

Ultraschnelle Nanooptik

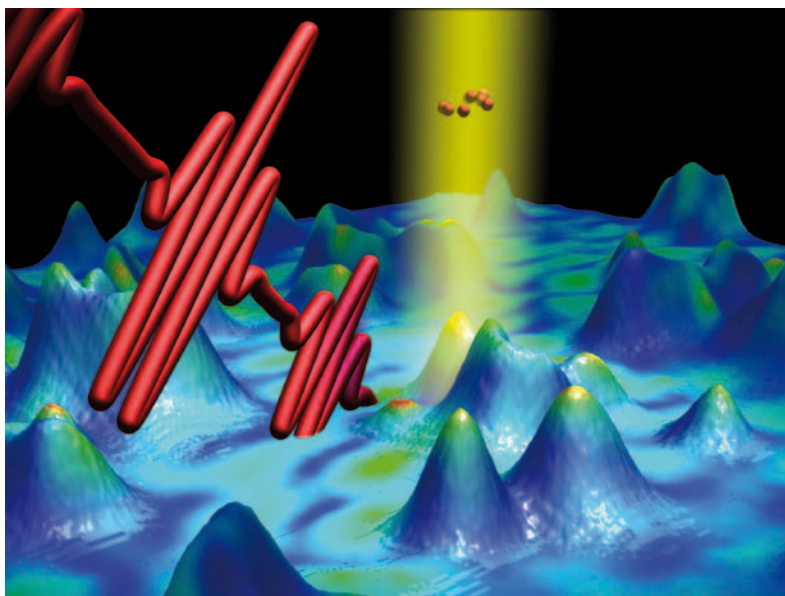
Laserspektroskopie am Limit von Raum und Zeit

Tobias Brixner, Martin Aeschlimann und Walter Pfeiffer

Immer kleiner, immer schneller – dieses Credo gilt nicht nur in der Technik, sondern auch in der Grundlagenforschung. Doch welche Prozesse spielen sich eigentlich ab, wenn Licht mit Materie auf kleinen Längenskalen wechselwirkt? Um die Art und Dauer raum-zeitlicher Korrelationen bestimmen zu können oder ultraschnelle Vorgänge in nanostrukturierten und heterogenen Materialien zu verfolgen, sind neue spektroskopische Techniken notwendig, die optimale Zeit- und Ortsauflösung kombinieren.

Wenn sich dynamische Prozesse auf kleinstem Raum und extrem kurzen Zeitskalen abspielen, wird es für die Forschung oft erst richtig spannend. Zum Beispiel beim effizienten Energietransport sowohl in der Photosynthese als auch in der organischen Elektronik. Hier möchte man etwa wissen, über welche Zeit- und Längenskalen dieser Transport kohärent oder inkohärent verläuft. Sind delokalisierte oder lokalisierte Anregungen beteiligt? Welche Charakteristika zeigen hybride Systeme, die plasmonische Nanostrukturen und organische Materialien verknüpfen? Schließlich lockt die Aussicht, sogar biologische Systeme zu untersuchen, indem etwa ein natürlicher Lichtsammelkomplex an einer Stelle angeregt und an einer anderen Stelle abgefragt wird. Doch herkömmliche Methoden kommen bei solchen Fragen an ihre Grenzen oder versagen ganz, wenn es darum geht, bestmögliche zeitliche Auflösung („ultraschnell“ = von Femtosekunden, 10^{-15} s, bis Attosekunden, 10^{-18} s) und räumliche Auflösung („Nanooptik“ = wenige Nanometer) zu bieten. Das ist das Ziel der „ultraschnellen Nanooptik“, nicht zuletzt weil diese Zeit- und Längenskalen interessant für nanostrukturierte Materialsysteme sind. Dort spielen sich besonders relevante ultraschnelle dynamische Prozesse ab, was vielfältige Anwendungen verspricht, wie nanophotonische Bauelemente oder nanostrukturierte Solarzellen.

Für spektroskopische Techniken gelten fundamentalen Auflösungsgrenzen (Infokasten „Zeitliche und räumliche Auflösung“). Laserpulse lassen sich zeitlich nicht kürzer machen als durch das „Bandbreitelimit“ vorgegeben ist: Je breiter das Spektrum, desto kürzer der Puls. Ganz analog lässt sich der Brennpunkt von Laserstrahlen nicht enger bündeln als das „Beugungslimit“. Trotz dieser Grenze hat sich in den letzten



Eine Sequenz von ultrakurzen Laserpulsen fällt auf eine heterogene Oberfläche und führt zur Emission von Elektronen, die sich mittels kohärenter mehr-

dimensionaler Spektroskopie und mit einer räumlichen Auflösung von unter 30 Nanometern analysieren lassen.

