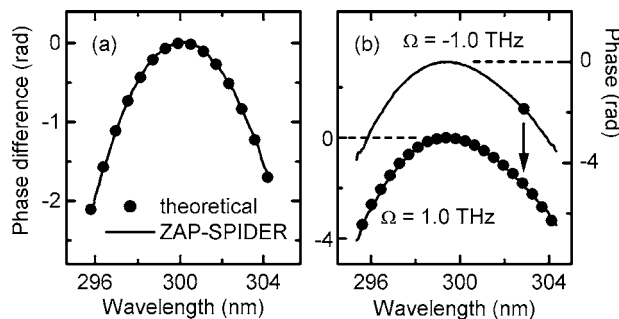


Fig. 8. Consistency checks for ZAP-SPIDER. (a) Calculated spectral phase of a glass plate (dots) and phase difference measured with ZAP-SPIDER (solid curve). (b) Measured spectral phases of a slightly chirped pulse for a positive value and a negative value of the shear (solid curves). Some of the measured values of the upper trace are plotted as dots on top of the lower trace for comparison.

10. DISCUSSION

ZAP-SPIDER is a self-referencing technique that allows one to characterize ultrashort pulses over an extremely wide wavelength region directly at the interaction point of a spectroscopic experiment. As an extension of SPIDER, it retains the advantages of that principle. Especially for extremely short pulses, the natural robustness of an interferometric pulse characterization to bandwidth effects is essential.¹⁵ Comparably thick nonlinear crystals are still applicable in that the spectral phase can be evaluated wherever the fringes are resolvable. In contrast to FROG, there is no need to calibrate the spectral sensitivity of the setup, the detector, and the efficiency of the nonlinear interaction. The possibility of measuring the spectral phase directly and at video update rates would be convenient for checking and optimizing the compression of a laser system.

An essential improvement of ZAP-SPIDER is the possibility of characterizing short pulses directly at an existing focus in the beam. This is an important requisite to perform spectroscopic experiments with extremely short pulses. Second, ZAP-SPIDER is well suited for an extremely wide wavelength region also including the UV region, which is of particular interest to molecular spectroscopy, chemical dynamics, and attosecond pulse generation. For the first time, to our knowledge, a self-referencing interferometric characterization of UV pulses is possible with ZAP-SPIDER. Some further advantages result from the *in situ* nature of ZAP-SPIDER. Even without exceptionally sensitive detector electronics, the presented ZAP-SPIDER setup is as sensitive as a modified SPIDER optimized for that purpose.³⁶ In the ZAP-SPIDER setup, most of the components associated with the characterization are needed only for the auxiliary pulses, and no special optics is required for the short and broadband unknown pulse. Especially the need for broadband and thin beam splitters is avoided naturally. Besides the spectrograph and the nonlinear crystal, a ZAP-SPIDER setup can be built with standard components even when extreme pulses are to be characterized.

The presented consistency checks ensure the correctness of the whole experimental setup, including the calibration. The precision and consistency criteria developed for the data-inversion algorithm of SPIDER³⁷ can also be applied to ZAP-SPIDER data. In contrast to the conventional SPIDER, there is no inherent connection between important experimental settings. The interferometric calibration of ZAP-SPIDER is essential but can be performed without much difficulty. The excellent agreement of the ZAP-SPIDER measurements to the independently measured autocorrelation traces demonstrate that ZAP-SPIDER is correctly and reliably working for ultrashort pulses in the 10 fs regime.

Some details are associated with the noncollinear geometry of ZAP-SPIDER in connection with extremely short pulses and their particularly broadband spectra. Generally, when frequency-mixing broadband pulses in a nonlinear geometry, at least one of the pulses has an angular dispersion and therefore a pulse front tilt.³⁸ The angle between the two auxiliary pulses, although small, is an essential feature of ZAP-SPIDER. Assuming a non-tilted unknown pulse, the two frequency-shifted ZAP-

SPIDER signal pulses have a spatial chirp, regardless of using sum- or difference-frequency generation. When extremely broadband UV pulses are characterized, this effect can indeed be perceived in the experimental setup as a slight spatial chirp of the visible frequency-shifted beams. Nevertheless, the evaluated spectral phase is not affected. If the focus in the ZAP-SPIDER crystal is correctly imaged to the entrance slit of the spectrograph, all optical pathways are equal, and all frequency components travel the same path length even in the case of a spatial chirp. Furthermore, an uncompensated phase difference between the two beams would be corrected with the calibration procedure for the reference phase as described above. In the experiment we did not observe different results when changing the noncollinear angle from 80% to 150% of the typical value.

ZAP-SPIDER is well suited to characterize rather complex pulse shapes [see Fig. 6(c)], provided that the following considerations are accounted for. The duration of the chirped auxiliary pulses needs to be long enough to ensure a quasi-monochromatic interaction during the whole duration of the shaped pulse. A general restriction with the SPIDER technique is that no information is obtained about the relative phase between parts of a spectrum that are not connected, i.e., the relative phase in a two-color double pulse. This is due to the intrinsic nature of SPIDER, i.e., the fact that phase differences are measured. However, the two separate spectral phases may be linked if a shear can be applied that shifts the two spectra strongly enough to overlap.³⁹ Because in ZAP-SPIDER the spectral shear can be tuned independently of the other experimental settings, the additional measurements can be performed conveniently.

In a typical time-resolved spectroscopic experiment, two or more pulses with usually different center wavelengths are overlapped at a common focus. With an optimized noncollinear geometry, ZAP-SPIDER is suitable to characterize both pulses by adjusting only the crystal angle and the polarization of the auxiliary pulses, if necessary. The essential noncollinear geometry of ZAP-SPIDER might also be exploited to extend the bandwidth of the nonlinear mixing process beyond the collinear phase-matching limit.

11. CONCLUSIONS

The ZAP-SPIDER technique allows one to fully characterize ultrashort optical pulses from the near infrared to the UV directly at the interaction point of a spectroscopic experiment. The scheme is highly sensitive, accurate, and easily calibrated. Several types of consistency check can be performed to confirm the correctness of a measurement. ZAP-SPIDER is suitable to fully characterize the shortest light pulses available today, which will push forward their application to spectroscopic experiments.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank R. Sonnemann for valuable experimental assistance with the calibration and consistency measurements and Stefan Lochbrunner for helpful dis-

cussions. This research was supported in part by the Austrian Science Fund through grant F016 (Advanced Light Source).

P. Baum, the corresponding author, can be reached by e-mail at peter.baum@physik.uni-muenchen.de.

REFERENCES AND NOTES

1. T. Brabec and F. Krausz, "Intense few-cycle laser fields: frontiers of nonlinear optics," *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545–591 (2000).
2. E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, "Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR," *Appl. Phys. B* **71**, 457–465 (2000).
3. G. Cerullo and S. De Silvestri, "Ultrafast optical parametric amplifiers," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1–18 (2003).
4. A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, and F. Krausz, "Generation of 8-fs pulses at 390 nm," *Appl. Phys. B Suppl.* **70**, S37–S40 (2000).
5. L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Imeshev, M. M. Fejer, and J.-P. Meyn, "Generation of sub-6-fs blue pulses by frequency doubling with quasi-phase-matching gratings," *Opt. Lett.* **26**, 614–616 (2001).
6. P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequency doubling," *Opt. Lett.* **29**, 1686–1688 (2004).
7. I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing," *Opt. Express* **23**, 3110–3115 (2003).
8. C. G. Durfee III, S. Backus, H. Kapteyn, and M. M. Murnane, "Intense 8-fs pulse generation in the deep ultraviolet," *Opt. Lett.* **24**, 697–699 (1999).
9. R. Huber, F. Adler, A. Leitenstorfer, M. Beutter, P. Baum, and E. Riedle, "12-fs pulses from a continuous-wave-pumped 200-nJ Ti:sapphire amplifier at a variable repetition rate as high as 4 MHz," *Opt. Lett.* **28**, 2118–2120 (2003).
10. U. Keller, "Recent developments in compact ultrafast lasers," *Nature* **424**, 831–838 (2003).
11. R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetter, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, "Measuring ultrashort laser pulses in the time–frequency domain using frequency-resolved optical gating," *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277–3295 (1997).
12. C. Iaconis and I. A. Walmsley, "Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses," *Opt. Lett.* **23**, 792–794 (1998).
13. C. Iaconis and I. A. Walmsley, "Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses," *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 501–509 (1999).
14. A. Baltuška, M. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, "Amplitude and phase characterization of 4.5-fs pulses by frequency-resolved optical gating," *Opt. Lett.* **23**, 1474–1476 (1998).
15. L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, and U. Keller, "Techniques for the characterization of sub-10-fs optical pulses: a comparison," *Appl. Phys. B Suppl.* **70**, S67–S75 (2000).
16. L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, C. Iaconis, and I. A. Walmsley, "Characterization of sub-6-fs optical pulses with spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction," *Opt. Lett.* **24**, 1314–1316 (1999).
17. Z. Cheng, A. Fürbach, S. Sartania, M. Lenzner, Ch. Spielmann, and F. Krausz, "Amplitude and chirp characterization of high-power laser pulses in the 5-fs regime," *Opt. Lett.* **24**, 247–249 (1999).
18. K. Yamane, Z. Zhang, K. Oka, R. Morita, and M. Yamashita, "Optical pulse compression to 3.4 fs in the monocycle region by feedback phase compensation," *Opt. Lett.* **28**, 2258–2260 (2003).
19. A. Baltuška and T. Kobayashi, "Adaptive shaping of two-

- cycle visible pulses using a flexible mirror," *Appl. Phys. B* **75**, 427–443 (2002).
20. P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, "Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor," *Appl. Phys. B Suppl.* **74**, S219–S224 (2002).
 21. M. Zavelani-Rossi, D. Polli, G. Cerullo, S. De Silvestri, L. Gallmann, G. Steinmeyer, and U. Keller, "Few-optical-cycle laser pulses by OPA: broadband chirped mirror compression and SPIDER characterization," *Appl. Phys. B Suppl.* **74**, 245–251 (2002).
 22. P. Londero, M. E. Anderson, C. Radzewicz, C. Iaconis, and I. A. Walmsley, "Measuring ultrafast pulses in the near-ultraviolet using spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction," *J. Mod. Opt.* **50**, 179–184 (2003).
 23. P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Zero-additional-phase SPIDER: full characterization of visible and sub-20-fs ultraviolet pulses," *Opt. Lett.* **29**, 210–212 (2004).
 24. V. Wong and I. A. Walmsley, "Analysis of ultrashort pulse-shape measurement using linear interferometers," *Opt. Lett.* **19**, 287–289 (1994).
 25. C. Dorrer, B. de Beauvoir, C. Le Blanc, S. Ranc, J.-P. Rousseau, P. Rousseau, J.-P. Chambaret, and F. Salin, "Single-shot real-time characterization of chirped-pulse amplification systems by spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction," *Opt. Lett.* **24**, 1644–1646 (1999).
 26. W. Kornelis, J. Biegert, J. W. G. Tisch, M. Nisoli, G. Sansone, C. Vozzi, S. De Silvestri, and U. Keller, "Single-shot kilohertz characterization of ultrashort pulses by spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction," *Opt. Lett.* **28**, 281–283 (2003).
 27. M. E. Anderson, L. E. E. de Araujo, E. M. Kosik, and I. A. Walmsley, "The effects of noise on ultrashort-optical-pulse measurement using SPIDER," *Appl. Phys. B Suppl.* **70**, S85–S93 (2000).
 28. M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi, "Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry," *J. Opt. Soc. Am.* **72**, 156–160 (1982).
 29. P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, and E. Riedle, "Phase-coherent generation of tunable visible femtosecond pulses," *Opt. Lett.* **28**, 185–187 (2003).
 30. P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Carrier-envelope phase fluctuations of amplified femtosecond pulses: characterization with a simple spatial interference setup," *Appl. Phys. B* **77**, 129–132 (2003).
 31. T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, "Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter," *Opt. Lett.* **22**, 1494–1496 (1997).
 32. Mention of vendor names and model numbers is for technical communication purposes only and does not necessarily imply recommendation of these units, nor does it imply that comparable units from another vendor would be any less suitable for this application.
 33. C. Dorrer, "Influence of the calibration of the detector on spectral interferometry," *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1160–1168 (1999).
 34. A. Müller and M. Laubscher, "Spectral phase and amplitude interferometry for direct electric-field reconstruction," *Opt. Lett.* **26**, 1915–1917 (2001).
 35. I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10 femtosecond pulses," *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2323–2327 (2004).
 36. M. Hirasawa, N. Nakagawa, K. Yamamoto, R. Morita, H. Shigekawa, and M. Yamashita, "Sensitivity improvement of spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction for the characterization of low-intensity femtosecond pulses," *Appl. Phys. B Suppl.* **74**, S225–S229 (2002).
 37. C. Dorrer and I. A. Walmsley, "Precision and consistency criteria in spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction," *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1030–1038 (2002).
 38. J. Hebling, "Derivation of the pulse front tilt caused by angular dispersion," *Opt. Quantum Electron.* **28**, 1759–1763 (1996).
 39. D. Keusters, H.-S. Tan, P. O'Shea, E. Zeek, R. Trebino, and W. S. Warren, "Relative-phase ambiguities in measurements of ultrashort pulses with well-separated multiple frequency components," *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 2226–2237 (2003).

Anhang 6

**"Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses
by chirped sum frequency mixing"**

I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle

Opt. Express **11**, 3110 (2003)

Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing

Ida Z. Kozma, Peter Baum, Stefan Lochbrunner and Eberhard Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstrasse 67,
80538 München, Germany

Ida.Kozma@physik.uni-muechen.de

<http://www.bmo.physik.uni-muenchen.de>

Abstract: A novel scheme for the generation of UV pulses in the 295 - 450 nm range is presented. Sum frequency mixing of the chirped visible pulses from a noncollinear optical parametric amplifier with deliberately chirped pulses from the Ti:sapphire amplifier ensures efficient energy conversion and easy tunability. Pulse energies as high as 5.5 μJ at 295 nm, and $>2 \mu\text{J}$ in most of the tuning range are obtained with highly symmetric and smooth spectra. They are compressed to sub-30 fs throughout the entire tuning range (20 fs at 348 nm) with a newly designed prism compressor.

©2003 Optical Society of America

OCIS codes: (320.0320) Ultrafast optics; (190.4970) Parametric oscillators and amplifiers; (190.2620) Frequency conversion; (320.7080) Ultrafast devices

References and links

1. T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, "Sub-20-fs pulses across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter," *Opt. Lett.* **22**, 1494-1496 (1997).
2. E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, "Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR," *Appl. Phys. B* **71**, 457-465 (2000).
3. P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle, "Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor," *Appl. Phys. B* **74** [Suppl.], S219-S224 (2002).
4. G. Cerullo, S. De Silvestri, "Ultrafast optical parametric amplifiers," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1-17 (2003).
5. K.R. Wilson, V.V. Yakovlev, "Ultrafast rainbow: tunable ultrashort pulses from a solid-state kilohertz system," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 444-448 (1997).
6. L.D. Ziegler, J. Morais, Y. Zhou, S. Constantine, M.K. Reed, M.K. Steinershepard, D. Lommel, "Tunable 50-fs pulse generation in the 250-310-nm ultraviolet range," *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 1758-1764 (1998)
7. A.J. Wurzer, S. Lochbrunner, E. Riedle, "Highly localized vibronic wavepackets in large reactive molecules," *Appl. Phys. B* **71**, 405-409 (2000).
8. A. Kummrow, M. Wittmann, F. Tschirschwitz, G. Korn, E.T.J. Nibbering, "Femtosecond ultraviolet pulses generated using noncollinear optical parametric amplification and sum frequency mixing," *Appl. Phys. B* **71**, 885-887 (2000).
9. A. Tzankov, T. Fiebig, I. Buchvarov, "Tunable femtosecond pulses in the near-ultraviolet from ultrabroadband amplification," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 517-519 (2003).
10. Y. Nabekawa, K. Midorikaawa, "Broadband sum frequency mixing using noncollinear angularly dispersed geometry for indirect phase control of sub-20-femtosecond UV pulses," *Opt. Express* **11**, 324-338 (2003), <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=OPEX-11-4-324>.
11. A.C.L. Boscheron, C.J. Sauteret, A. Migus, "Efficient broadband sum frequency based on controlled phase-modulated input fields: theory for 315-nm ultrabroadband or ultrashort pulse generation," *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 818-826 (1996).

1. Introduction

Ultrashort pulses applied in pump-probe experiments allow one to study physical and chemical processes with highest temporal resolution. Parametrically generated pulses have

broad frequency tunability in the near infrared (NIR) and visible spectral region and the noncollinear geometry provides ultrabroadband pulses [1-3]. As a result, noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers (NOPAs) became a widespread source of tunable ultrashort pulses [4]. Most organic molecules have their electronic absorption in the blue and ultraviolet (UV) spectral region. Therefore it is essential to extend the available spectral range to shorter wavelengths and to develop schemes for efficient generation of ultrashort optical pulses tunable in the blue and UV.

Tunable UV pulses were generated from parametrically generated pulses by frequency doubling, quadrupling or upconversion with a powerful NIR pulse [5]. The tunability of pulses obtained from second harmonic generation (SHG) ranges from 250 nm to 350 nm, with pulse energies up to 120 nJ [6]. The shortest pulse duration reported so far was 24 fs [7]. Essentially transform limited 33-fs pulses in the range from 315 nm to 355 nm with an energy level of 1-2 μJ were achieved using sum frequency mixing (SFM) of visible pulses from a NOPA with pulses of a sub-40-fs Ti:sapphire amplifier [8]. Alternatively, broadband phase matching in a 258-nm-pumped NOPA directly delivers pulses with a duration of 24-35 fs in the range of 335-480 nm with energies of a few hundred nJ [9]. A SFM scheme using a noncollinear and angularly dispersed geometry was reported to produce pulses with a broad spectrum around 320 nm and 1.3 μJ pulse energy [10]. Pulses generated with this method are not inherently tunable and have not yet been compressed.

In this paper, we present a scheme for SFM that provides pulses of some μJ energy with an unprecedented tuning range from 295 nm to 450 nm. By mixing chirped pulses we achieve pulse energies as high as 5.5 μJ at 295 nm, and more than 2 μJ in most of the tuning range. Their spectral profiles are highly symmetric and smooth. We designed a UV prism sequence and compressed the pulses to 20 fs at 348 nm, and below 30 fs throughout the entire tuning range.

2. Chirped SFM

Figure 1 compares the wavelength ranges available with the SHG and SFM schemes for the given Ti:sapphire chirped pulse amplifier (CPA) wavelength and NOPA tuning range. Around the wavelength of the CPA, from 700 nm to 870 nm there is a gap due to the highly structured spectrum of the seed continuum in this range. A first advantage of the SFM scheme is that in the UV the resulting gap around 400 nm is only half of that found in SHG. The second benefit is that larger pulse energies can be achieved from the SFM process. A third advantage is that fluctuations of energy and beam profile of the parametrically generated pulse are not increased, since SFM only adds the much smaller fluctuations of the CPA to the overall response [8]; therefore, a higher stability is achieved.

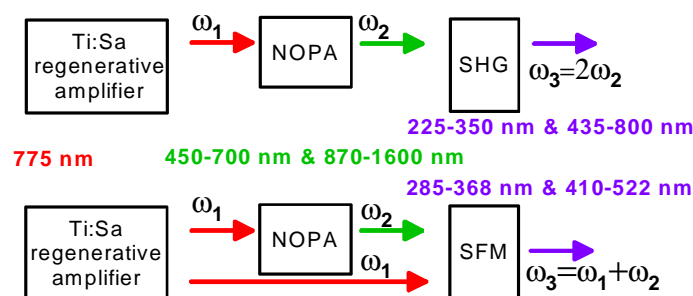


Fig. 1. Second harmonic generation and sum frequency mixing schemes based on parametric devices for the generation of tunable UV pulses.

As source of continuously tunable pulses in the visible and the NIR, we use a two-stage NOPA (shown schematically in Fig. 2(a)), in which the output of the first parametric amplifier is used as the seed light of a second amplification stage. The spectral width, that is the transform limited pulse length of the NOPA output, can be adapted to the experimental needs by varying the chirp of the seed continuum [2]. So far only the compressed NOPA pulse

lengths were reported [2]. In order to set up an efficient mixing scheme, it is of fundamental importance to know the temporal characteristics of the uncompressed NOPA output.

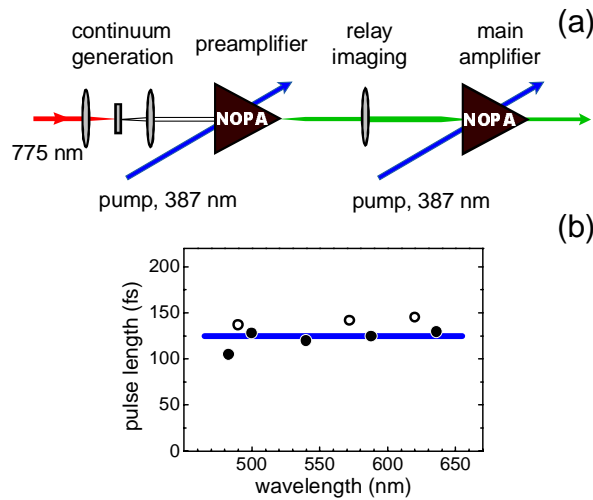


Fig. 2. (a) Principal parts of the two-stage NOPA. (b) Pulse duration of the uncompressed NOPA output. A lens having higher (●) or lower material dispersion (○) is used for collimating the continuum. The blue line denotes the duration of the frequency doubled pump pulses.

For cross correlation measurements, an additional one-stage NOPA is tuned to 600 nm and the pulses are compressed in a fused silica prism compressor to 25 fs. The correlation between the outputs of the two NOPAs is measured in a 25- μm -thick BBO crystal while the two-stage NOPA is tuned from 480 nm to 640 nm. The deconvoluted pulse lengths of the uncompressed NOPA pulses are shown in Fig. 2(b). The pulse duration shows only a small variation around 125 fs in the full visible wavelength range and is independent of the dispersion introduced to the seed continuum by inserting dispersive material. This value corresponds to the duration of the frequency doubled pump pulses. The duration of the NOPA output pulse is primarily determined by the length of the pump pulse independent of the central wavelength and the spectral width of the output.

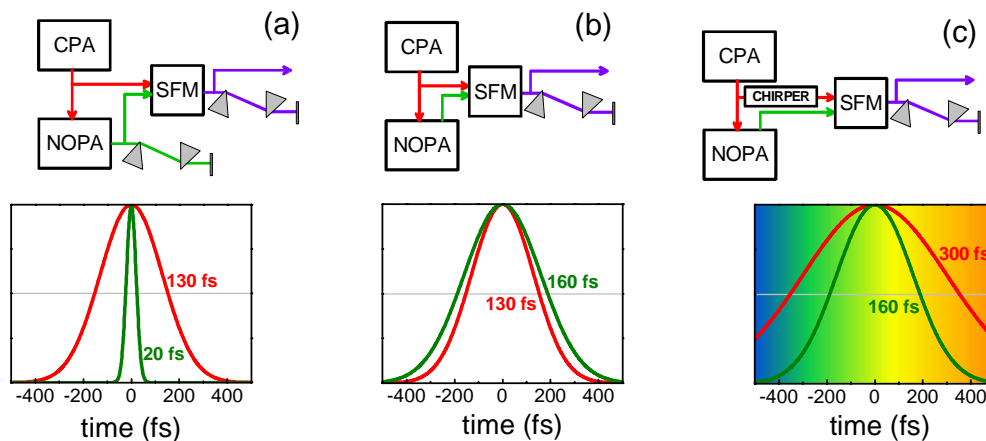


Fig. 3. Three schemes for SFM. (a) Compressed NOPA pulses requiring two compressors, (b) uncompressed NOPA pulses with one compressor, and (c) chirped SFM of stretched NIR pulses and uncompressed NOPA pulses. The graphs below illustrate the temporal overlap between the NIR and the NOPA pulses.

Possible schemes for SFM arrangements of NIR pulses from the CPA with visible NOPA pulses are compared in Fig. 3. We assume 130-fs-long NIR pulses and that the visible pulses from the NOPA, which can be compressed to a duration of 20 fs, are lengthened to 160 fs during propagation through the optical system.

Naïvely, one assumes that the SFM of well compressed pulses should render the shortest possible UV pulses. The arrangement (shown in Fig. 3(a)) has an obvious shortcoming. In real spectroscopic applications, a second compressor is needed after the SFM crystal to compensate for the group velocity dispersion of the various optical elements in the UV beam path. The simultaneous adjustment of two prism compressors makes the tuning tiresome when the central wavelength of the NOPA is changed. Furthermore, the temporal overlap between the interacting pulses is poor, which results in an inefficient energy transfer.

A more flexible arrangement is the one shown in Fig. 3(b); here the uncompressed NOPA pulse interacts with the fundamental pulse, so only one prism compressor is needed for dispersion compensation. Unfortunately, however, the duration of the visible pulse is slightly longer than that of the NIR pulse, so parts of the visible pulse are not converted in the SFM process. The NOPA pulse is strongly chirped, therefore, the extreme spectral components are lost, resulting in a narrower bandwidth. The seemingly improved temporal overlap results in pulses having less energy and longer duration.

To achieve efficient broadband frequency conversion, the NIR pulse can be chirped in a glass block and stretched to a duration which results in a good temporal overlap (see Fig. 3(c)). The arrangement takes advantage of the full broad visible spectrum and ensures efficient energy transfer. At the same time, wavelength tuning remains simple, since only one compressor is necessary and the same stretcher is adequate for the entire tuning range. A theoretical treatment of chirped frequency mixing is given in ref. [11]. For SFM scheme discussed in this work the direction of the chirp does not play a major role since the NOPA bandwidth is many times that of the CPA.

3. Experimental setup

Our experimental setup is shown in Fig. 4. A Clark MXR CPA 2061 system is used as pump laser delivering 130-fs pulses with 1 mJ energy at 775 nm and 3 kHz repetition rate. Of this energy, ~250 μ J is used to pump the two-stage NOPA. The resulting tunable 2 to 14- μ J pulses are collimated and focused ($f = 200$ mm) by reflective optics. A fraction of ~50 μ J of the 775-nm pulse is split off and sent through a glass block. We verified, through calculations, that a 45-mm-long SF57 slab is suitable to create the necessary chirp of the fundamental pulse. This stretched pulse (about 280 fs calculated duration) is focused with an $f = 300$ mm

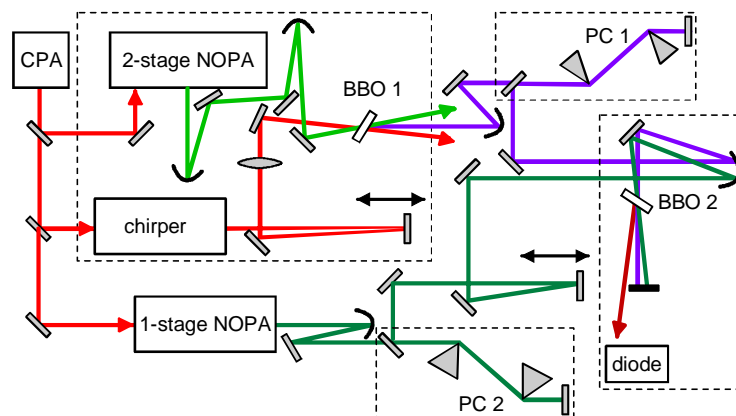


Fig. 4. Experimental setup for SFM. The uncompressed output of the 2-stage NOPA is upconverted with the stretched output of the CPA (BBO 1). The generated UV pulse is compressed in a UV prism compressor (PC1). A 1-stage NOPA delivers visible pulses, which are compressed to about 20 fs duration (PC2). The cross correlation of the UV and the visible pulses (BBO 2) is detected with a Si photodiode.

lens and overlapped with the NOPA pulse in a type-I BBO crystal. The focal planes of both beams are ~ 10 mm before the crystal surface to avoid deterioration of the generated beam profile due to nonlinear propagation effects and possible crystal damage. Crystals with cut angles of 23° , 30° , 35° and 40° are used to ensure efficient phase matching at different wavelengths. The nominal thickness of the crystals are $100\ \mu\text{m}$, which is a compromise between attainable energy and the duration of the generated UV pulse. Broader spectra should be obtainable using thinner, higher pulse energies using thicker crystals for SFM. The pulses are mixed in a slightly noncollinear geometry to spatially separate the SFM signal from the weak ones generated by doubling the individual pulses; the beam intersection angle is about 1.5° . To collimate the SFM signal an aluminum mirror with a focal length of 200 mm is used.

For compression of the UV pulses to a minimum duration a double-pass prism pair is used. Usually in prism compressors the apex angle is cut such that the angle of incidence is the Brewster angle at the central wavelength. Thus, the Fresnel reflection losses for p -polarized light are minimized and the system is essentially loss free. Since the SFM signal is vertically polarized, a special UV prism compressor was designed to keep the plane of the compressor parallel to the optical table without the need for rotating the polarization of the UV light. We chose fused silica prisms with an apex angle of 45° . This results in an angle of incidence of about 35° for the UV pulses. For this moderate angle of incidence a broadband anti-reflection coating for s -polarized light is available (BBAR240-420/35s; LASER COMPONENTS GmbH), which reduces the loss per surface to 2% in the 230-460 nm region and to less than 1% in the 240-430 nm region. The typical spacing of the prisms varies between 50 cm and 100 cm. A dielectric mirror is used as end mirror.

For the temporal characterization of the compressed UV pulses difference frequency cross correlations are measured in a $100\text{-}\mu\text{m}$ -thick BBO crystal with the output of an additional one-stage NOPA, which is compressed in a prism sequence with Brewster's angle fused silica prisms.

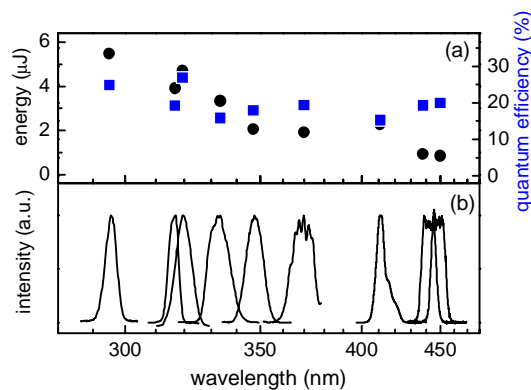


Fig. 5. Characteristics of the generated UV pulses: (a) output energy (\bullet) and quantum efficiency (\blacksquare) of the SFM process defined as the ratio of the number of generated UV photons and the visible photons and (b) spectra of the pulses.

4. Results

The characteristics of the UV pulses generated by chirped SFM are presented in Fig. 5. The tuning range is spanning from 295 nm to 450 nm. The spectra are smooth and symmetric as shown in Fig. 5(b). The quantum efficiency of the SFM process is about 20%. The maximum output energy of $5.5\ \mu\text{J}$ was obtained at the shortest wavelength, and the pulse energy is decreasing with increasing wavelength. This tendency corresponds well to the output energy values of the NOPA. The pulse energies are measured after the SFM crystal. In supplementary measurements we verified that the total loss of UV energy while propagating through the prism compressor is 12% or less.

Our system is optimized not only for maximum output power, but also for shortest pulse duration. At the cost of beam profile quality and spectral width higher output energies might be possible with a thicker SFM crystal or tighter focusing. The duration of the UV pulses was measured at four characteristic points of the tuning range. The observed pulse lengths are summarized along with the corresponding spectra in Fig. 6. The deconvoluted pulse lengths are obtained assuming sech^2 pulse shape, and vary from 19.9 fs to 28.0 fs. The time-bandwidth product varies from 0.40 to 0.54.

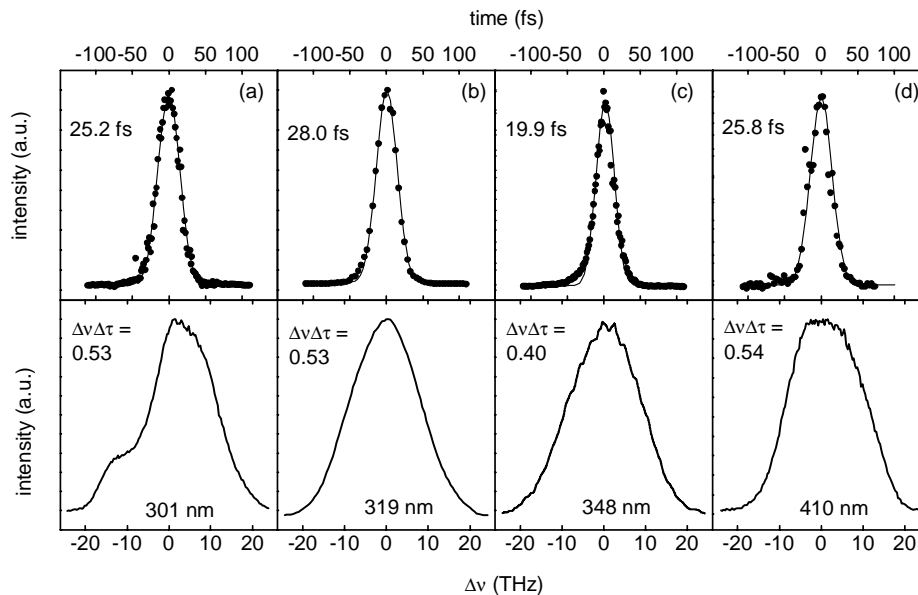


Fig. 6. Cross correlation traces and measured spectra. (a) For pulses at $\lambda = 301$ nm the spectral width is $\Delta\lambda = 6.3$ nm. With visible probe pulses of $\Delta\tau = 21$ fs the width of the cross correlation trace is $\Delta t = 35.6$ fs; (b) $\lambda = 319$ nm, $\Delta\lambda = 6.5$ nm, $\Delta\tau = 14.7$ fs, $\Delta t = 33.5$ fs; (c) $\lambda = 348$ nm, $\Delta\lambda = 8.1$ nm, $\Delta\tau = 17.8$ fs, $\Delta t = 29$ fs and (d) $\lambda = 410$ nm, $\Delta\lambda = 11.8$ nm, $\Delta\tau = 19.5$ fs, $\Delta t = 34.9$ fs.

5. Conclusions

We show that the nonlinear frequency conversion via SFM of ultrashort tunable visible pulses from a NOPA is best performed when the pulses are deliberately left chirped. The mixing with stretched pulses from the Ti:sapphire pump system leads to 20 to 30-fs UV pulses with energies of several μJ and a broad tuning range of 295 - 450 nm. The residual gap around 400 nm can be closed by using a two-stage NOPA with intermediate continuum generation [2]. No compressor is needed in the visible and therefore tuning of the UV wavelength is easy and requires only tuning of the NOPA and a fine tuning of the temporal overlap in the SFM crystal. A special UV prism compressor design is presented, which avoids the need for broadband polarization-rotation elements. We believe that these UV pulses will be of enormous use for ultrafast spectroscopy and for further conversion to even shorter wavelengths.

Acknowledgments

We thank Clark-MXR Europa/Jobin Yvon GmbH for the generous loan of the CPA-2061 femtosecond amplifier used in the experiments. I.Z. Kozma acknowledges the financial support of the Alexander von Humboldt Stiftung.

Anhang 7

**"Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated
by achromatic frequency doubling"**

P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle

Opt. Lett. **29**, 1686 (2004)

Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequency doubling

Peter Baum, Stefan Lochbrunner, and Eberhard Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Received February 5, 2004

Tunable UV pulses shorter than 10 fs are generated by achromatic frequency doubling of a noncollinear optical parametric amplifier. With a suitable two-prism sequence we achieve first- and second-order achromatic phase matching and increase the natural bandwidth of the nonlinear crystal by a factor of 80. Extremely broad UV spectra with a Fourier limit of 2.9 fs are generated in a 360- μm -thick β -barium borate crystal at a conversion efficiency of 20%. We compensate for the angular dispersion and the first-order chirp of the highly stable UV pulses with a second prism sequence and fully characterize the temporal pulse shape with zero-additional-phase spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction (ZAP-SPIDER). Pulses as short as 7 fs are generated by controlling the higher-order chirp with a deformable mirror. © 2004 Optical Society of America

OCIS codes: 320.7110, 190.2620, 320.5520.

To measure extremely fast physical and chemical processes, light pulses with a minimal duration are needed at wavelengths appropriate to the sample absorption. Sub-10-fs pulses have been demonstrated in the visible^{1–3} as well as around the Ti:sapphire wavelength⁴ and its harmonics.^{5–7} However, for many applications tunable pulses in the UV are required. Since a direct source of ultrashort UV pulses is not available, visible or near-infrared pulses must be transferred to the UV by second-harmonic generation (SHG) or by sum-frequency mixing^{8,9} in extremely thin nonlinear crystals. For UV pulses in the 5-fs regime the simultaneous phase matching of all spectral components would require a crystal thinner than 5 μm , precluding efficient conversion. Alternatively, a gas-filled hollow fiber can be used as a nonlinear medium, and 8-fs UV pulses have been generated by sum-frequency mixing and cross-phase modulation.^{7,10,11} To obtain a stable output, however, an extremely stable pump source is required. Blue pulses of 6-fs duration were generated with a periodically poled crystal that was chirped for simultaneous pulse compression.⁶ So far the conversion efficiency has been below 1%, and no UV pulses have yet been generated in this way to our knowledge.

To overcome the bandwidth limitation in SHG, it was proposed that a broadband light pulse be angularly dispersed such that each frequency component propagates in the nonlinear crystal with its individual phase-matching angle (achromatic phase matching).^{12–14} Several schemes were demonstrated to increase the efficiency when frequency doubling 20–100-fs pulses^{15,16} and to avoid adjusting the SHG crystal angle when tuning dye lasers, optical parametric oscillators, or Ti:sapphire lasers.^{17–19} A slight improvement in bandwidth can already be achieved by tight focusing of a wide beam.²⁰ However, the ultimate potential of achromatic phase matching is to frequency double an extremely broadband spectrum at once to generate extremely short SHG pulses. To our knowledge, this has not yet been demonstrated for sub-10-fs pulses.

In this Letter we present an efficient achromatic phase matching and compression scheme for generat-

ing the most broadband and shortest UV pulses reported so far to our knowledge. With only two prisms and appropriate focusing we achieve first- and second-order achromatic phase matching and improve the natural bandwidth of the crystal by a factor of 80. Figure 1(a) shows the principle of the concept.¹⁹ A broadband pulse is dispersed by a prism and the angular dispersion is converted to a lateral dispersion by a second prism. The resulting collimated beam of spatially displaced frequency components is focused to a common spot in a nonlinear crystal for efficient SHG. The first order of achromatic phase matching can be adjusted according to the prism separation and the focal length. Even the second order of the angular dispersion has the correct sign and magnitude and can

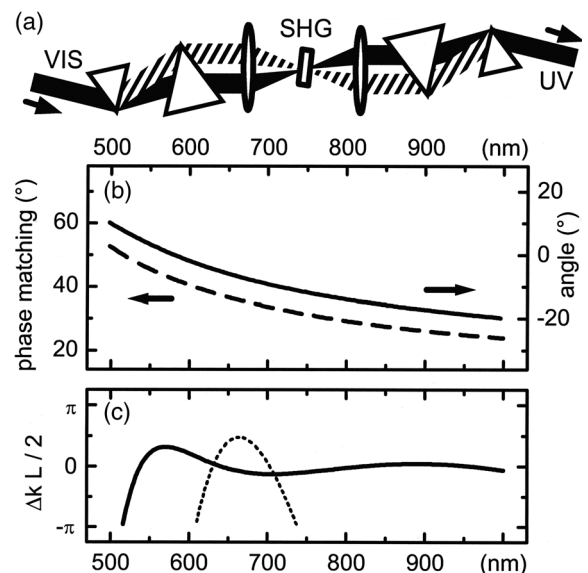


Fig. 1. (a) Achromatic SHG scheme. Solid beam, low-frequency components; dashed beam, high-frequency components. (b) Calculated optimal phase-matching angle of β -barium borate (BBO, internal; dashed curve) and effective angular dispersion of the experimental setup inside the BBO crystal (solid curve). (c) Residual phase mismatch of the setup with an $L = 360 \mu\text{m}$ BBO crystal (solid curve) and a grating-based setup (dotted curve).

be adjusted by choosing prisms with a suitable ratio of first- and second-order dispersion, i.e., appropriate material and apex angles. To compensate for the spatial dispersion of the UV pulse, a second two-prism sequence brings together all the spectral components and yields a collimated output beam. The optimal internal phase-matching angle for a BBO SHG crystal is shown as a dashed curve in Fig. 1(b). The effective angular dispersion generated with the presented scheme inside the BBO crystal is shown as a solid curve for fused-silica prisms and a focal length of 35 mm. For a suitable orientation of the crystal the traces match to high order in the range from 500 to beyond 1000 nm. Figure 1(c) shows residual phase mismatch $\Delta kL/2$ of the whole setup for a 360- μm BBO crystal (solid curve). The whole range from 520 to beyond 1000 nm is well within the main peak ($\pm\pi$) of the sinc² SHG efficiency function. The optimization of a grating-based setup^{13,14} is plotted for comparison (dotted curve). Besides the generally lower efficiency of gratings, the wrong sign of the second order of angular dispersion¹⁷ severely limits the achievable bandwidth.