Jahren die „Super-Resolution“-Mikroskopie etabliert. Dabei ist es möglich, die Position der einzelnen Emittenten einer Probe mit einer Genauigkeit weit unterhalb des Beugungslimits zu bestimmen [1]. Dies kommt erfolgreich in der optischen Bildgebung zum Einsatz, insbesondere von biologischen Systemen.

Alternativ lässt sich das Beugungslimit durch optische Nahfelder in der Umgebung von Nanostrukturen umgehen und so eine räumliche Auflösung im Bereich der Strukturgröße erzielen (Infokasten „Fernfeld- und Nahfeldoptik“). Nicht nur Licht, sondern

KOMPAKT

- Die ultraschnelle Nanooptik zielt darauf ab, nanostrukturierte Materialien mit gleichzeitig höchster zeitlicher und räumlicher Auflösung zu spektroskopieren.
- Optische Nahfelder lassen sich mittels geformter Laserpulse flexibel in Raum und Zeit kontrollieren und für neue spektroskopische Methoden einsetzen.
- Die zweidimensionale (2D) Spektroskopie liefert die dynamische Information über ein quantenmechanisches System bis zur dritten Ordnung der Störungstheorie, in der Variante der 2D-Nanoskopie zusätzlich mit einer räumlichen Auflösung auf der Nanometerskala.

Prof. Dr. Tobias Brixner, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg
 Prof. Dr. Martin Aeschlimann, Fachbereich Physik, TU Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Str. 46, 67663 Kaiserslautern
 Prof. Dr. Walter Pfeiffer, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld

auch die Detektion von Elektronen kann direkt räumlich höchstauflöste Informationen liefern. Für Elektronen gilt zwar ebenfalls eine Beugungsbegrenzung, sie liegt aber selbst für eine Elektronenenergie von einem Elektronenvolt bei lediglich einem Nanometer. Dies nutzt man in der konventionellen Elektronenmikroskopie, wo Elektronen zur „Beleuchtung“ der Probe sowie als Detektionsmedium dienen. Verknüpfen wir Elektronenmikroskopie und Beleuchtung durch Licht, so können wir mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) räumlich auf der Nanometerskala abbilden und gleichzeitig optisch-spektroskopische Informationen erhalten [2]. Die Auflösung ist in der Regel durch Abbildungsfehler der Elektronenoptik beschränkt, aber bei geeigneter Kompensation sind sieben Nanometer oder weniger erreichbar.

Die Vielfalt der Methoden

Mittlerweile existiert eine Fülle spektroskopischer Methoden, die sich bezüglich zeitlicher und räumlicher Auflösung unterscheiden (Abb. 1). Methoden der ultraschnellen Nanooptik verbinden Femtosekunden-Zeitauflösung mit Ortsauflösung unterhalb des Beugungslimits. Mit Ausnahme der ultraschnellen Nanospektroskopie, die schon vor längerer Zeit realisiert wurde [3 – 5], sind alle Methoden dieses Bereichs in

jüngster Zeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Ultrafast Nanooptics“ (SPP 1391) erstmalig theoretisch oder experimentell demonstriert worden. Im Folgenden möchten wir zunächst die Verfahren und die damit verbundenen Trends und Möglichkeiten kompakt vorstellen, bevor wir uns zwei Methoden im Detail zuwenden:

■ Bei der linearen Spektroskopie ermittelt man optische Materialeigenschaften als Funktion der Frequenz, im Fall mikroskopischer Implementierung (Abb. 1a) mit räumlicher Auflösung Δx , die durch das Beugungslimit beschränkt ist. Informationen über verschiedene Orte erhält man durch räumliches Abrastern der Fokusposition (konfokale Mikroskopie) oder vergrößerte Abbildung des Gesichtsfelds auf einen räumlich auflösenden Detektor (Weitfeldgeometrie).