Our experimental setup is shown in Fig. 2. As a source of extremely broadband visible pulses we use a noncollinearly phase-matched optical parametric amplifier^{21,22} (NOPA) pumped by a kilohertz regenerative Ti:sapphire amplifier (Clark-MXR CPA-2001). The bandwidth of the NOPA output is increased to ~ 200 THz by stretching the internal blue pump pulses in 170-mm fused silica.² The resulting NOPA pulses cover most of the visible range [see Fig. 3(a)] without a sophisticated precompression of the seed light. The polarization is rotated by an achromatic half-wave plate (1-mm quartz and MgF₂) to be perpendicular to the spectral distribution to fulfill the achromatic phase-matching condition for type I SHG. The pulses (2.5-mm diameter) are dispersed by two fused-silica prisms with a 68.7° apex angle. The 25-mm-wide spectrum is focused with an off-axis parabolic mirror ($f = 35$ mm) to a common spot in a 360- μm -thick type I BBO crystal ($\Theta = 40^\circ$) for confocal frequency doubling. With proper orientation of the crystal a spatially and spectrally broad UV spectrum is generated. The prism separation is optimized by minimizing any residual shift of the UV spectrum with the crystal tilt. Figure 3(b) shows an extremely broadband UV spectrum obtained with this achromatic phase-matching setup. Nearly the complete spectral width of the NOPA is transferred to the second harmonic. The cutoff at long wavelengths is due to clipping at the crystal mount. The width of the UV spectrum exceeds 250 THz, and its Fourier limit is 2.9 fs. The SHG efficiency at the crystal is $\sim 20\%$, resulting in UV pulses with an energy of 250 nJ after the crystal and of 120 nJ after compression. The small wiggles in the spectrum are due to periodic defects on the surface of the off-axis parabolic mirrors. By moving the crystal away from the focus, we reduce the intensity and check that the UV spectrum does not broaden by phase modulation.

The UV spectrum is recollimated with an off-axis parabolic mirror ($f = 35$ mm), and the spectral com-

ponents are recombined by two CaF₂ prisms cut for Brewster's angle. CaF₂ prisms were found to result in the lowest residual spectral phase [see Fig. 4(c)] out of all UV-suitable materials. In addition, the beam passes through a 4- f setup with a deformable mirror (DM) in the Fourier plane to adjust the higher-order chirp.³ After passing the first prism (P3 in Fig. 2), all spectral components cross at a point above prism P5 where the second prism would normally be placed. Beyond this point, they propagate with the angular dispersion needed for the 4- f setup. An additional CaF₂ prism (P4) is inserted to double the spatial width of the spectrum on the DM to ~ 25 mm. On the way back the beam traverses prisms P4 and P5 below the incoming light and is thereby recombined to a collimated broadband beam. The final UV beam propagates without noticeable angular dispersion or change in diameter over a distance of several meters. No change in the spectrum over the beam diameter was detected.

The presented scheme forms a prism compressor with a conversion of the visible spectral components to the UV in the middle. To calculate the compression effect, the spectral phase accumulated in the visible part can be added to the contributions acquired in the UV part. The overall compression can be varied without changing the achromatic behavior by scaling the prism separation together with the focal length of the off-axis parabolic mirrors. The setup is designed to compensate for the initial chirp of the NOPA pulses;

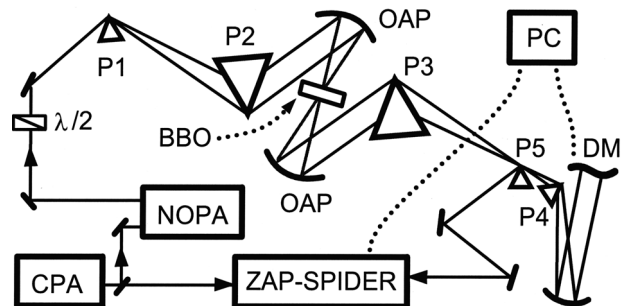


Fig. 2. Experimental setup: $\lambda/2$, achromatic half-wave plate; P1, P2, fused-silica prisms; P3–P5, CaF₂ prisms; OAPs, off-axis parabolic mirrors; PC, personal computer.

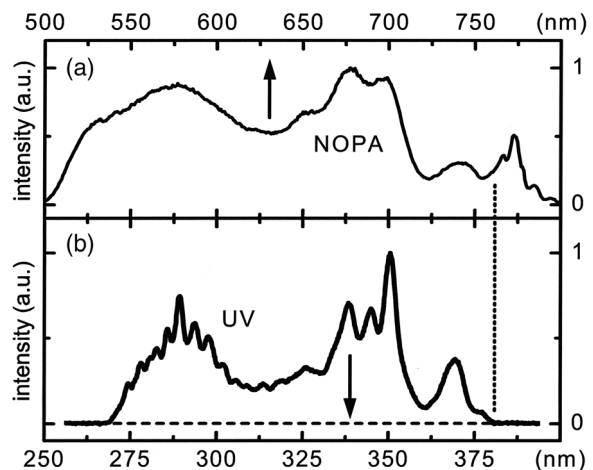


Fig. 3. (a) NOPA spectrum and (b) UV spectrum generated by achromatic frequency doubling.

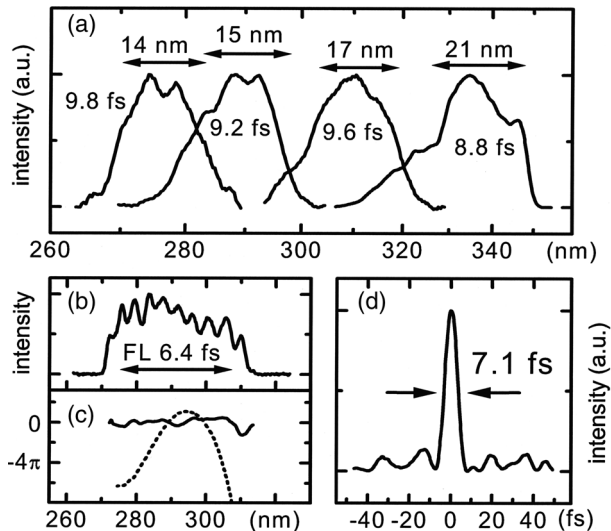


Fig. 4. (a) Spectra of tunable UV pulses with their widths and Fourier limits (FL). (b) Spectrum, (c) spectral phase with (solid curve) and without (dotted curve) correction by the DM, and (d) temporal shape of a 7.1-fs pulse at 290 nm.

therefore an additional compressor is not necessary. As a consequence, the pulses are still slightly chirped at the point of SHG. This is advantageous in preventing sum-frequency generation between separate parts of the spectrum, which could interfere with the frequency-doubled light. To compensate the slight negative chirp of the UV pulses, prisms P4 and P5 are inserted further into the beam. The higher-order chirp is then controlled with the DM.

We fully characterize the UV pulses with zero-additional-phase spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction²³ (ZAP-SPIDER). The ZAP-SPIDER setup uses a 25- μm BBO crystal for type I difference-frequency mixing with auxiliary pulses from the Ti:sapphire amplifier. The apparatus was carefully calibrated and the consistency of the measurement was checked.²⁴ To demonstrate tunable UV pulses, the spectral width of the UV was restricted by narrowing the NOPA spectrum. Highly stable ($\sim 3\%$ rms) UV pulses with Fourier limits below 10 fs [see Fig. 4(a)] were generated in a wide tuning range from 275 to 335 nm. Figure 4(b) shows a spectrum around 290 nm with a Fourier limit of 6.4 fs as well as the corresponding pulse shape [Fig. 4(d)] and residual spectral phase [Fig. 4(c)] after adaptive compression with the DM. The measured pulse duration of 7.1 fs is within 15% of the Fourier limit.

The duration of the UV pulses is currently limited by the size of the first prism in the UV; with a larger CaF_2 prism we will be able to generate even-shorter pulses. The higher-order dispersion of the presented setup is considerable, and in future work we hope to improve on the compression with the DM to generate pulses in the 3-fs regime. Even without perfect compression, the extremely broad UV pulses are already an ideal source for broadband UV detection in pump-probe experiments.

In conclusion, we have used achromatic frequency doubling to generate tunable UV pulses with sub-10-fs

duration and up to 100-nm bandwidth. These are the shortest tunable UV pulses reported so far to our knowledge. The scheme is based on a simple prism sequence for achieving high-order achromatic phase matching, and the natural bandwidth of the BBO crystal is increased by a factor of 80. The extremely short tunable UV pulses and the almost continuumlike UV spectra will push forward ultrafast experiments on a great variety of UV-absorbing samples.

E. Riedle's e-mail address is Eberhard.Riedle@Physik.uni-muenchen.de.

References

- G. Cerullo and S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003).
- A. Baltuška and T. Kobayashi, *Appl. Phys. B* **75**, 427 (2002).
- P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **74**, S219 (2002).
- T. Brabec and F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000).
- A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, and F. Krausz, *Appl. Phys. B* **70**, S37 (2000).
- L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Imeshev, M. M. Fejer, and J.-P. Meyn, *Opt. Lett.* **26**, 614 (2001).
- C. G. Durfee III, S. Backus, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, *Opt. Lett.* **24**, 697 (1999).
- Y. Nabekawa and K. Midorikawa, *Opt. Express* **11**, 324 (2003), <http://www.opticsexpress.org>.
- I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Express* **23**, 3110 (2003), <http://www.opticsexpress.org>.
- C. G. Durfee III, A. Rundquist, S. Backus, Z. Chang, C. Herne, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, *J. Non-linear Opt. Phys. Mater.* **8**, 211 (1999).
- L. Misoguti, S. Backus, C. G. Durfee, R. Bartels, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 013601 (2001).
- V. D. Volosov and E. V. Goryachkina, *Sov. J. Quantum Electron.* **6**, 854 (1976).
- O. E. Martinez, *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 2464 (1989).
- G. Szabó and Z. Bor, *Appl. Phys. B* **50**, 51 (1990).
- T. R. Zhang, H. R. Choo, and M. C. Downer, *Appl. Opt.* **29**, 3927 (1990).
- T. Kanai, X. Zhou, T. Sekikawa, and S. Watanabe, *Opt. Lett.* **28**, 1484 (2003).
- B. A. Richman, S. E. Bisson, R. Trebino, M. G. Mitchell, E. Sidick, and A. Jacobson, *Opt. Lett.* **22**, 1223 (1997).
- B. A. Richman, S. E. Bisson, R. Trebino, E. Sidick, and A. Jacobson, *Opt. Lett.* **23**, 497 (1998).
- R. A. Cheville, M. T. Reiten, and N. J. Halas, *Opt. Lett.* **17**, 1343 (1992).
- S. H. Ashworth, M. Joschko, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser, *Opt. Lett.* **20**, 2120 (1995).
- T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
- E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000).
- P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **29**, 210 (2004).
- P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Design and calibration of zero-additional-phase SPIDER," *Appl. Phys. B* (to be published).

Anhang 8

**"Generation of tunable 7-fs ultraviolet pulses:
achromatic phase matching and chirp management"**

P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle

Appl. Phys. B **79**, 1027 (2004)

P. BAUM[✉]
S. LOCHBRUNNER
E. RIEDLE

Generation of tunable 7-fs ultraviolet pulses: achromatic phase matching and chirp management

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Received: 30 June 2004 / Revised version: 7 September 2004
Published online: 4 November 2004 • © Springer-Verlag 2004

ABSTRACT Ultraviolet pulses with a duration of 7 fs are efficiently generated by frequency doubling the output of a non-collinear optical parametric amplifier. The ultraviolet pulses are tunable between 275 to 335 nm. The acceptance bandwidth of the doubling crystal is increased by a factor of 80 through high-order achromatic phase matching. The chirp of the visible pulses and the dispersion introduced along the beam path are compensated partially before and partially after the doubling crystal. For the design of the dispersion management, we investigate the second harmonic generation of pulses with mixed orders of chirp and explicitly discuss the transfer of the spectral phase in frequency doubling. A simple analytic theory is derived that correctly describes frequently observed spectral narrowing effects. We find that chirped SHG avoids spectral narrowing and allows for precompression of dispersion encountered in the ultraviolet beam path. We apply chirped SHG to generate 18.7 fs ultraviolet pulses in an extremely simple setup.

PACS 42.65.Re; 42.65.Ky; 42.65.Yj

1 Introduction

The investigation of extremely fast physical and chemical processes by time-resolved spectroscopy depends on the availability of ultrashort light pulses at center wavelengths appropriate to the sample's absorption and emission bands. For many systems of interest the significant transitions are in the ultraviolet (UV) spectral region. A direct source for ultrashort UV pulses is not yet available, but extremely short optical pulses have been demonstrated throughout the visible and in the near infrared [1–6]. Therefore second or third harmonic generation (SHG) or sum frequency mixing of longer wavelength lasers is used to generate UV pulses.

On the way to few cycle UV pulses, i.e., pulses with a duration of a few times the 1 fs period of the light field, three aspects are critical: (1) the generation of broadband pulses at twice the desired wavelength with high energy and an appropriate spectral width, (2) an extremely broadband and efficient SHG scheme and (3) a careful management of the first and higher order chirp of the UV pulses. In this contribution we

report investigations that address each of these points individually and describe them in separate sections. All the considerations are combined in our setup and allow us to generate tunable 7-fs UV pulses.

2 Generation of tunable visible pulses with tailored spectral width

Noncollinearly phase matched optical parametric amplifiers (NOPAs) pumped by amplified Ti:sapphire lasers are convenient and flexible sources for tunable visible and near infrared light pulses [7, 8] with few-fs pulse durations [3–5]. Briefly, a single-filament continuum is generated in a sapphire or calcium fluoride disk and parametrically amplified by the second harmonic of the pump laser. For BBO as nonlinear crystal there exists a noncollinear geometry that allows the amplification of nearly the whole visible spectral range at once in crystals as thick as 2 mm [5, 8–10].

Initially the continuum is chirped and therefore the spectral width of the amplified pulses is limited by the temporal overlap between the continuum and the pump pulses. Only those spectral components of the continuum that overlap with the pump pulse in time can possibly be amplified. The group velocity mismatch between the extraordinary blue pump and the ordinary visible signal wave in the BBO crystal of typically 100 fs/mm relaxes this condition somewhat. Well-defined and Fourier limited pulses with a longer duration can be generated by increasing the continuum chirp by a dispersive element [7]. To obtain broader spectra the exclusive use of reflective optics in the beam path of the continuum and the application of a thin sapphire plate for continuum generation reduce the chirp and more frequencies arrive at the same time in the BBO to be amplified [5]. Alternatively, the continuum can even be compressed in a prism sequence before amplification with tilted and stretched pump pulses [4].

A more convenient way to generate extremely broadband spectra with a defined and adjustable width is to leave the continuum slightly chirped and to stretch the pump pulses to a suitable length. The 150 fs pulses at 390 nm used to pump the NOPA in the presented experiments can conveniently be stretched to about 400 fs in 170 mm of fused silica. The resulting NOPA pulses have Fourier limits of about 4 fs and cover almost the full visible spectral range without a sophisticated precompression of the seed light. The spectral width can easily be adapted for experimental needs by either reducing the pump stretching or increasing the chirp of the continuum.

✉ Fax: +49-89-2180-9202,
E-mail: peter.baum@physik.uni-muenchen.de

3 Frequency doubling bandwidth

3.1 Crystal thickness and phase matching bandwidth for collinear second harmonic generation

The phase matching bandwidth of direct, collinear SHG is limited by the crystal thickness, which therefore is an essential parameter in a frequency doubling setup. Unfortunately we found that the manufacturer's specification for the thickness of 50–500 μm BBO crystals can deviate from the actual value by up to 50%. We therefore measure the thickness by observing the angle dependent interference of the reflections of a HeNe laser from the parallel front and back face of the crystal.

To confirm the phase matching bandwidth derived from the measured thickness and the material dispersion, a continuum is generated in a sapphire plate (see Fig. 1a) and frequency doubled. The continuum extends from 450 nm to beyond 1.6 μm with a strong contribution around the pump wavelength of 775 nm. We block the near infrared part of the continuum and the fundamental component with a dielectric filter (Calflex X; unaxis Balzers Limited). The remaining light is focused into a type-I BBO crystal with a measured thickness of 57 μm and the spectral distribution of the UV light is observed in a fiber coupled miniature spectrometer (Ocean Optics, Inc.). The experimentally observed spectral width of 5.8 nm is very close to the calculated acceptance bandwidth of the 57 μm BBO crystal (see Fig. 1b). Different tilt angles of the crystal select different spectral parts of the continuum. The measured spectral widths at various center wavelengths show that pulse durations of about 15–25 fs should be achievable over a large range in the UV by direct SHG with such a thin crystal (see Fig. 1c).

3.2 High-order achromatic frequency doubling

To generate few cycle UV pulses by collinear frequency doubling the simultaneous phase matching of all spectral components would require an extremely thin nonlinear crystal, e.g., a thickness of less than 5 μm for a 5 fs pulse. Besides the difficulties in manufacturing such a thin crystal, the conversion efficiency would be minimal.

To overcome this bandwidth limitation achromatic phase matching has been suggested. A broadband light pulse is

angularly dispersed such that each frequency component propagates in the nonlinear crystal with its individual phase matching angle [11–13]. Several schemes were demonstrated to increase the efficiency when frequency doubling 20–100 fs pulses [14, 15] and to avoid adjusting the SHG crystal angle when tuning dye lasers, optical parametric oscillators or Ti:sapphire lasers [16–18]. To generate the extremely broadband spectra necessary for ultrashort UV pulses in the 5-fs regime a simple angular dispersion of the fundamental pulses with a grating is not sufficient [17, 19]. The angular dispersion has to be matched to the internal phase matching behavior of the nonlinear crystal to high order. Furthermore the conversion should occur in a common focus of all spectral components to assure the highest SHG efficiency.

Both issues can be solved with a simple two-prism sequence of appropriate material and apex angle [19]. Briefly, a collimated but laterally separated spectrum is generated by two prisms with antiparallel orientation, like in the usual prism compressor. This spectrum is focused to a common spot in a nonlinear crystal. Thereby the different frequencies impinge on the crystal from different angles. By choosing a suitable combination of focal length and prisms of appropriate material and apex angle the incident angle can be matched to the phase matching behavior of the nonlinear crystal to high order. The key aspect here is that prisms contrary to gratings have the correct sign of second order dispersion needed for phase matching the typical nonlinear crystals.

In our experimental setup (see Sect. 5 and [19]) spectra with a Fourier limit of 2.9 fs are generated in a BBO crystal as thick as 360 μm . The natural bandwidth of the crystal is improved by a factor of 80 and simultaneously a frequency doubling efficiency as high as 20% is achieved.

To compress the pulses to almost the Fourier limit a thorough understanding of the chirp properties of the whole setup is needed, including the transfer of the spectral phase at the SHG crystal. This will be discussed in the following sections.

4 Chirp transfer in SHG

4.1 SHG of pulses with mixed orders of chirp

A central aspect in ultrashort pulse generation is the need for the compensation of the chirp to sufficiently high order. If a frequency doubling stage is involved, the pulse compression can in principle be performed in the fundamental, in the UV, or both beam paths [20, 21]. Depending on the chosen scheme the pulse might not be transform limited at the point of SHG and this can lead to distortions in the spectrum and the spectral phase. In this section we discuss experimentally and analytically how the spectrum and the chirp of a realistic fundamental pulse is transformed during frequency doubling. The resulting straightforward expressions for chirp transfer lead to a surprisingly simple collinear SHG scheme to generate clean sub-20 fs UV pulses by overcompression in the visible only.

To achieve a high conversion efficiency for pulses with moderate peak power, they are frequently compressed at the doubling crystal by incorporating a grating or prism sequence in the fundamental beam path. A typical experimental setup is shown in Fig. 2a: The NOPA is aligned for a broadband spectrum around 560 nm (see Sect. 2) and compressed in a se-

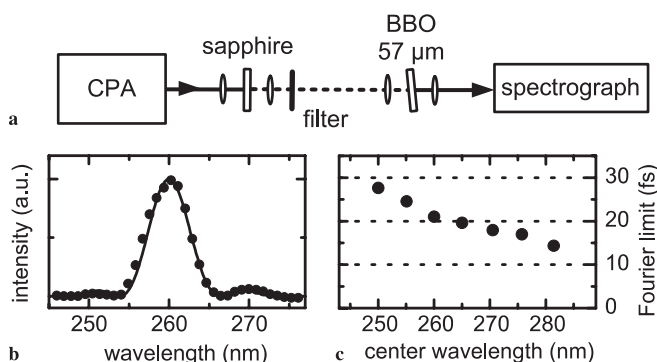


FIGURE 1 (a) Setup to test the acceptance bandwidth of SHG. CPA, Ti:Sapphire amplifier; sapphire, 3-mm plate; filter, near infrared cutoff filter; BBO, type-I frequency doubling crystal. (b) Calculated acceptance bandwidth of the 57 μm BBO crystal (solid line) and measured spectrum (filled circles). (c) Fourier limit of the UV spectrum at different center wavelengths

quence of SF10 Brewster prisms with a prism separation of 12 cm. From an independent measurement we know that this prism spacing allows the optimum compression of the pulses. While the linear chirp can well be compensated in this way, some higher-order chirp is remaining, especially second-order chirp [3]. For the highly dispersive SF10 prisms the quadratic chirp is stronger than with the fused silica prisms typically used to compress the NOPA output. The SF10 prisms were chosen intentionally to demonstrate the effects of pulses with mixed orders of chirp. The second harmonic is generated in a 57 μm thick BBO crystal and the UV spectrum is measured in a fiber coupled miniature spectrometer (Ocean Optics, Inc.). Figure 2b shows the spectra obtained when changing the amount of linear chirp by varying the insertion of the second prism into the beam path. Starting from a rather strong insertion (solid line) and moving towards an apparently better compression, we observe the expected increase in efficiency but also a spectral narrowing and red-shift.

The effect can be understood as follows: The varied insertion of the second prism changes the quadratic spectral phase (linear chirp) but leaves the cubic spectral phase (quadratic chirp) nearly unaffected. Each sum of quadratic and cubic spectral phase has a range of almost linear behavior, i.e., all frequency components of the electric field in that range are localized in the crystal at almost the same time. Therefore this spectral range is more efficiently converted than spectral components outside the range. This leads to an overall increase in efficiency at the cost of spectral narrowing. As the amount of

quadratic spectral phase is varied, the range of highest SHG efficiency is shifted in wavelength.

A detailed theoretical and numerical description for SHG of transform-limited and non-transform-limited pulses is given by Sidick and coworkers [20, 21]. In this contribution we follow a more simple approach and neglect depletion and back conversion, group velocity mismatch, internal dispersion of the SHG crystal and spatial effects. We assume a pulse centered at the frequency ω_0 with a Gaussian spectrum and a combination of quadratic and cubic spectral phase:

$$E(\omega) \propto \exp\left[\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right] \exp[i\Phi(\omega)] \quad (1)$$

E is the complex electric field, consisting of a Gaussian amplitude with spectral width σ and the spectral phase

$$\Phi(\omega) := \frac{1}{2}D_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}D_3(\omega - \omega_0)^3 \quad (2)$$

with a combination of linear chirp and quadratic chirp, described by the coefficients D_2 and D_3 , respectively. The resulting spectral intensity is given by

$$I(\omega) \propto |E(\omega)|^2 \propto \exp\left[\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{\sigma^2}\right] \quad (3)$$

The second harmonic field centered at $\omega = 2\omega_0$ is calculated as

$$E_{\text{SH}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega - \omega') E(\omega') d\omega'. \quad (4)$$

Phase matching is neglected at this point. With the strong simplifications stated above the reduced spectral efficiency $\text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)$ of a crystal with length L due to the phase mismatch $\Delta k(\omega)$ can simply be multiplied to the results.

We obtain analytical expressions for the spectral intensity $|E_{\text{SH}}(\omega)|^2$ and the spectral phase $\Phi_{\text{SH}}(\omega)$ of the second harmonic pulses:

$$|E_{\text{SH}}(\omega)|^2 \propto \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \frac{\sigma^{-2}}{\sqrt{\sigma^{-4} + \left(D_2 + \frac{1}{2}(\omega - 2\omega_0) D_3\right)^2}} \times \exp\left[\frac{-(\omega - 2\omega_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5)$$

and

$$\Phi_{\text{SH}}(\omega) = \frac{1}{4}D_2(\omega - 2\omega_0)^2 + \frac{1}{24}D_3(\omega - 2\omega_0)^3. \quad (6)$$

The third factor of (5) is a Gaussian spectrum at half the fundamental wavelength and represents the limiting case of no chirp. The spectral width is increased by $\sqrt{2}$ in the SHG process (compare to (3)). The second factor depends on the combination of linear and quadratic chirp and results in a spectral narrowing and a frequency shift. Figure 2c shows calculated SHG spectra for a cubic phase coefficient D_3 of $-7 \times 10^3 \text{ fs}^3$ and various amounts of quadratic phase calculated from the

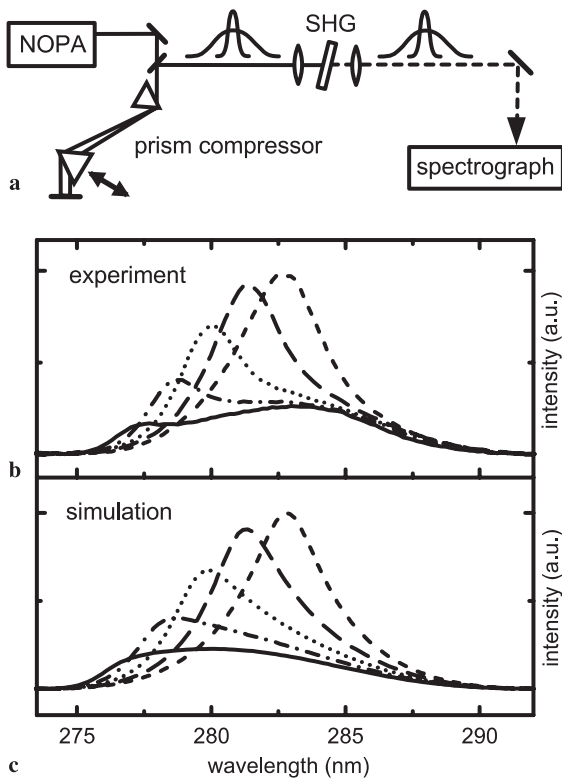


FIGURE 2 (a) Setup for SHG of realistic pulses with linear and quadratic chirp. (b) measured UV spectra with various insertion of the second prism (linear chirp: solid 1040 fs²; dash-dot 630 fs²; dots 420 fs²; short dash 0 fs²). (c) Calculated spectra with the same parameters

prism insertion of the experiment. The presented simple theoretical model clearly reproduces the experimental results (compare to Fig. 2b). Residual deviations are mainly due to the imperfect description of the prism compressor by linear and quadratic chirp only. Finally, the spectral narrowing observed for the SHG of a pulse with mixed orders of chirp leads to a lengthening of the UV pulse even with optimum compression. A broad SHG spectrum is only obtained when the fundamental pulse is perfectly compressed or deliberately chirped. Since perfect compression is not feasible under standard laboratory conditions, we choose to keep the NOPA pulses chirped.

The calculations also predict how the spectral phase transfers to the UV during frequency doubling. Expression (6) has to be compared to the standard representation of the spectral phase $\Phi_{\text{SH}}(\omega)$

$$\Phi_{\text{SH}}(\omega) = \frac{1}{2}D_2^{\text{SH}}(\omega - 2\omega_0)^2 + \frac{1}{6}D_3^{\text{SH}}(\omega - 2\omega_0)^3. \quad (7)$$

For the quadratic and cubic spectral phase coefficients of the UV pulse we find $D_2^{\text{SH}} = \frac{1}{2}D_2$ and $D_3^{\text{SH}} = \frac{1}{4}D_3$. The different orders of the spectral phase transfer independently to the UV without cross terms. Hence a compression of the UV pulses is possible by precompression in the visible in a very direct way, since the linear or quadratic chirp of the UV pulses can be directly controlled by the linear or quadratic chirp of the fundamental pulses, respectively.

The quadratic spectral phase coefficient D_2 is reduced by a factor of two in the SHG process. Figure 3a shows the experimental setup used to confirm this prediction: An uncompressed broadband NOPA pulse of about 150 fs duration [22] is frequency doubled in a thin (62 μm) BBO crystal and the spectral phase of the UV pulses is measured with ZAP-SPIDER (zero-additional-phase spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction) [23]. An extra quadratic spectral phase is then added to the visible pulse by insertion of a 10-mm BK7 substrate and the spectral phase determined again. The difference of the two measurements visualizes the transfer of the additional spectral phase of the fundamental pulse to the spectral phase of the UV pulse. The additional spectral phase imposed on the visible pulse was calculated from the known Sellmeier's equation for BK7 and is shown as dashed line in Fig. 3b. The filled circles show the

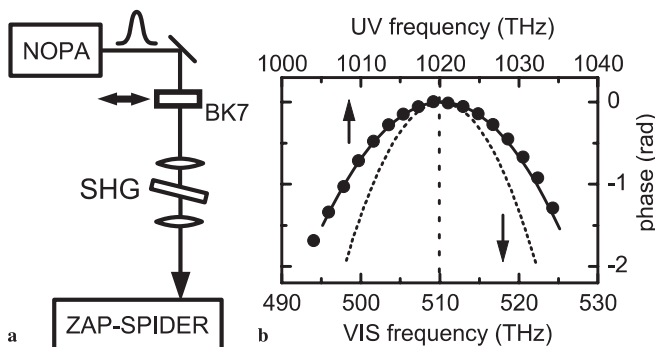


FIGURE 3 (a) Setup to measure the transfer of spectral phase in SHG. BK7, 10-mm plate; SHG, 57 μm BBO crystal. (b) Spectral phase introduced by the BK7 substrate (dashes), predicted spectral phase of the UV pulses (solid line) and spectral phase measured with ZAP-SPIDER (filled circles)

measured values for the UV pulse. They match half the calculated visible spectral phase (see solid line) extremely well.

The simple and experimentally confirmed transfer of the linear chirp allows the use of prism sequences exclusively in the visible instead of the more challenging UV compressors. A slightly increased spacing of the prisms has to be accepted but this is not critical in the visible. The cubic spectral phase coefficient is even predicted to be reduced by a factor of four. This means that higher-order chirp should be suppressed with respect to the linear chirp during SHG. In addition, the nonlinear wavelength dependence of the refractive index of common prism materials is known to lead to more problems with higher order chirp when used in the UV, and therefore the absence of the UV compressor is of even greater advantage. We utilize this insight to generate widely tunable sub-20 fs UV pulses in a surprisingly simple setup and describe the results in the next section.

4.2 Sub-20 fs UV pulses by compression in the visible only

Figure 4a shows the experimental setup for the generation of compressed UV pulses without an UV compressor: The spectral phase of tunable pulses from the NOPA is controlled in a sequence of fused silica Brewster prisms and the pulses are frequency doubled in a 62 μm type-I BBO crystal. The UV pulses pass through a piece of glass to mimic, for example, a sample cell, and are then characterized with ZAP-SPIDER.

Figure 4b shows the resulting UV spectrum and spectral phase. Due to the chirped SHG scheme spectral narrowing effects are avoided and the resulting spectrum is almost Gaussian with a width of 8.46 nm. The spectral phase of the UV pulses exhibits only a minor third order component, i.e., quadratic chirp. To compensate for the reduced intensity of

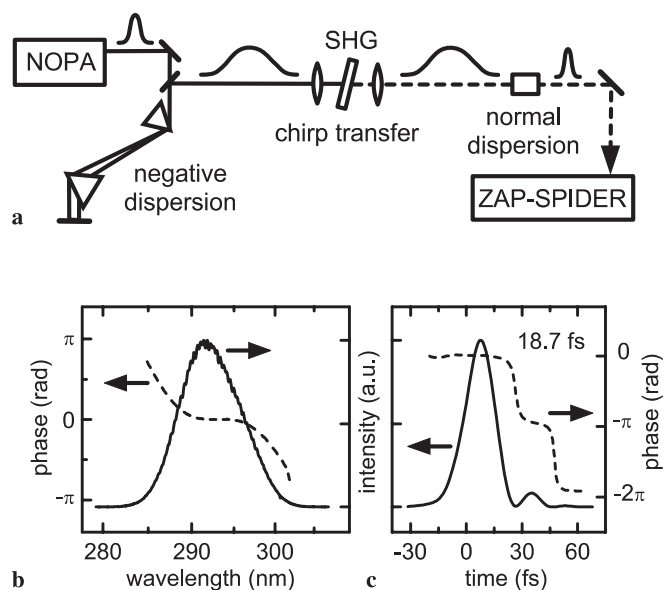


FIGURE 4 (a) Setup for the generation of sub-20 fs UV pulses by precompression only. SHG, 57 μm BBO crystal. (b) Resulting UV spectrum and spectral phase. (c) Pulse shape and temporal phase of the UV pulse measured by ZAP-SPIDER

the visible pulses, we move the BBO crystal closer to the focus and obtain a good doubling efficiency of about 10%. The temporal pulse shape and phase is shown in Fig. 4c. Due to the suppressed higher order chirp the typical satellite pulses found in other schemes are minimized. The pulse length of 18.7 fs is within 20% of the Fourier limit despite the absence of explicit higher-order phase correction. This would not be possible with a prism compressor in the UV.

5 Generation of 7-fs ultraviolet pulses

In the previous sections we discussed (1) the generation of extremely broad visible spectra with chirped parametric amplification, (2) an extremely broadband SHG setup based on high-order achromatic phase matching, and presented (3) a theoretical and experimental analysis of the chirp transfer in the frequency doubling stage. Together, these results allow us to design an experimental setup for the generation of tunable 7-fs UV pulses [19].

A schematic drawing of the setup is shown in Fig. 5a. The NOPA is pumped by a kHz regenerative Ti:sapphire amplifier (CPA2001; Clark MXR). The spectral width of the NOPA output is increased and tailored by stretching the internal blue pump pulses with a fused silica slab as described in Sect. 2.

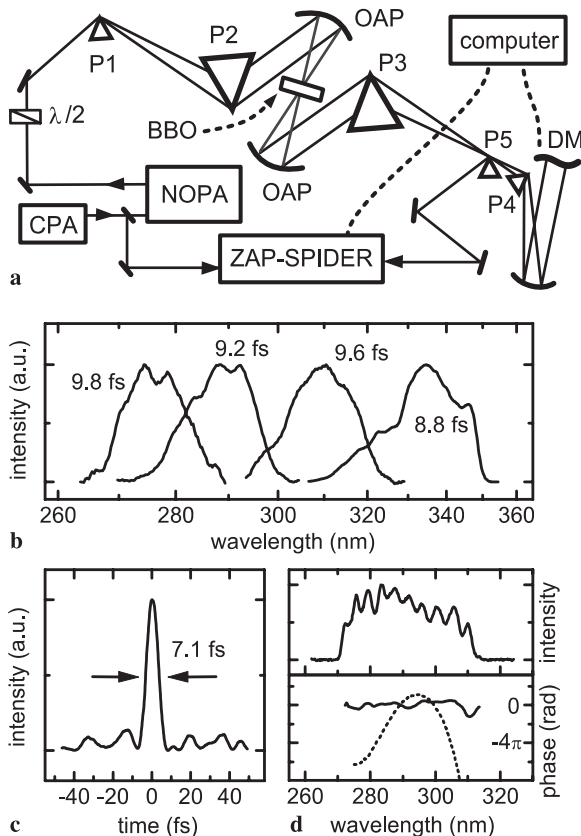


FIGURE 5 (a) Experimental setup for the generation of 7-fs UV pulses: $\lambda/2$, achromatic half-wave plate; P1–P2, fused silica prisms; OAP, off-axis parabolic mirrors; BBO, frequency doubling crystal; P3–P5, calcium fluoride prisms; DM, deformable mirror. (b) Spectra of tunable ultraviolet pulses with their Fourier limits. (c) Temporal shape of a 7.1 fs pulse at 290 nm. (d) Spectrum and spectral phase with (solid) and without (dotted) adaptive compression

The visible pulses are dispersed by two fused silica prisms with a 68.7° apex angle and focused to a common spot in a 360- μm thick type-I BBO crystal ($\Theta = 40^\circ$) with an off-axis parabolic mirror ($f = 35$ mm). The spatial width of the spectrum before the off-axis parabolic mirror is 15 to 30 mm. To fulfill the achromatic phase matching condition for type-I SHG the polarization of the visible pulses has to be perpendicular to the spectral distribution and therefore perpendicular to the prism base. This is achieved by inserting an achromatic half-wave plate into the NOPA beam path before the first prism. The half-wave plate cannot be placed into the strongly converging beam directly before the crystal due to its limited acceptance angle. An achromatic half-wave plate with a large enough size to be placed after prism P2 was not available. Therefore partial reflections at the surfaces of the Brewster prisms have to be tolerated in the present setup.

The frequency doubling efficiency at the crystal is more than 20% and the UV pulses have an energy of about 250 nJ. The UV spectrum is recollimated with a second off-axis parabolic mirror ($f = 35$ mm) to a collimated beam with laterally displaced frequencies. The spectral components are recombined by calcium fluoride (CaF_2) prisms. Now the use of Brewster prisms is beneficial since the polarization of the UV pulses is parallel to their spectral distribution.

To understand the function of the three UV prisms P3 to P5, we first consider the task of recombining the lateral distribution of UV frequencies resulting from the achromatic phase matching and the collimation with the second off-axis parabolic mirror. Prism P3 generates a converging set of quasi-monochromatic collimated UV beams with different frequencies that cross in a point above the prism P5, i.e., on this first pass prism P5 is bypassed. At this point, a prism rotated by 180° with respect to prism P5 would recombine all frequencies to a collimated and collinear beam. However, this crossing point is also an ideal origin of dispersion for a $4 - f$ setup with a deformable end mirror DM to compensate for higher-order chirp [3]. An additional CaF_2 prism P4 is inserted to double the spatial width of the spectrum on the deformable mirror and thereby better match its size (~ 25 mm). On the way back the beam passes the prism P4 slightly below the incoming light and this time transverses prism P5. This leads to the spatial recombination of the beam. It propagates without noticeable angular dispersion or change in diameter over a distance of several meters.

The distance between prism P3 and P5 is adjusted to generate a combined beam without residual lateral displacement. Due to the exclusive use of antiparallel prism pairs, a slight deviation from the optimum spacing does not lead to angular dispersion and pulse front tilt but only to a slight residual lateral chirp, which is less severe when the light is focussed into an experiment. For the UV prisms CaF_2 was chosen out of the few available materials with good UV transparency, since its dispersion in the UV best matches the dispersion of fused silica in the visible. This is particularly advantageous to reduce residual second order lateral displacement due to differences in second order dispersion.

The full achromatic SHG scheme forms a prism compressor with a conversion of the visible spectral components to the UV in the middle. The whole setup is designed to generate compressed UV pulses from the chirped NOPA output.

The pulses are still slightly chirped at the point of SHG. As described in Sect. 4.1, this is advantageous to avoid spectral narrowing effects due to sum frequency generation between distant parts of the spectrum. The compression effect of the visible and UV part of the setup can be calculated by ray tracing. Together with the phase transfer in the actual SHG stage described in Sect. 4.1, the overall setup was designed to match the initial chirp of the NOPA output to first order. The influence of the quadratic chirp originating from the prism sequence in the visible is reduced by SHG as described above. Some residual quadratic chirp is introduced by the UV prisms and has to be compensated by the deformable mirror.

We fully characterize the spectral phase and thereby the temporal structure of the UV pulses with ZAP-SPIDER [23]. In the ZAP-SPIDER setup a 25 μm BBO crystal is used for type-I difference frequency mixing with chirped auxiliary pulses derived from the Ti:sapphire amplifier. The ZAP-SPIDER interferogram is recorded at 10 Hz update rate with a flat-field spectrograph (Spectrapro 500I, Acton Research Corp.) to yield an online analysis. The calibration of the spectrograph was performed interferometrically and the consistency of the measurement was checked as described in [24].

Figure 5b shows typical UV spectra at various center wavelengths obtained with the presented setup. The Fourier limit of these pulses is well below 10 fs in the wide range from 275 to 335 nm. The spectral width and thereby the Fourier limit can easily be adjusted by tuning the spectral width of the NOPA output as described in Sect. 2. The achromatic SHG scheme poses almost no limitation in this regime and only a slight readjustment of the crystal tilt angle is needed to optimize for efficiency. Figure 5d shows an even broader spectrum around 290 nm with a width of 33.4 nm. The Fourier limit of a Gaussian pulse with this width would be 3.7 fs. The exact calculation of the Fourier transform assuming a flat spectral phase yields a temporal width of 6.4 fs. This would be the shortest possible pulse duration. The small wiggles in the spectrum are due to periodic defects on the surface of the off-axis parabolic mirrors and are expected to be dramatically reduced with better mirrors. The measured spectral phase with (solid line) and without (dots) adaptive compression by the deformable mirror are shown in the lower panel. The online signal from the ZAP-SPIDER is directly used to adjust the deformable mirror and a nearly perfect phase correction is achieved. The resulting temporal pulse shape is shown in Fig. 5c, the measured pulse duration of 7.1 fs is within 15% of the Fourier limit discussed above. It amounts to seven periods of the electric field. Such extremely short UV pulses have not been generated by any other approach.

6 Conclusions

The essential aspects for the generation of 7-fs UV pulses were identified and analyzed experimentally. Widely tunable visible pulses with a tailored spectral width can be generated by stretching the pump pulses in the optical parametric amplification. A simple theory of phase and amplitude transfer in the SHG process explains frequently observed spectral narrowing effects. The narrowing can be avoided by chirped frequency doubling and this approach leads to a straightforward scheme for the generation of tunable sub-20 fs UV pulses. Tunable 7-fs UV pulses were generated by the combination of high-order achromatic frequency doubling and chirp management by phase transfer and the use of a deformable mirror in the UV.

ACKNOWLEDGEMENTS We thank R. Sonnemann for valuable experimental assistance and preliminary calculations. Financial support from the Austrian FWF through grant F016 (SFB ADLIS; Advanced Light Sources) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- 1 T. Brabec, F. Krausz: *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000)
- 2 U. Keller: *Nature* **424**, 831 (2003)
- 3 P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle: *Appl. Phys. B* **74** [Suppl.], 219 (2002)
- 4 A. Baltuška, T. Kobayashi: *Appl. Phys. B* **75**, 427 (2002)
- 5 G. Cerullo, S. De Silvestri: *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003)
- 6 S. Adachi, P. Kumbhakar, T. Kobayashi: *Opt. Lett.* **29**, 1150 (2004)
- 7 T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997)
- 8 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenk, S. Spörlein, W. Zinth: *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000)
- 9 G.M. Gale, M. Cavallari, T.J. Driscoll, F. Hache: *Opt. Lett.* **20**, 1562 (1995)
- 10 G.M. Gale, M. Cavallari, F. Hache: *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 702 (1998)
- 11 V.D. Volosov, E.V. Goryachkina: *Sov. J. Quantum Electron.* **6**, 854 (1976)
- 12 O.E. Martinez: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-25**, 2464 (1989)
- 13 G. Szabó, Z. Bor: *Appl. Phys. B* **50**, 51 (1990)
- 14 T.R. Zhang, H.R. Choo, M.C. Downer: *Appl. Opt.* **29**, 3927 (1990)
- 15 T. Kanai, X. Zhou, T. Sekikawa, S. Watanabe, T. Togoshi: *Opt. Lett.* **28**, 1484 (2003)
- 16 R.A. Cheville, M.T. Reiten, N.J. Halas: *Opt. Lett.* **17**, 1343 (1992)
- 17 B.A. Richman, S.E. Bisson, R. Trebino, M.G. Mitchell, E. Sidick, A. Jacobson: *Opt. Lett.* **22**, 1223 (1997)
- 18 B.A. Richman, S.E. Bisson, R. Trebino, E. Sidick, A. Jacobson: *Opt. Lett.* **23**, 497 (1998)
- 19 P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle: *Opt. Lett.* **29**, 1686 (2004)
- 20 E. Sidick, A. Knoesen, A. Dienes: *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1704 (1995)
- 21 E. Sidick, A. Dienes, A. Knoesen: *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1713 (1995)
- 22 I.Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle: *Opt. Express* **11**, 3110 (2003)
- 23 P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle: *Opt. Lett.* **29**, 210 (2004)
- 24 P. Baum, E. Riedle: Design and calibration of zero-additional-phase SPIDER, *J. Opt. Soc. Am. B*, submitted

Anhang 9

"Phase coherent generation of tunable visible femtosecond pulses"

P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, E. Riedle

Opt. Lett. **28**, 185 (2003)

Phase-coherent generation of tunable visible femtosecond pulses

P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, and E. Riedle

Sektion Physik, Lehrstuhl für Biomolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstrasse 67, D-80538 Munich, Germany

Received July 12, 2002

Stable interference between the outputs of two noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers seeded by separate white-light continua has been observed. This means that the tunable visible pulses have a well-defined relative phase and that the temporal jitter between them is less than 1 fs. The residual phase variations are due to fluctuations of the pump power. © 2003 Optical Society of America

OCIS codes: 030.1670, 190.4970, 190.7110.

Noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers (NOPAs) are extremely versatile and flexible sources of tunable visible light pulses with a sub-20-fs pulse durations.^{1–5} Two or more of these pulses pumped by a single Ti:sapphire laser system facilitate multicolor pump–probe experiments of ultrafast photophysical and photochemical processes with highest time resolution.^{6,7} NOPA pulses as short as 4–8 fs that consist of only a few optical cycles have been demonstrated.^{8–10} They are useful in the investigation of phenomena that depend not only on the intensity of the light but on the electric field and its phase. Such experiments are sensitive to the relative phases of the interacting light pulses and call for interferometric stability.

The near-infrared laser pulses used to pump NOPAs have a duration of typically 100 fs.² One would expect the time of pulse generation in the NOPA to be defined only within this duration and that the temporal jitter between pulses from two NOPAs would be of the order of 100 fs. In contrast, two color experiments that used 20-fs-long NOPA pulses led to cross correlations with a width of 30 fs (FWHM), indicating a jitter well below 10 fs.^{6,7} Until now it was neither known how large the jitter would be and whether phase-sensitive experiments could be performed with two NOPAs nor understood why the jitter is orders of magnitude smaller than the duration of the pump pulses.

In this Letter we address these questions and explore the principal limits of time resolution when more than one NOPA is used. Our study is motivated by the observations of Bellini and Hänsch¹¹ that two white-light continua generated by replicas of 100-fs pump pulses can interfere. At least under favorable conditions, white-light generation happens in such a deterministic manner that the spectral phases of the two continua are locked. It is hoped that optical parametric amplification will conserve the phase of the seed light and preserve this property of the continua. We cause the beams of two NOPAs tuned to similar center wavelengths to overlap and observe a stable interference pattern that indicates a jitter of much less than an optical period.

For our investigations we pump two NOPAs with separate continuum generation and doubling stages

(see Fig. 1) with a regenerative Ti:sapphire amplifier system (CPA 2001, Clark MXR; 150-fs pulses at 775 nm and 1-kHz repetition rate). A portion of the output of the order of $1 \mu\text{J}$ is focused into a 3-mm-thick sapphire plate to generate a single-filament white-light continuum. The pump energy for the continuum can be adjusted with a variable neutral-density filter and an iris. A 700- μm -thick β -barium borate (BBO) crystal is used to generate blue pulses with an energy of $\sim 40 \mu\text{J}$ that pump the optical parametric amplifier. The continuum is collimated by a fused-silica lens and crosses the blue pump at an angle of $\sim 4^\circ$ in the amplifier medium, which is a 2-mm-thick BBO crystal (type I phase matching). Because of the noncollinear geometry the phase matching is, to first order, independent of the signal wavelength, and a broad amplification bandwidth results.^{1,2} The blue pulses overlap in time with a freely selectable spectral fraction of the chirped continuum, and by tuning of the delay the wavelengths

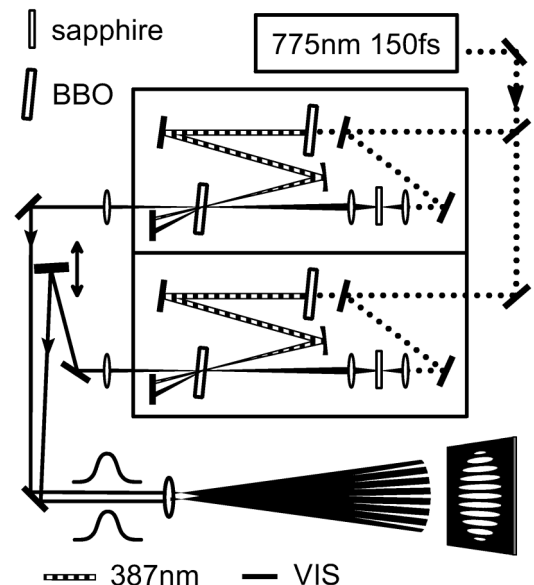


Fig. 1. Experimental setup: Two separately generated white-light continua are parametrically amplified and brought to interference at a small angle on a distant screen.

of the amplified pulses can be chosen throughout the visible (VIS) and the near infrared.

The output beams of the two NOPAs pass through a focusing lens ($f = 100$ mm) at a slight angle and with a separation of ~ 1 mm and overlap in the far field. We tune the NOPAs to the same center wavelength and cause their pulses to overlap in time. On a screen a clear interference pattern between the two widened beams is observed at all accessible wavelengths, independently of the alignment of the NOPAs. Recordings taken with a common video camera are shown in Fig. 2 for four center wavelengths. A high contrast ratio, of almost 100%, is found. The interference patterns are stable on a time scale of 0.5 s and fluctuate on longer time scales by approximately half a fringe. We conclude that the jitter between two NOPAs is less than an optical period and that the relative spectral phases of the two NOPAs do not fluctuate from pulse to pulse.

The phase properties of the NOPA pulses are defined primarily by the continuum-generation process. It was recently shown that optical parametric amplification does not change the chirp of the pulses.^{2,12} From the energy and the duration of the pump pulse, the spot size in the amplifier crystal,² and the nonlinear index of refraction n_2 of BBO,¹³ it can be estimated that even pump intensity fluctuations of 2% rms induce changes in the optical path length of only $\sim 1\%$ of the wavelength. Together with the present observations, these arguments allow us to conclude that parametric amplification alone changes the spectral amplitudes.

Continuum generation is a complex interplay of self-focusing, self-phase modulation, pulse steepening, and other nonlinear optical effects.¹⁴ When the power of the pump pulse reaches a certain threshold, self-focusing causes a collapse of the beam profile and promotes the generation of continua. An optical shock wave is formed that is associated with a steep edge of the pulse envelope and the appearance of new spectral components.¹⁵ The time and the spatial position of the shock-wave formation are closely related to the point at which the pump power exceeds the threshold. Several effects determine the delay and chirp of the continuum and the dependence of the continuum on the pump power.

An increase of the pump power from the threshold to the maximum energy compatible with a single filament shifts the generation time toward the beginning of the pulse by ~ 35 fs. At the same time, continuum generation starts earlier in the substrate, and this leads to a delay of the visible components with respect to the near-infrared pump by 50–100 fs for a 1-mm spatial shift. The increase in nonlinear refractive index that results from the increased intensity contributes ~ 25 -fs delay for the 3-mm sapphire disk. In summary, small fluctuations of the pump power are expected to cause a small temporal shift of the white-light and the NOPA pulses and consequently small fluctuations of the observed interference pattern between two NOPAs.

To test these ideas we tuned the two NOPAs to a common center wavelength of 600 nm. A photodiode was positioned at an interference maximum, and a second one was placed in the middle of an adjacent slope (Fig. 3 top). The shift of the interference pat-

tern with respect to its average position was evaluated for every single shot. The output of the pump laser was monitored by a third photodiode. The bottom of Fig. 3 shows the variation of the interference pattern and the pump power over 300 laser shots. There was a strong correlation between the two observables that evolved almost parallel in time. When the energy of the pump pulses for the white light was changed in one of the NOPAs from just above to approximately two times threshold, a smooth phase shift of 15 fringes that corresponded to a delay of 30 fs was observed. This result agrees well with the combined effect of the factors discussed above.

Typically the white-light stage of a NOPA is pumped with a peak power 1.5 times threshold, and the pump pulses have energy fluctuations of less than 2% rms (Gaussian distribution), resulting in a time jitter of less than 1.4 fs rms. The relative jitter between NOPAs

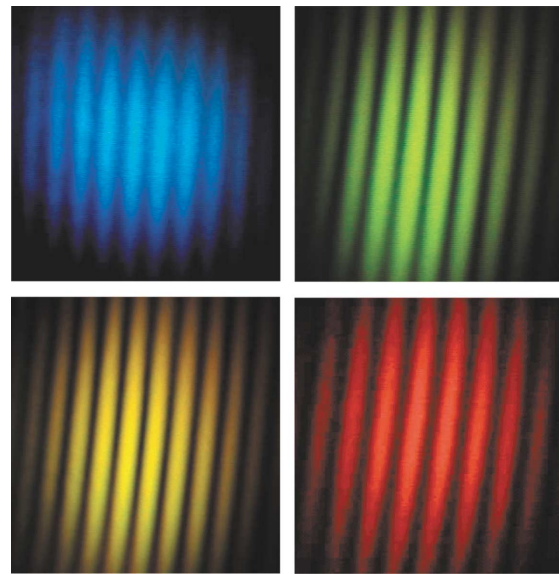


Fig. 2. Interference between two separate NOPAs for various center wavelengths.

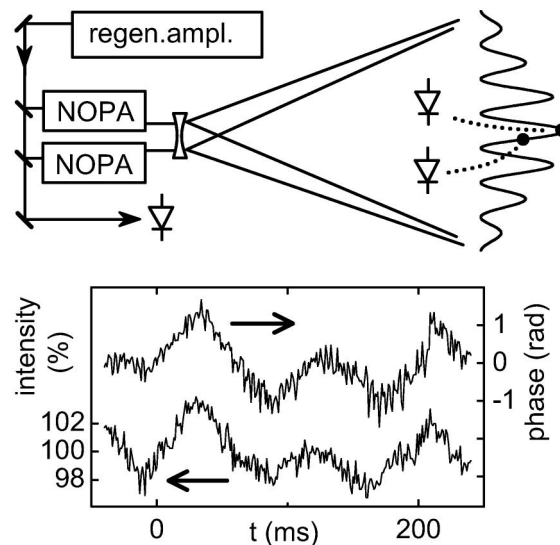


Fig. 3. Correlation between pump energy and shift of the interference pattern.

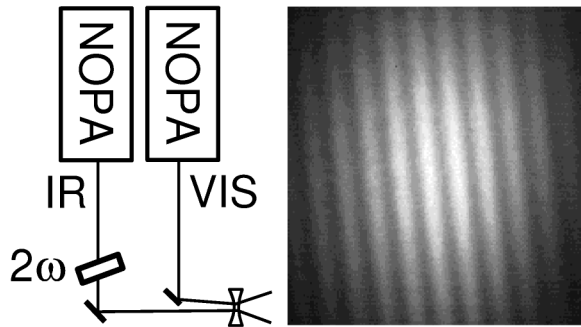


Fig. 4. Interference between a NOPA tuned to the visible (VIS) and a frequency-doubled NOPA tuned to the near infrared (IR).

pumped by the same source is only ~ 0.5 fs, because the white-light stages of the NOPAs are operated under similar conditions that lead to similar time shifts. Thus we can observe the interference pattern and perform two-color pump-probe experiments with subfemtosecond jitter.

To investigate the behavior of the carrier envelope phase (CEP) we used the interference between visible NOPA pulses (540-nm center wavelength) and frequency-doubled near-infrared pulses (second NOPA at 1080 nm; polarization rotated by 90°) similar to a scheme proposed for high-repetition-rate systems.¹⁶ The output of the first NOPA was attenuated with neutral-density filters, and the beams were overlaid as described above. Again an interferogram could be observed by eye or with a beam analyzer camera (Fig. 4). The camera had an integration time of 30 ms, and the recorded interferogram was an average of 30 pulses. The contrast of the interferogram was only 50%, and it exhibited phase-shift fluctuations of π within a fraction of a second. Its stability was strongly reduced in comparison to the interference between two NOPAs tuned to the same color. Single-shot recordings are not yet possible; however, this measurement demonstrates that the relative phase between two spectral components separated by one octave, and thereby shifts of the CEP, can be measured in real time. The use of two NOPAs is permissible because their pulses are phase locked, as demonstrated above. Our observation of an unstable interferogram was expected because the CEP of the pump laser system should be random from pulse to pulse and the continuum-generation process seems to conserve the CEP.¹⁶ As was recently demonstrated, optical parametric downconversion of a white-light continuum can circumvent the problem of a poorly defined pump pulse CEP and lead to near-infrared pulses with a stable CEP.¹⁷ In our laboratory further investigations are in progress to characterize the CEP of the NOPA pulses by a simplified setup and on a single-shot basis.

In conclusion, we have found that laser pulses from NOPAs pumped by the same source are phase locked and that their temporal jitter is less than 1 fs. They provide independently tunable beams for experiments that call for the highest time resolution or even for interferometric stability, opening a route to the ability to make phase-sensitive measurements. These features can be understood from a model in which the white-light generation and the delay of individual spectral components is dependent on the power of the pump pulse in a monotonic and smooth fashion. In addition, we have demonstrated that the CEP fluctuation of the NOPA pulses can be directly measured.

We thank Martin Zissler for experimental assistance and Wolfgang Zinth for continual support of our work. E. Riedle's e-mail address is eberhard.riedle@physik.uni-muenchen.de.

References

1. T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
2. E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000).
3. G. Cerullo, M. Nisoli, and S. De Silvestri, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3616 (1997).
4. A. Shirakawa and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 147 (1998).
5. R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* **198**, 443 (2001).
6. S. Lochbrunner, P. Huppmann, and E. Riedle, *Opt. Commun.* **184**, 321 (2000).
7. A. J. Wurzer, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **71**, 405 (2000).
8. M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, S. De Silvestri, L. Gallmann, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, G. Angelow, V. Scheuer, and T. Tschudi, *Opt. Lett.* **26**, 1155 (2001).
9. A. Baltuška, T. Fuij, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **27**, 306 (2002).
10. P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, and E. Riedle, *Appl. Phys. B Suppl.* **74**, S219 (2002).
11. M. Bellini and T. W. Hänsch, *Opt. Lett.* **25**, 1049 (2000).
12. S. Lochbrunner, T. Wilhelm, J. Piel, P. Huppmann, S. Spörlein, and E. Riedle, in *Ultrafast Phenomena XI*, T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth, eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1998), p. 57.
13. F. Hache, A. Zéboulon, G. Gallot, and G. M. Gale, *Opt. Lett.* **20**, 1556 (1995).
14. R. R. Alfano, ed., *The Supercontinuum Laser Source* (Springer-Verlag, New York, 1989).
15. A. L. Gaeta, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3582 (2000).
16. S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka, R. S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, and T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5102 (2000).
17. A. Baltuška, T. Fuij, and T. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133901 (2002).

Anhang 10

"Carrier-envelope phase fluctuations of amplified femtosecond pulses: Characterization with a simple spatial interference setup"

P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle

Appl. Phys. B 77, 129 (2003)

P. BAUM
S. LOCHBRUNNER
E. RIEDLE[✉]

Carrier-envelope phase fluctuations of amplified femtosecond pulses: characterization with a simple spatial interference setup

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Received: 11 February 2003/Revised version: 22 May 2003
Published online: 25 July 2003 • © Springer-Verlag 2003

ABSTRACT We demonstrate a direct and versatile scheme to determine the carrier-envelope phase fluctuations of tunable ultrashort optical pulses. The spatial interferogram between the high frequency components and the parametrically amplified and frequency doubled low frequency components of an octave broad white light continuum is measured for every single pulse. It directly reveals the carrier-envelope phase fluctuations of the pump pulses from the regenerative amplifier, as well as of the white light and the tunable pulses generated from it.

PACS 42.25.Kb; 42.65.Yj; 42.65.Re

1 Introduction

Ongoing research on sources for ultrashort light pulses has led to pulse durations in the 5-fs regime [1–5]; such pulses consist of only a few optical cycles. Beyond pump probe spectroscopy with the highest time resolution [6, 7], they allow the investigation of phenomena that depend not only on the light intensity, but also on the electric field and its phase [8]. These experiments include the generation of high harmonics and attosecond pulses [9, 10], the design of optical synthesizers [11, 12], as well as coherent control schemes that use the interference between several optical excitation pathways [13, 14].

For such experiments it is necessary to know or control the phase of the carrier frequency with respect to the pulse envelope, i.e. the carrier-envelope phase (CEP). For Ti:sapphire oscillators a stabilization of the CEP drift frequency has been achieved by controlling the dispersion in the resonator [15–17] or the pump power [18]. Such oscillators are already very successfully used for high precision spec-

troscopy [15, 19–21]. However, their application to time resolved or high-intensity experiments suffers from some severe limitations. The energy per pulse is only in the order of several nJ, and it is most challenging to maintain control over the CEP through an amplification process [10]. The carrier-envelope phase of the oscillator pulses cannot be set to a fixed value, but is rather controlled via its oscillation frequency. The wavelength of the pulses is restricted to a spectral region around 800 nm. As was demonstrated recently, optical parametric down conversion of a white light continuum leads to near-infrared pulses with a stable carrier-envelope phase [22].

Since tunable pulses with a constant CEP are not easily available, a direct and versatile optical scheme for measuring the CEP of such pulses is highly desirable for performing CEP sensitive experiments with these sources. Beside setups using the light electron interaction [23, 24], spectral interferometry between different harmonics gives access to the carrier-envelope phase [25]. The CEP of 6-fs pulses from an optical parametric amplifier has been charac-

terized using the unique properties of BBO at one specific angle [26]. For the wavelengths used, signal amplification and idler frequency doubling occurred simultaneously [26]. The CEP and the group delay fluctuations of intense pulses generated in a hollow fiber have also been measured by spectral interferometry [27].

In this communication we present a novel and simplified setup for accessing the carrier-envelope phase of a single pulse using spatial interference between different harmonics. It avoids the need for a spectrometer and for a collinear interferometric setup, as well as for broadband nonlinear elements. The scheme is very versatile with respect to the center wavelength and the intensity. We measure the CEP fluctuations of single white light pulses and generate tunable pulses with a measured CEP variation and with μJ energies.

2 Experimental

For our investigations we use the setup shown in Fig. 1. The pump system (CPA 2001, Clark MXR) provides 150-fs pulses at 775 nm with a repetition rate of 1 kHz and pulse-to-pulse intensity fluctuations of about 1% (rms). A portion on the order of 1 μJ is split off and focused into a 3-mm-thick sapphire plate to generate a single filament white light continuum. The pump energy for the continuum can be adjusted with a variable neutral density filter and an iris. The continuum is collimated by a fused silica lens. The spectrum extends from 440 to 1600 nm and thus covers more than one octave. About 50% of the white light is reflected by a broadband metallic beam splitter (BS in Fig. 1) and is guided to a delay stage. The other part

✉ Fax: +49-89/2180-9202, E-mail: eberhard.riedle@physik.uni-muenchen.de

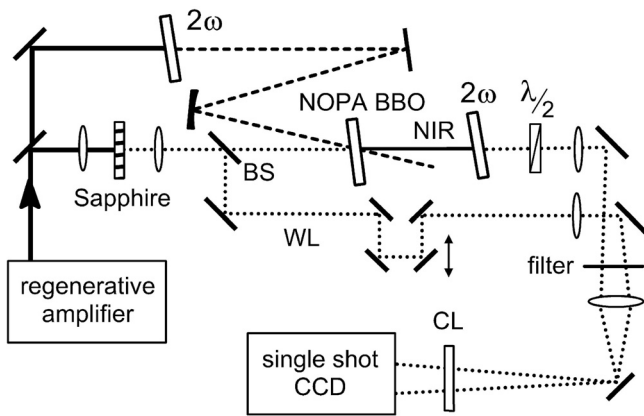


FIGURE 1 Experimental setup for the measurement of carrier-envelope phase fluctuations. *Solid beam*, 775 nm; *dotted beam*, white light continuum and second harmonic of amplified NIR part; *dashed beam*, 387-nm pump light for the NOPA stage; *filter*, interference filter and NIR blocking filter; *CL*, cylindrical lens

of the continuum is used to seed a non-collinear optical parametric amplifier stage (NOPA) with a 2-mm-thick BBO crystal [28, 29]. It is pumped by the second harmonic of the 775-nm pulses and aligned to boost the NIR frequency components around 1100 nm [30]. The generated NIR pulses are frequency doubled in a 2-mm-thick type-I BBO crystal without focusing (see Fig. 2 for spectra). The polarization of the second harmonic is rotated with an achromatic half-wave plate to be parallel to the polarization of the continuum.

The fundamental white light and the amplified and frequency doubled pulses are collimated by fused silica lenses so that they have comparable divergences. Both beams pass through an IR blocking filter and an interference filter ($\lambda_{\text{center}} = 550 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$) to block the Ti:sapphire fundamental and the amplified NIR components, and to restrict the white light spectrum to approximately that of the second harmonic (see Fig. 2). The beams are separated

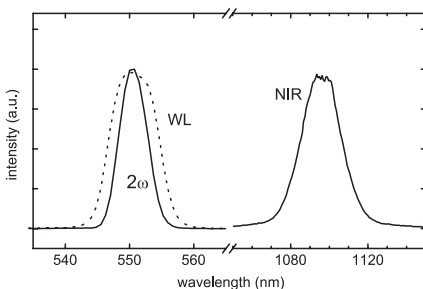


FIGURE 2 Spectra of the amplified NIR pulses and their second harmonic (*solid curves*) and the spectrum of the filtered white light continuum (*dotted curve*)

from each other by about 2 mm and are slightly diverging, and they pass a lens ($f = 500 \text{ mm}$) to interfere in the far field at a distance of about 4 m. While carefully adjusting the temporal overlap and watching the common spot by eye on a screen, a surprisingly obvious interference pattern appears at time zero.

3 Results and discussion

The spatial position of the interference fringes is given by the relative phase between the two pulses. The relative phase depends on the difference in the optical path lengths, the group delay between the low and the high frequency components of the white light continuum, and on the CEP of the continuum. To understand the influence of the white light CEP on the interference pattern we have to consider the following nonlinear processes. Optical parametric amplification preserves the spectral phase of the white light, since the phase properties of the NOPA pulses are defined solely by the seed light and the amplification changes only the amplitude of the spectral components [22, 31]. Thus the amplified NIR pulses retain the phase properties of the white light. In the spectral domain, the CEP of short pulses corresponds to a frequency independent additive term to the spectral phase. This term doubles with frequency doubling according to the dependence of the nonlinear polarization on the electric field [11, 22]. Consequently, the CEP of the white light contributes twofold to the phase of the frequency doubled NIR pulses and only

once to the phase of the visible part of the white light. Thus, the CEP adds linearly to the relative phase between the interfering pulses. This fact is widely used in numerous other experiments addressing the CEP, in which it is detected as a shift in the spectral interferogram or as a temporal beating [11, 15–22]. In the interferograms presented, the spatial position of the fringes directly gives the CEP with respect to a constant offset value.

Fluctuations of the optical path lengths would be mistaken for CEP fluctuations in the setup presented. To check for the mechanical and thermal stability of the setup, we removed the half-wave plate and blocked the pump beam of the NOPA amplification stage to suppress the amplification of the weak NIR part of the white light. The missing amplification drastically lowered the doubling efficiency. The two replicas of the white light generated by the beamsplitter BS interfered on the CCD camera through exactly the same beam path as in the CEP measurement. The observation of a highly stable visible interferogram (around 550 nm) demonstrates the stability of the setup on short and long time scales.

Fluctuations in the chirp of the white light could also lead to systematic errors. However, pulse trains of continua generated in sapphire or fibers were compressed to almost the Fourier limit [2–5], excluding variations of the chirp with time. If the CEP is determined by spectral interference, the differences in the chirp of the interfering pulses change the fringe spacing over the spectrum and make the evaluation difficult [26]. In our case the interfering pulses have a rather narrow spectrum and the spacing of the spatial interference fringes is independent of the chirp.

Pump intensity fluctuations in the NOPA crystal of 2% (rms) only induce CEP changes of less than 10^{-3} rad due to the nonlinear index of refraction. This can be estimated [18] from the energy and duration of the pump pulse and the spot size in the amplifier crystal of about 1 mm.

The observed interference pattern can be recorded by a beam analyzer camera with an integration time of about 30 ms. Similar to a preliminary experiment with two separate NOPAs [32], the position of the interference fringes

fluctuates strongly and exhibits shifts of more than π . To render single-shot information the interferogram is recorded with an inexpensive industrial 8-bit CCD with 2048 pixels in one line (UniLine-2048, Opti-Sens GmbH) that is triggered at the pulse repetition rate (1 kHz). In principle two detectors separated by $1/4$ of the interference period would be sufficient to record the signal [32], but such a setup depends critically on the alignment. To increase the intensity, a cylindrical lens ($f = 75$ mm) is used to image the interference pattern onto the CCD. The single-shot recordings reveal a high contrast interferogram with different fringe positions from pulse to pulse (see Fig. 3a). The contrast is limited by the difference in spectral intensity and dispersion, but mainly by the slightly different divergences of the beams.

The spatial interferogram is evaluated with a simple Fourier transformation and filtering technique [33]. The Fourier amplitude of a single-shot interferogram is depicted in Fig. 3b as a function of the “spatial” frequency. It peaks at zero, due to the spatial beam profile, and has two nontrivial peaks at $\pm f_0$ (see Fig. 3b), corresponding to the interference pattern with the fringe spacing $d_0 = 1/f_0$. The real and imaginary parts at the interference peak are shown in Fig. 3c for 600 consecutive pulses. The phase of each complex number yields the fringe position and therefore the CEP of the pulses with respect to a constant value.

The carrier-envelope phase fluctuations for the 600 consecutive pulses are shown in Fig. 4a. In this and several similar datasets, we found no regularity in the CEP with time and no correlation with the separately recorded pump intensity fluctuations. This is expected since the CEP of the pump laser system should be random from pulse to pulse and the continuum generation process preserves the CEP of the pump pulses [19]. A histogram for the 600 phases is shown in Fig. 4b and no significant deviation from a statistical distribution can be seen.

Although the NOPA pulses do not have an ultrabroad spectrum, they nevertheless preserve the phase properties of the white light continuum. The experiment therefore also determines the CEP fluctuations of the NOPA pulses.

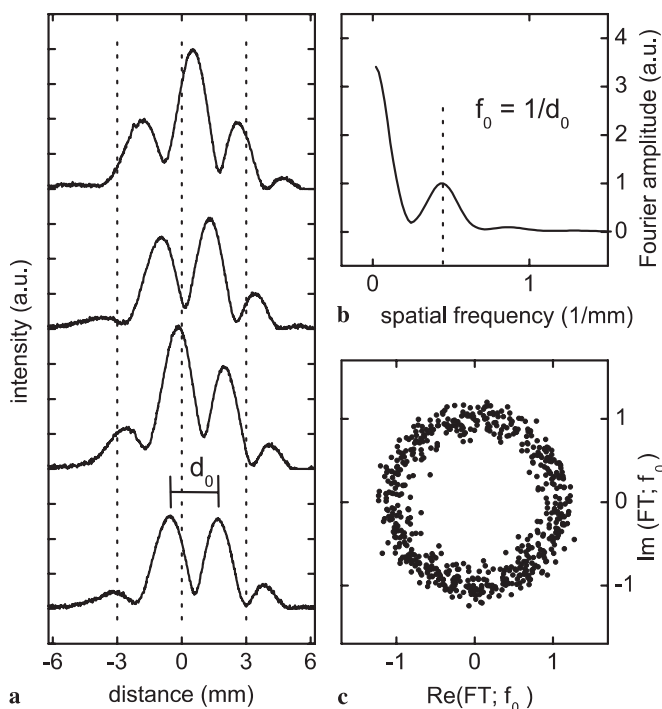


FIGURE 3 **a** Four examples of single shot spatial interferograms between the visible part of a white light continuum and the amplified infrared part that was subsequently frequency doubled. **b** Fourier transform of the interferogram. f_0 is the spatial frequency of the interference fringes. **c** Real and imaginary parts at the Fourier frequency f_0

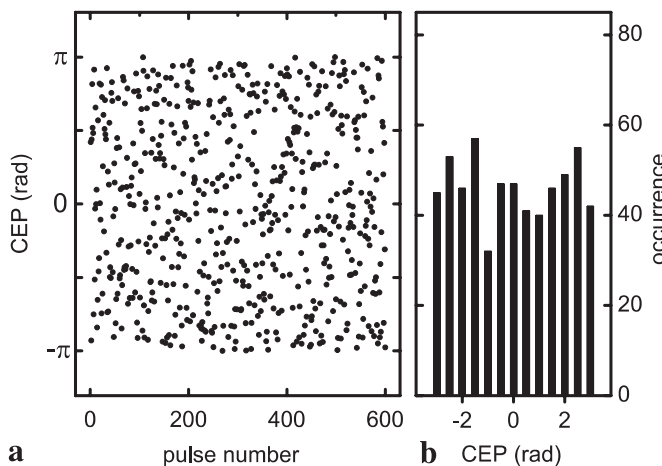


FIGURE 4 **a** Carrier-envelope phase fluctuations for 600 consecutive pulses. **b** Histogram of the 600 phase values

The 1100-nm pulses generated in the present experiment had pulse energies of about $1 \mu\text{J}$. Since the seed light intensity for a NOPA can be a small fraction of the typical white light output from the sapphire crystal, the generation of tunable pulses with a measured CEP variation is possible in the complete tuning range of the NOPA. Furthermore, only a small and selectable part of the IR and visible white light components are needed for the characterization, so one could operate it with spectral components not used for NOPA seeding.

The setup presented determines the CEP with respect to a constant offset value. However, the shift of the phase measured with our setup is the same as at the interaction point of an experiment. This allows the CEP shift to be recorded for each single laser pulse and the outcome of an experiment to be correlated with the CEP on a single-shot basis. Hence experiments sensitive to the CEP are possible without CEP stabilized light sources. If the absolute CEP has to be known a calibration at the experimental interaction point is ne-

cessary. This is in principle possible with highly nonlinear processes, but is a difficult experiment by itself. During beam propagation in dispersive media the CEP changes continuously because of the difference between the group and phase velocities. Therefore such a calibration is even necessary for light sources with a perfectly stabilized CEP.

The continuum generation process preserves the CEP of the pump source [19, 22]. A characterization of the CEP by the spatial interference setup presented reveals simultaneously the CEP shifts of the pump laser system. This information could be used to stabilize the CEP of the amplified Ti:sapphire pulses via a feedback loop analogous to schemes using spectral interferometry [10]. Another approach that avoids a complex feedback scheme might be to perform a fast electronic evaluation of the spatial interferogram and to use it as a signal for an electro-optical element (for example a Pockels cell), compensating for the CEP of a delayed replica of the same pulse.

4 Conclusion

In conclusion, we have demonstrated a direct and simple all optical approach to determine carrier-envelope phase fluctuations on a single-shot basis by spatially interfering different harmonics. This method eliminates the need for a spectrometer and a precise coaxial alignment. In the case of a low energy pulse, the low frequency components can be amplified before frequency doubling by optical parametric amplification. We have generated amplified tunable femtosecond pulses with

a well characterized CEP shift. As expected the CEP of the NOPA pulses is statistical. The scheme presented is versatile with respect to the wavelength, since optical parametric amplification is available in a broad wavelength region to overcome low intensities that are not high enough for frequency doubling. The simplicity of the scheme opens up the route to CEP sensitive experiments on a single-shot basis without stabilized light sources.

REFERENCES

- G. Steinmeyer, D.H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek, U. Keller: *Science* **286**, 1507 (1999)
- A. Baltuška, Z. Wei, M.S. Pshenichnikov, D.A. Wiersma, R. Szipöcs: *Appl. Phys. B* **65**, 175 (1997)
- A. Baltuška, T. Kobayashi: *Appl. Phys. B* **75**, 427 (2002)
- M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania, F. Krausz: *Opt. Lett.* **22**, 522 (1997)
- M. Zavelani-Rossi, D. Polli, G. Cerullo, S. De Silvestri, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller: *Appl. Phys. B* **74**, 245 (2002)
- S. Lochbrunner, P. Huppmann, E. Riedle: *Opt. Commun.* **184**, 321 (2000)
- A.J. Wurzer, S. Lochbrunner, E. Riedle: *Appl. Phys. B* **71**, 405 (2000)
- G.G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, P. Villaresi, M. Nisoli, S. Stagira, E. Priori, S. De Silvestri: *Nature* **414**, 182 (2001)
- M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G.A. Reider, P.B. Corkum, F. Krausz: *Science* **291**, 1923 (2001)
- A. Baltuška, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V.S. Yakovlev, A. Scrinzi, T.W. Hänsch, F. Krausz: *Nature* **421**, 611 (2003)
- J. Reichert, R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hänsch: *Opt. Commun.* **172**, 59 (1999)
- R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hänsch, J.C. Knight, W.J. Wadsworth, P.S.J. Russell: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2264 (2000)
- H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. Kompa: *Science* **288**, 824 (2000)
- R.J. Gordon, L. Zhu, T. Seideman: *J. Phys. Chem. A* **105**, 4387 (2001)
- T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, T.W. Hänsch: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3568 (1999)
- S.A. Diddams, D.J. Jones, L.-S. Ma, S.T. Cundiff, J.L. Hall: *Opt. Lett.* **25**, 186 (2000)
- A. Apolonski, A. Poppe, G. Tempea, C. Spielmann, T. Udem, R. Holzwarth, T.W. Hänsch, F. Krausz: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 740 (2000)
- F.W. Helbing, G. Steinmeyer, U. Keller, R.S. Windeler, J. Stenger, H.R. Telle: *Opt. Lett.* **27**, 194 (2002)
- S.A. Diddams, D.J. Jones, J. Ye, S.T. Cundiff, J.L. Hall, J.K. Ranka, R.S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hänsch: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5102 (2000)
- M. Niering, R. Holzwarth, J. Reichert, P. Pokasov, T. Udem, M. Weitz, T.W. Hänsch, P. Lemonde, G. Santarelli, M. Abgrall, P. Laurent, C. Salomon, A. Clairon: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5496 (2000)
- J. Stenger, C. Tamm, N. Haverkamp, S. Weyers, H.R. Telle: *Opt. Lett.* **26**, 1589 (2001)
- A. Baltuška, T. Fuij, T. Kobayashi: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133901 (2002)
- P. Dietrich, F. Krausz, P.B. Corkum: *Opt. Lett.* **25**, 16 (2000)
- M. Kakehata, Y. Kobayashi, H. Takada, K. Torizuka: *Opt. Lett.* **27**, 1247 (2001)
- M. Mehendale, S.A. Mitchell, J.-P. Likforman, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum: *Opt. Lett.* **25**, 1672 (2000)
- A. Baltuška, T. Fuji, T. Kobayashi: *Opt. Lett.* **27**, 1241 (2002)
- M. Kakehata, H. Takada, Y. Kobayashi, K. Torizuka, Y. Fujihira, T. Homma, H. Takahashi: *Opt. Lett.* **26**, 1436 (2001)
- T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997)
- E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth: *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000)
- J. Piel, M. Beutter, E. Riedle: *Opt. Lett.* **25**, 180 (1999)
- P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, E. Riedle: *Opt. Lett.* **28**, 185 (2003)
- P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle: *Appl. Phys. B* **74**, S219 (2002)
- M. Takeda, H. Ina, S. Kobayashi: *J. Opt. Soc. Am.* **72**, 156 (1982)

Anhang 11

"Phase-locked ultrashort pulse trains at separate and independently tunable wavelengths"

P. Baum, E. Riedle, M. Greve, H. R. Telle

Opt. Lett., accepted

Phase-locked ultrashort pulse trains at separate and independently tunable wavelengths

Peter Baum and Eberhard Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Marco Greve and Harald R. Telle

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany

Received March 18, 2005

The generation and characterization of femtosecond pulses at three independently tunable visible wavelengths is reported. Selected spectral portions of a common continuum generated in sapphire are amplified in noncollinear optical parametric amplifiers. The phase relation of the pulse trains is analyzed with a nonlinear interferometer based on coherent anti-Stokes Raman scattering and is found to be locked to better than 250 mrad rms. Small spectral shifts of the pulses lead to interference behavior that is consistent with 1 kHz frequency combs. © 2005 Optical Society of America
OCIS codes: 030.1670, 190.4970, 260.3160.

Ultrashort pulses with controlled phase are promising tools for the study of phenomena that depend not only on the intensity but directly on the electric field and its phase. Many spectroscopic experiments require pulses at multiple wavelengths, and therefore independently tunable phase-locked pulses are essential for phase-sensitive investigations. Tunable pulses can be readily produced by optical parametric generation,¹ but multiple units are most likely incoherent due to amplification of statistical vacuum fluctuations. In contrast, noncollinear optical parametric amplifiers (NOPAs) seeded by a continuum² show a strong coherence between units tuned to the same center wavelength.³ The generation of phase-locked pulse trains that are completely separated in wavelength, however, requires a broadband seed light with a locked phase between separate spectral components. Multiple amplifiers seeded by a shared continuum should exhibit the same coherence properties as the continuum since parametric amplification preserves the phase of the seed light.³

Extremely broad continua can be generated in photonic crystal fibers. The coherence properties have been extensively studied⁴ and utilized for frequency metrology. The phase of separate spectral components shows a well-defined response to technical perturbations.⁵ Continua generated in bulk material have smoother spectra and are preferred for parametric amplification. Two or more continua generated in sapphire were shown to have a locked phase,^{6,7} and spectral components separated by one octave can interfere.⁸ However, these experiments have not yet addressed whether spectrally separate parts of a single continuum have a locked phase. This would be a prerequisite to generating phase-locked pulse trains at differing wavelengths.

We present a direct investigation of the phase relation between separate spectral parts of a continuum generated in bulk sapphire with a nonlinear interferometer based on coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS). We generate three independently tunable trains of ultrashort pulses with μJ energy and a

highly locked phase relation and measure their residual phase fluctuations.

A 1 kHz regenerative amplifier (CPA2001, Clark MXR, Inc.) delivers 150 fs pulses at 775 nm with 1% fluctuation [Fig. 1(a)]. About 300 μJ is frequency doubled to generate 85 μJ of blue pulses at 387 nm. About 1 μJ is focused into a 3 mm sapphire plate to generate a continuum. The structured spectral part around 775 nm is blocked with a filter and the continuum is weakly focused with an achromatic lens ($f=30$ mm). The continuum is split into three similar beams by extremely broadband dielectric beam splitters (TRANSFLEX, LINOS AG) that have a nearly constant reflectance of 50% throughout the visible. The blue light is split into equal parts that hit the three amplifier crystals [2 mm β -barium borate (BBO)] from below the standard beam height for non-

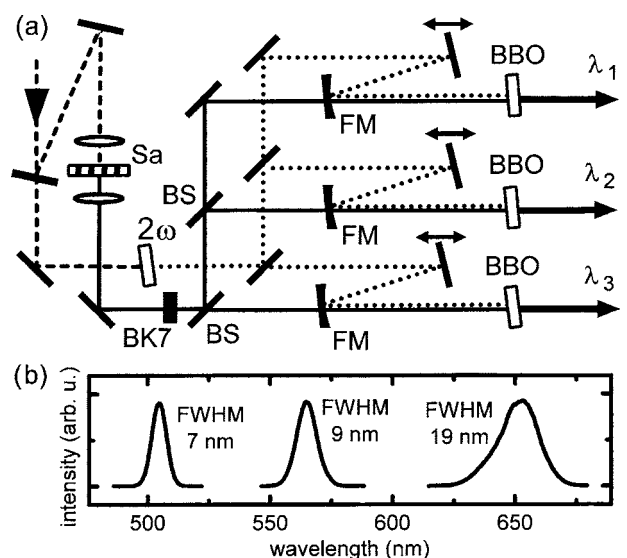


Fig. 1. (a) Three phase-locked NOPAs: dashed, 775 nm pump beam; dotted, 387 nm pump beam; solid, continuum; Sa, sapphire; BK7, glass substrate; BS, broadband beam splitter; FM, focusing mirror below standard beam height. (b) Typical output spectra.

collinear phase matching.² The focal spots of the continuum and the pump beam are located in front of the BBO crystals. Each NOPA delivers 1–2 μJ per pulse and can be tuned independently from 470 to 700 nm by selecting a temporal part of the chirped continuum. Increased output performance is expected with additional adjustable focusing optics for each NOPA. For the presented experiments the spectral width [Fig. 1(b)] is limited by chirping the continuum with a 6.3 mm BK7 glass block.⁹

To describe the phase properties we use the Fourier-limited pump pulses from the chirped-pulse amplifier (CPA) as a reference. We write the complex electric field as

$$E_0(t) \propto \mathcal{E}_0(t) \exp[i(\omega_0 t - \phi_0)], \quad (1)$$

with the frequency ω_0 , the temporal envelope $\mathcal{E}_0(t)$, and the carrier-envelope phase ϕ_0 . In the continuum new spectral components are generated, but ϕ_0 is preserved.⁸ Additional phase contributions by material dispersion and propagation do not vary from shot to shot and can be neglected. In each of the three NOPAs ($n=1,2,3$) a limited spectral part around a center frequency ω_n is amplified and the NOPA pulse picks up a phase ϕ_n that is determined by the continuum phase at that spectral point.³ The electric field of a NOPA n is expressed in relation to the reference pulse $E_0(t)$:

$$\begin{aligned} E_n(t) &\propto \mathcal{E}_n(t) \exp[i(\omega_n t - \phi_n)] \\ &= \mathcal{E}_n(t) \exp\{i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_n t - \Delta\phi_n]\}, \end{aligned} \quad (2)$$

with $\Delta\omega_n = \omega_n - \omega_0$ and $\Delta\phi_n = \phi_n - \phi_0$. The chirp of the NOPA pulses can be neglected since we are interested in the overall phase only. The first phase term in expression (2) is identical to that of the reference pulse, and the second term describes a temporal phase evolution due to the difference $\Delta\omega_n$ in frequency. The last term of expression (2), $\Delta\phi_n$, denotes a possible additional phase between the NOPA and the reference pulse. A train of ultrashort pulses is considered phase locked if $\Delta\phi_n = \text{constant}$ for all pulses in the train.

To test whether the three NOPAs are phase locked in this sense, a nonlinear interferometer is applied. Two of the NOPAs are used as pump and Stokes pulses for CARS to generate anti-Stokes (AS) pulses at a new frequency $\omega_{\text{AS}} = 2\omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{Stokes}}$. All pulses are expressed in relation to the CPA pump pulse at ω_0 as in expression (2). For the vanishing delay between the pulses, and neglecting the temporal envelope that is not substantial for the presented interference experiments, the AS pulse is described by

$$\begin{aligned} E_{\text{AS}} &\propto \chi^{(3)} E_{\text{pump}}^* E_{\text{Stokes}} E_{\text{pump}} \\ &\propto \exp\{2i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{\text{pump}} t - \Delta\phi_{\text{pump}}]\} \\ &\quad \times \exp\{-i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{\text{Stokes}} t - \Delta\phi_{\text{Stokes}}]\} \\ &= \exp\{i[(\omega_0 - \phi_0) + \Delta\omega_{\text{AS}} t - 2\Delta\phi_{\text{pump}} + \Delta\phi_{\text{Stokes}}]\}. \end{aligned} \quad (3)$$

The third NOPA is directly tuned to ω_{AS} as a local oscillator (LO):

$$E_{\text{LO}} \propto \exp\{i[(\omega_0 t - \phi_0) + \Delta\omega_{\text{LO}} t - \Delta\phi_{\text{LO}}]\}. \quad (4)$$

Since $\omega_{\text{LO}} = \omega_{\text{AS}}$ and therefore $\Delta\omega_{\text{LO}} = \Delta\omega_{\text{AS}}$, the pulses can interfere without temporal beating and with a relative phase $\Phi = \Delta\phi_{\text{LO}} - 2\Delta\phi_{\text{pump}} + \Delta\phi_{\text{Stokes}}$. If all NOPA pulses have a locked phase, i.e., $\Delta\phi_{\text{pump}}$, $\Delta\phi_{\text{Stokes}}$, and $\Delta\phi_{\text{LO}}$ are each constant for all laser shots, the phase Φ of the interferogram will be the same for all pulses in the train and a stable interference will be observed.

This prediction is tested with the setup depicted in Fig. 2(a). Two of the NOPAs are tuned to 565 nm (pump) and 649 nm (Stokes) to resonantly excite the symmetric C–D stretching vibration of liquid deuterobenzene (C_6D_6) at 2293 cm^{-1} . The two beams are combined collinearly and focused into a 1 mm sample cell S with an $f=75 \text{ mm}$ lens. A filter F1 blocks residual (not amplified) continuum from the two NOPAs. With proper temporal overlap an AS beam is generated at 500 nm and collimated with an $f=75 \text{ mm}$ lens. The pump and Stokes light is blocked by an interference filter (F2) centered at 500 nm. All NOPA pulses are slightly chirped to achieve a strong and selective CARS signal despite the broad spectra.¹⁰ The third NOPA is directly tuned to 500 nm to serve as the LO. The AS beam is combined with the LO beam and both interfere on a CCD camera that integrates over 30 shots. A small angle is introduced to generate spatial interference fringes.³ The phase of this pattern depends linearly on relative phase Φ .¹¹ The interferogram is stable over time and shows a high contrast of $>80\%$ [Figs. 2(b) and

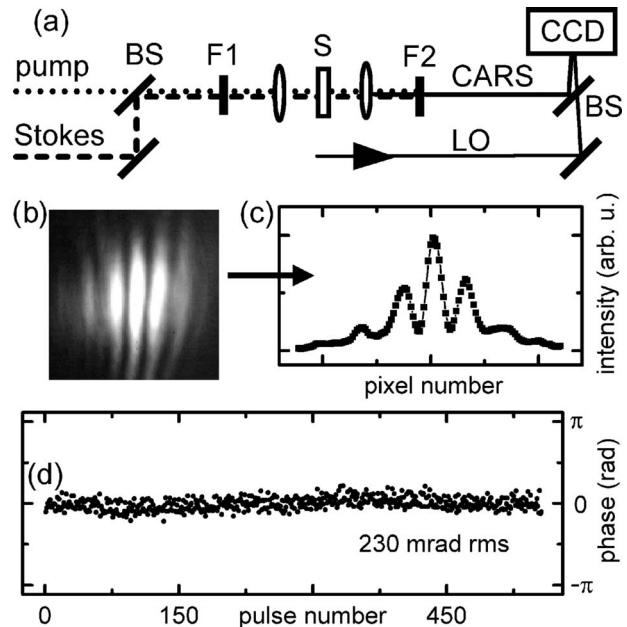


Fig. 2. (a) Nonlinear interferometer for phase detection of multicolor pulses: F1, long-pass filter; S, 1 mm Raman medium; F2, bandpass filter for the AS beam. (b) Interferogram between the AS and the LO beams. (c) Interference pattern to evaluate contrast and phase. (d) Relative phase for 500 shots.

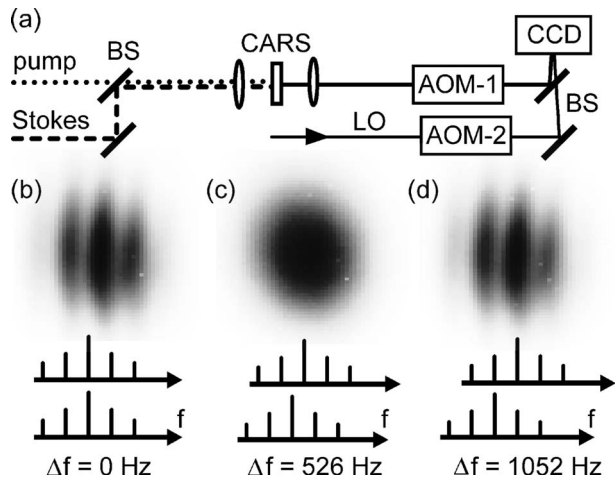


Fig. 3. (a) Frequency shift measurements. (b)–(d) Interference patterns for frequency shifts of zero, a half, and a full repetition rate. Representations of the shifted 1 kHz frequency combs (below).

2(c)]. Similarly stable patterns are observed for different wavelength combinations and also with D_2O as a Raman medium.

To analyze the residual phase fluctuations we use a fast CCD camera (UniLine-2048, Opti-Sens GmbH). An interferogram is measured for every single laser shot and the phase is evaluated by Fourier transformation¹¹ [Fig. 2(d)]. The phase stability of the three NOPAs is better than 250 mrad rms. The residual fluctuations are attributed to mechanical instabilities.

The stable interferogram demonstrates that the three NOPAs have a locked phase relation despite the nonoverlapping spectra. This corresponds to a locked relative phase between different spectral components of the continuum. Our setup and possible spectroscopic experiments with the three NOPAs are insensitive to fluctuations of the carrier-envelope (CE) phase of the pump laser, since all NOPAs exhibit the same CE phase fluctuations. Note that the vibrational grating in the Raman medium, however, has the same absolute phase from shot to shot since it is generated by difference-frequency mixing. A stable interferogram is still observed when the second inelastically scattered pump pulse of the CARS process and the LO are both delayed by as much as 1 ps. The phases of the first pump pulse and the Stokes pulse are stored in the molecular polarization of the sample. During the vibrational decoherence time (~ 1.4 ps) the encoded phase can be retrieved by the second pump pulse.

In a second experiment we address the coherence in pulse trains by introducing a small frequency shift. An AS beam is generated from two of the NOPAs and interferes with the third NOPA (LO) on an integrating CCD camera as described above [Fig. 3(a)]. The AS and the LO beams pass acousto-optic modulators (AOMs) to generate adjustable frequency

shifts of the whole spectrum. AOM-1 (frequency f_1) and AOM-2 (frequency f_2) are locked to a quartz oscillator and operate around a center frequency of 80 MHz. The repetition rate of the NOPAs is $f_{\text{rep}} = 1052$ Hz. When both AOMs are tuned to the same frequency ($\Delta f = f_1 - f_2 = 0$ Hz) a stable interference pattern is observed [Fig. 3(b)]. When Δf is tuned to half the repetition rate, i.e., $\Delta f = f_{\text{rep}}/2 = 526$ Hz, no interference pattern is observed [Fig. 3(c)]. With $\Delta f = f_{\text{rep}} = 1052$ Hz the interference pattern is observed again and is stable [Fig. 3(d)]. If the AOMs are tuned to an arbitrary frequency shift of Δf , the spatial interference pattern moves with a frequency of $\Delta f \bmod f_{\text{rep}}$.

These observations are consistent with a description of the NOPA spectra as frequency combs with lines separated by 1052 Hz. A stable interferogram is observed only if the frequency shift corresponds to a full line spacing. A continuous NOPA spectrum would produce a stable interferogram regardless of the minimal frequency shifts introduced by the AOMs.

In conclusion, we demonstrate that a continuum generated in sapphire has a locked phase relation between nonoverlapping spectral components. We generate multiple pulse trains at distinct and arbitrarily chosen wavelengths throughout the visible that have a locked phase relation. The relative phase of two pulses can be stored in the phase of molecular vibrations and is successfully extracted after as long as a picosecond. Low-repetition-rate regenerative amplifiers show interference effects that are well described by an optical frequency comb spectrum with a kHz line spacing. The availability of phase-locked multi-color pulses will be of enormous use for phase-sensitive spectroscopy and for coherent control. The three phase-locked NOPAs have already been successfully used for a novel gated heterodyne detection scheme in CARS microscopy.

P. Baum's e-mail address is peter.baum@physik.uni-muenchen.de.

References

1. G. Cerullo and S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003).
2. T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
3. P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* **28**, 185 (2003).
4. J. Stenger and H. R. Telle, *Proc. SPIE* **4269**, 72 (2001).
5. N. Haverkamp and H. R. Telle, *Opt. Express* **12**, 582 (2004).
6. M. Bellini and T. W. Hänsch, *Opt. Lett.* **25**, 1049 (2000).
7. C. Corsi, A. Tortora, and M. Bellini, *Appl. Phys. B* **77**, 285 (2003).
8. A. Baltuška, T. Fuij, and T. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133901 (2002).
9. P. Baum and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **79**, 1027 (2004).
10. T. Hellerer, A. M. K. Enejder, and A. Zumbusch, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 25 (2004).
11. P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **77**, 129 (2003).

Anhang 12

**""Heterodyne-gated coherent anti-Stokes Raman scattering:
a novel method for background suppression"**

M. Greve, B. Bodermann, H. R. Telle, P. Baum, E. Riedle

Appl. Phys. B, in preparation

M. GREVE^{1,✉}
B. BODERMANN¹
H.R. TELLE¹
P. BAUM²
E. RIEDLE²

High-contrast chemical imaging with gated heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy

¹ Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany

² Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

Received: 14 July 2005
© Springer-Verlag 2005

ABSTRACT A novel method is presented which substantially improves the signal-to-background ratio for coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy. It exploits the fixed phase relation between pump, Stokes and CARS fields together with the strong phase coherence in supercontinua generated by femtosecond lasers. Three phase-locked optical parametric amplifiers are used for the realisation of heterodyne signal detection. Proper pulse timing yields a gating mechanism which nearly completely suppresses solvent background signals.

PACS 42.65.Dr; 42.65.Hw; 42.65.Yj

1 Introduction

Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy is a powerful method for molecule-specific imaging of biological or technical samples which uses molecular vibrations as contrast mechanism [1, 2]. A pump beam and a Stokes beam with centre frequencies of ν_p and ν_s are focused into the sample, where the CARS field at a frequency of $\nu_{\text{CARS}} = 2\nu_p - \nu_s$ is generated as a consequence of the induced third-order nonlinear polarisation. Tuning of the frequency difference $\nu_p - \nu_s$ to a Raman-active resonance of the molecules of interest results in a resonant enhancement of the CARS signal [3]. CARS microscopy has various applications, e.g. chemical imaging of exposed photoresist on semiconductor surfaces [4] or examination of unstained live cells with high spatial resolution [5].

Despite all its advantages, CARS microscopy has one major drawback which impeded the efforts to increase the detection sensitivity. Because of nonresonant electronic contributions to

the third-order susceptibility the CARS signal is a priori not background free [6]. In addition, for aqueous solutions strong resonant background signals may be present due to the broad Raman band of water. Therefore, weak CARS signals are often overwhelmed by these background signals. Phase-matching-based background-suppression techniques like BOXCARS [7], well known from CARS spectroscopy with weakly focused beams, are not applicable in CARS microscopy because of tight focusing leading to a large angular distributions of the wave vectors.

Recently, several techniques have been demonstrated for an enhancement of the signal-to-background ratio in CARS microscopy. Near-infrared instead of visible excitation pulses are used in order to avoid two-photon electronic resonances [5]. To improve the signal-to-background ratio, one can adapt the spectral widths of the laser pulses to the spectral line width of the Raman resonance under investigation [6] and exploit the different polarisation states of the nonresonant and resonant CARS fields [8]. Further ad-

vancement has been achieved employing an epidetection scheme for scatterers smaller than the wavelength [6, 9] and by time-resolved CARS (T-CARS) microscopy [10].

Nonlinear interferometry is another approach to suppress the nonresonant background [11–14], i.e. to extract the resonant field component of the CARS signal by means of a phase-sensitive measurement. It exploits the imaginary part of the nonlinear susceptibility $\text{Im}(\chi^{(3)})$ of the CARS signal. Additionally, more complicated methods, e.g. based on pulse shaping, have been proposed [15].

In this paper we demonstrate a novel detection scheme for CARS microscopy, referred to as ‘gated heterodyne CARS’ (GH-CARS), which is capable of providing a significantly higher vibrational contrast than conventional CARS microscopy. It exploits a specific property of the CARS signal: CARS is a coherent four-wave-mixing process and therefore provides a fixed phase relationship between Stokes, pump and CARS fields. Consequently, heterodyne detection of the CARS signal becomes practicable as soon as an additional local oscillator (LO) pulse with a fixed phase relationship to the pump and Stokes fields is available. Such a detection scheme allows very-narrow-band filtering and offers heterodyne gain. Furthermore, shot-noise-limited detection can be achieved even in the presence of strong incoherent background signals, e.g. during combustion processes. Heterodyne detection of CARS signals has already been demonstrated in the case of molecular-specific optical coherence tomography (OCT) [16].

✉ Fax: +49-531-592-694534, E-mail: marco.greve@ptb.de

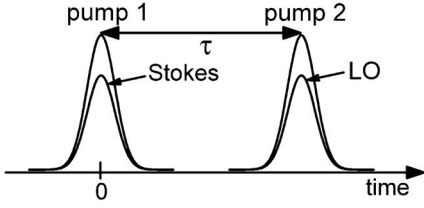


FIGURE 1 Pulse timing used for gated heterodyne CARS (schematic)

Our approach combines heterodyne CARS with proper pulse timing in order to suppress coherent background signals. A pump pulse and a Stokes pulse are overlapped in time (Fig. 1, $t = 0$) in order to generate a coherent Raman excitation. Inelastic scattering of the pump signal yields the CARS signal. This scattering signal can originate from the exciting pump pulse or a second delayed one (pump 2 in Fig. 1, delay τ), as long as the macroscopic polarization has not dephased, i.e. $T_2 \geq \tau > 0$, where T_2 denotes the corresponding dephasing time. Within the dephasing time, a temporal overlap of LO and pump 2 pulses will yield a considerable heterodyne signal. On the other hand, for materials with a $T_2 \ll \tau$ a vanishing heterodyne signal is expected at the temporal position of pump 2. Thus, different dephasing times of sample and solvent can be exploited in order to improve the signal-to-background ratio.

To realise GH-CARS, tunable phase-coherent light pulses are needed which cover twice the vibrational Raman shift $\nu_p - \nu_s$ of the molecules under investigation (up to 120 THz). Supercontinuum generation in sapphire plates [17] or microstructure fibres [18] has been demonstrated to provide phase coherence throughout the broad spectrum. Owing to the cubic power dependence of four-wave-mixing processes, amplified pulses with high peak power are advantageous if the amplification preserves the favourable phase properties. Recently, it has been shown that pulses from two noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers (NOPAs) [19] seeded by separately generated supercontinua have indeed a well-defined relative phase [20].

2 Experimental setup

For an experimental demonstration of GH-CARS microscopy we use three NOPAs seeded by a com-

mon white-light continuum generated in a 3-mm-thick sapphire plate. A regenerative Ti:sapphire amplifier system (CPA 2001, Clark MXR; 150-fs pulses at 775 nm, 1-kHz repetition rate, used pulse energy of $\sim 300 \mu\text{J}$) serves as pump source. A detailed description of the triple NOPA setup which is capable of generating phase-coherent tunable femtosecond pulses is given elsewhere [21]. The wavelengths of the three output beams can be independently chosen throughout the visible. Pulse energies of about $1 \mu\text{J}$ are achieved.

The pump and the Stokes beams, which are generated by two of the NOPAs, are collinearly superimposed and focused into the sample to generate the CARS signal (Fig. 2). In a first proof-of-principle experiment a 75-mm lens is used and liquid samples contained in a 1-mm fused-silica cell are excited. The temporal overlap of pump and Stokes pulses is adjusted by a variable delay line. A Michelson interferometer arrangement in the pump beam allows the generation of the second temporally delayed pump pulse with adjustable delay τ . The power ratio of the two pump pulses is about 1 : 1. After collimation, the CARS signal is separated from the pump and Stokes beams by an appropriate band-pass filter.

The third output signal of the triple NOPA is tuned to the centre frequency of the CARS signal and used as LO. The LO and CARS pulses are combined via a beam splitter. If the LO pulse overlaps in time with one of the CARS pulses, the two can interfere constructively or destructively depending on their phase difference $\Delta\varphi$. Denoting the CARS field

as E_{CARS} and the LO field as E_{LO} , the sinusoidal interference signal I is given by

$$I = |E_{\text{CARS}}|^2 + |E_{\text{LO}}|^2 + 2|E_{\text{CARS}}E_{\text{LO}}|\cos\Delta\varphi. \quad (1)$$

I is observed by a Si photodiode for every individual laser shot. To extract the desired heterodyne signal amplitude $A = 2|E_{\text{CARS}}E_{\text{LO}}|$, we use a four-step phase-shifting interferometry algorithm [22]. The value of A is inferred from quadruplets of intensities (I_1, \dots, I_4), i.e. from four consecutive laser shots corresponding to phase shifts of $\Delta\varphi = 0, \pi/2, \pi$ and $3\pi/2$. A is evaluated according to the relation

$$A = \frac{1}{2}\sqrt{(I_1 - I_3)^2 + (I_2 - I_4)^2}. \quad (2)$$

Phase shifting is accomplished by the mirror M that is mounted on a piezo transducer (Fig. 2). Its driving voltage is generated by a D/A converter and a two-bit counter driven by the repetition rate of the CPA. Typically, we average over 25 quadruplets. The applied phase-shifting interferometry algorithm is capable of measuring the interference amplitude which represents the desired information, i.e. the CARS field's amplitude.

For chemical imaging the setup is converted to a GH-CARS scanning microscope by replacing the focusing and collimating lens by microscope objectives (Leica Fluotar, $\times 40$, $\text{NA} = 0.75$) and mounting the sample on a closed-loop piezo-driven x - y scanner. The LO and CARS signals are focused into a single-mode fibre feeding a photomultiplier in order to ensure the

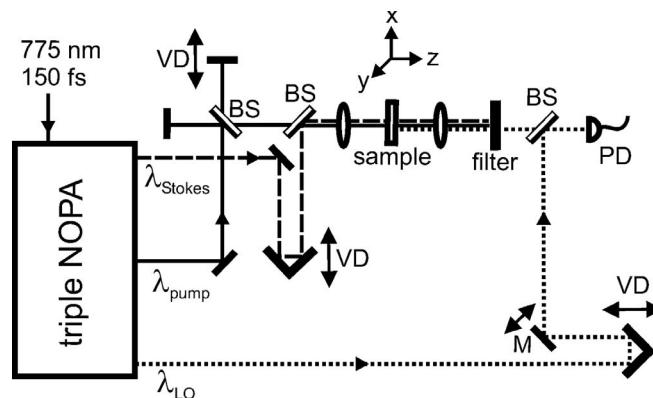


FIGURE 2 Experimental setup: VD, variable delay line; PD, photodiode; BS, beam splitter; M, piezo-driven mirror

spatial overlap of both fields. CARS images are taken by raster scanning the sample relative to the fixed laser beams.

3 Experimental results

To demonstrate our novel detection scheme we excite the symmetric C–D stretching vibration of deuterated benzene (C_6D_6) at 2293 cm^{-1} . The spontaneous Raman spectrum of C_6D_6 is shown in Fig. 3a, together with the spectrum of heavy water (D_2O) as possible solvent contributing a strong background signal in the case of conventional CARS microscopy. Both spectra were recorded with a standard Raman spectrometer (Jobin Yvon T64000) and an argon-ion laser (514.5 nm) as excitation source. The Raman shift of 2293 cm^{-1} is taken into account by tuning the NOPAs to 565 nm centre wavelength (pump) and 649 nm (Stokes) (Fig. 3b). Pulse energies on the order of 100 nJ are used. The third NOPA serving as LO is tuned to the resulting CARS wavelength of 500 nm .

Figure 4 shows the heterodyne signals of C_6D_6 and D_2O versus the delay of the LO pulse relative to the first pump pulse. The delay τ between the two pump pulses is set to 330 fs . A strong heterodyne signal is found for both materials if the pump 1, Stokes and LO pulses overlap temporally. With increasing LO delay the signal for C_6D_6 first decreases but then rises again to reach a second maximum at the temporal position of pump 2 ($\sim 330\text{ fs}$). This clearly indicates a considerable remaining collective excitation due to the sufficiently long dephasing time of C_6D_6 . The measured Raman line width of $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ corresponds to $T_2 > 1.3\text{ ps}$.

For D_2O a heterodyne signal is also found for short LO delays but not at the temporal position of pump 2. The D_2O excitation decays much faster, in agreement with its wide, inhomogeneously broadened Raman band (see Fig. 3a). Thus, the corresponding curve in Fig. 4 shows no second maximum. The different dephasing times of C_6D_6 and D_2O render a high-contrast discrimination between the two samples despite their overlapping Raman bands. A properly delayed LO pulse is used for gating of the CARS signal originating from pump 2. Normalising the maximum

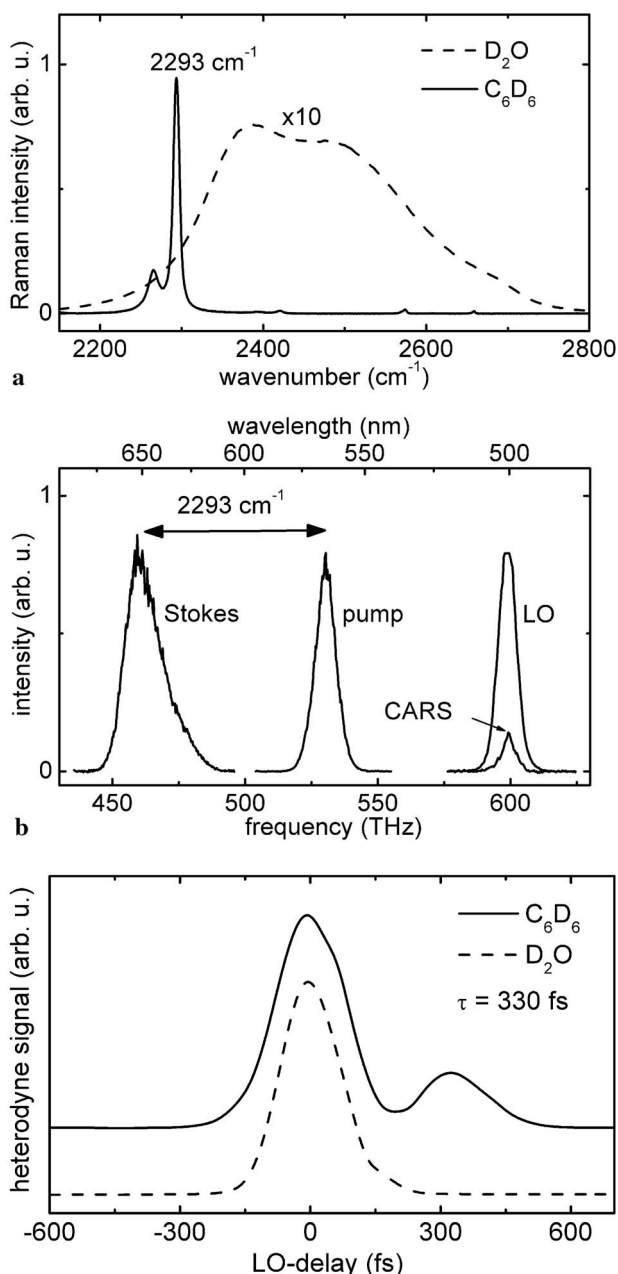


FIGURE 3 (a) Spontaneous Raman spectra of heavy water (D_2O) and deuterated benzene (C_6D_6). (b) NOPA spectra used for heterodyne CARS. The depicted CARS spectrum originates from the excitation of C_6D_6

FIGURE 4 Heterodyne signal as a function of the delay of the LO pulse with respect to the first pump pulse (averaged data)

amplitudes of the heterodyne signals from C_6D_6 and D_2O at 0-fs LO delay yields a ratio of > 100 for a LO delay of 330 fs . Thus, samples with water or heavy water as solvent can be examined with a significantly increased signal-to-background ratio using our novel gating mechanism. It is also applicable for the suppression of true nonresonant background signals due to the associated rapid dephasing.

Next, we apply the GH-CARS concept to demonstrate high-contrast vibrational imaging of $10\text{-}\mu\text{m}$ polystyrene beads which are placed between two glass cover slips and embedded

in water. In order to excite the aromatic CH vibration of the polystyrene at 3052 cm^{-1} [23], the NOPAs are tuned to the centre wavelengths 722 nm (Stokes) and 591 nm (pump). The CARS signal is emitted at 500 nm , which is the wavelength chosen for the LO signal. Here the tight focusing dramatically increases the fluence and requires the reduction of the pulse energies to just a few nJ in order to avoid effects due to two-photon absorption. The delay of the second pump pulse is set to $\tau = 530\text{ fs}$.

Figure 5 shows two GH-CARS x - y images taken for different delays of the LO pulse. Figure 5a corresponds

to a temporal overlap of Stokes, pump 1 and LO pulses. A large background signal from the water molecules is found from the intensity profile across the beads. Contrary to that, the intensity profile shows a high signal-to-background ratio if the LO pulse overlaps in time with the second pump pulse (Fig. 5b). This demonstrates that GH-CARS microscopy allows chemical imaging with high contrast.

At the edge of the beads the signal is clearly reduced. This phenomenon has been observed elsewhere [9, 24] and has been explained by destructive interference between the CARS signals of sample and solvent. From bright-field images (not shown) we know that the real size of the beads corresponds to the outer margin of the dark annuli in Fig. 5a. If destructive interference were the reason for the signal reduction, the dark rings should be centred at the water-polystyrene interface. Additionally, in the case of delayed GH-CARS (Fig. 5b), where the CARS signal from the solvent is absent, the GH-CARS image should show the real dimension of the beads. This is in contradiction to our observations. We explain the signal reduction by reflection and scattering losses.

4 Discussion and conclusion

The new method of GH-CARS has to be compared to the related schemes for background suppression demonstrated recently. Nonlinear interferometry [11–14] requires a reference signal with well-known and stable optical phase. For this purpose, the sample

under test has to be replaced in a first step by a (nonresonant) reference sample. Then, the information about the corresponding phase angle must be preserved by a sub-wavelength stability of the path-length difference of the interferometer. Such interferometric stability is hard to realise in applications like CARS microscopy, since the path length may vary during a scan of the sample and long integration times lead to long scanning times resulting in possible path-length drifts. Contrary to that, gating methods like GH-CARS are not susceptible to long-term phase drifts. The GH-CARS technique presented here relies on the interference contrast between the generated CARS signal and a reference (LO) signal. A fixed short-term phase relationship between both fields is also required for GH-CARS in order to deduce the interference amplitude, but only for the measurement time of one pixel instead of the scanning time of a complete image. At present we have used four laser shots to determine the interference amplitude. This could be carried out with a single shot [25] measuring all four phase positions simultaneously. Such a single-shot data-acquisition scheme would also greatly reduce the influence of intensity noise of the local oscillator.

Both GH-CARS and T-CARS [10] utilise the differing vibrational dephasing times of the sample and the solvent for background suppression. T-CARS also uses a second delayed pump pulse for probing, but with a different centre wavelength. Hence, the two generated CARS pulses can be separated by spec-

tral filtering. Overall, the extra colours of the second pump and CARS pulses lead to five different wavelengths, which requires more sophisticated spectral filtering in order to avoid background signals from the excitation fields. The combination of GH-CARS with the extra pump wavelength of T-CARS might further improve the signal-to-background ratio. To this end, our multiple NOPA concept would be particularly suitable since the triple NOPA could be easily expanded by an additional output beam.

In conclusion, we presented the novel scheme of GH-CARS microscopy and have shown that it is well suitable for high-contrast chemical imaging. We have realised the heterodyne-gated detection of CARS signals for the first time to our knowledge. It was demonstrated that appropriately delayed probing and heterodyne detection significantly reduces solvent background signals. Vibrational imaging is carried out with a clearly improved contrast.

ACKNOWLEDGEMENTS The authors thank Dr. Rainer Stosch for providing the spontaneous Raman spectra of Fig. 3a.

REFERENCES

- 1 M.D. Duncan, J. Reintjes, T.J. Manuccia, *Opt. Lett.* **7**, 350 (1982)
- 2 A. Volkmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R59 (2005)
- 3 W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 3rd edn. (Springer, Berlin, 2002)
- 4 E.O. Potma, X.S. Xie, L. Muntean, J. Preusser, D. Jones, J. Ye, S.R. Leone, W.D. Hinsberg, W. Schade, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1296 (2004)
- 5 A. Zumbusch, G.R. Holtom, X.S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4142 (1999)
- 6 J.-X. Cheng, A. Volkmer, L.D. Book, X.S. Xie, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1277 (2001)
- 7 A.C. Eckbreth, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 421 (1978)
- 8 J.-X. Cheng, L.D. Book, X.S. Xie, *Opt. Lett.* **26**, 1341 (2001)
- 9 A. Volkmer, J.-X. Cheng, X.S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 023901-1 (2001)
- 10 A. Volkmer, L.D. Book, X.S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1505 (2002)
- 11 C.L. Evans, E.O. Potma, X.S. Xie, *Opt. Lett.* **29**, 2923 (2004)
- 12 C. Vinegoni, J.S. Bredfeldt, D.L. Marks, S.A. Boppart, *Opt. Express* **12**, 331 (2004)
- 13 G. Marowsky, G. Lüpke, *Appl. Phys. B* **51**, 49 (1990)
- 14 Y. Yacoby, R. Fitzgibbon, B. Lax, *J. Appl. Phys.* **51**, 3072 (1980)
- 15 D.L. Marks, S.A. Boppart, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 123905-1 (2004)

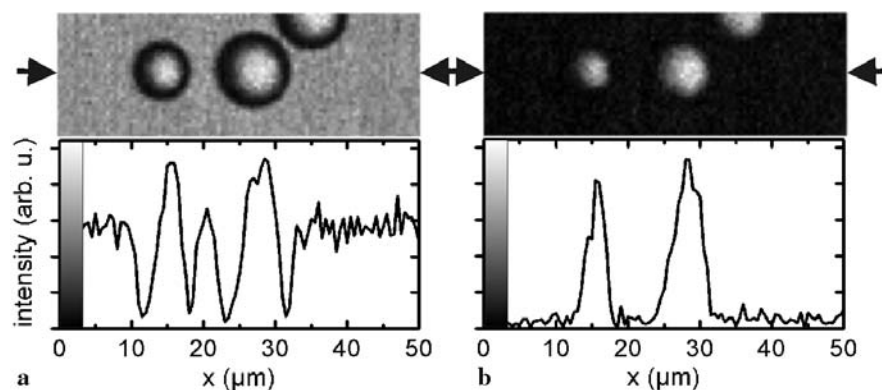


FIGURE 5 GH-CARS x - y images of 10- μm polystyrene beads embedded in water. The LO pulse is overlapped in time either with the Stokes and the first pump pulse (a) or with the second pump pulse (b). Each image consists of 100×35 (pixel)². The intensity profiles across the lines indicated by the arrows are shown below the images

- 16 J.S. Bredfeldt, C. Vinegoni, D.L. Marks, S.A. Boppart, *Opt. Lett.* **30**, 495 (2005)
- 17 M.K. Reed, M.K. Steiner-Shepard, M.S. Armas, D.K. Negus, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2229 (1995)
- 18 J. Stenger, H.R. Telle, *Proc. SPIE* **4269**, 72 (2001)
- 19 T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997)
- 20 P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* **28**, 185 (2003)
- 21 P. Baum, E. Riedle, M. Greve, H.R. Telle, *Opt. Lett.* **30**, 2028 (2005)
- 22 D. Malacara, *Optical Shop Testing*, 2nd edn. (Wiley Ser. Pure Appl. Opt.) (Wiley, New York, 1992)
- 23 B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, 2nd edn. (VCH, Weinheim, 1989)
- 24 J.-X. Cheng, A. Volkmer, X.S. Xie, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1363 (2002)
- 25 C. Dorrer, D.C. Kilper, H.R. Stuart, G. Raybon, M.G. Raymer, *IEEE Photon. Tech. Lett.* **15**, 1746 (2003)