■ Im Gegensatz dazu ist es für die ultraschnelle zeitauflöste Spektroskopie (Abb. 1b) erforderlich, mindestens zwei Zeitpunkte vorzugeben. Der in der Regel stationäre Ausgangszustand wird zunächst mit einem Anregelichtpuls (engl.: „pump“) gestört, woraufhin man die zeitliche Dynamik durch Abrastern eines Abfragepulses (engl.: „probe“) im Abstand T ermitteln kann. Das Bandbreitelimit bestimmt über die Dauer Δt der verwendeten Laserpulse die Zeitauflösung. Ein immenses Methodenspektrum ist in den vergangenen Jahrzehnten entwickelt worden und findet neben physikalischen vielfältige interdisziplinäre Anwendungen.

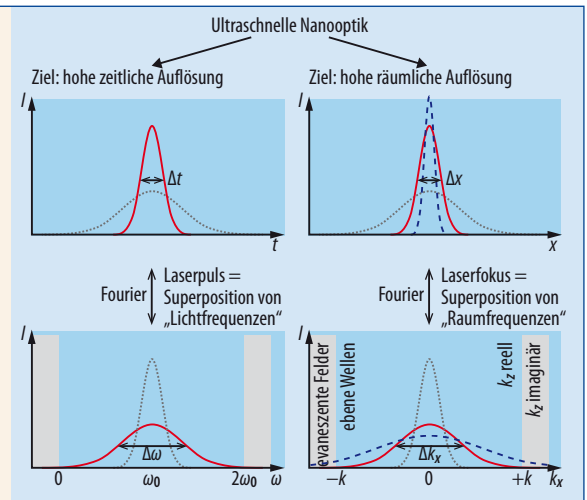
ZEITLICHE UND RÄUMLICHE AUFLÖSUNG

Ein ultrakurzer Laserpuls der Länge Δt entsteht gemäß Fourier-Transformation durch Superposition eines breiten Spektrums $\Delta\omega$ von Lichtfrequenzen (Abb., linke Spalte, rot) [21]. Mit einem schmalen Spektrum lassen sich nur längere Pulse erzeugen (grau punktiert), d. h. das Zeit-Bandbreite-Produkt ist nach unten begrenzt: $\Delta t \Delta\omega \geq 4 \ln 2$. Das Ungleichheitszeichen deutet an, dass die **zeitliche Auflösung** (d. h. Pulsdauer) nur im besten Fall (d. h. bei konstanter spektraler Phase) optimal hoch ist. Im Allgemeinen werden Laserpulse durch Dispersion (aufgrund von Propagation durch Linsen oder Fenster) bei gleichbleibender Bandbreite zeitlich gestreckt. Die kleinste mögliche Pulsdauer bei einer gegebenen Zentralfrequenz $\omega_0 = 2\pi c / \lambda_0$ lässt sich über die Bedingung abschätzen, dass das Laserspektrum nicht wesentlich in den grau hinterlegten Bereich (Abb., links unten) hineinragen soll, d. h. die zugehörigen Frequenzen ω im Intervall $0 < \omega < 2\omega_0$ (und somit ungefähr $\Delta\omega \leq \omega_0$) bleiben:

$$\Delta t \geq \frac{4 \ln 2}{\Delta\omega} \geq \frac{4 \ln 2}{2\pi} \frac{\lambda_0}{c} = 0,441 \frac{\lambda_0}{c}$$

Dies führt zu einer fundamentalen Grenze von 1,2 fs für $\lambda_0 = 800$ nm (Ti:Saphir) und deckt sich mit der intuitiven Erwartung: Die Zeit entspricht gerade ungefähr einer halben Oszillationsperiode bei dieser Wellenlänge, und man kann das Licht naturgemäß nicht schneller „an- und wieder abschalten“ als mit einer halben Schwingung.

Die Betrachtung im Fall der **räumlichen Auflösung** verläuft analog (Abb., rechte Spalte). Wiederum besteht ein Fourier-Limit, diesmal allerdings zwischen der räumlichen transversalen Koordinate x und der assoziierten Komponente k_x des Wellenvektors [13]. Beschränkt man sich auf propagierende Wellen im Fernfeld, so erhält man als Grenze das wohlbekannte Beugungslimit: $\Delta x \geq 0,441 \lambda$, für $\lambda = 800$ nm



Gegenüberstellung der Grenzen zeitlicher Auflösung (links) und räumlicher Auflösung (rechts).

(Ti:Saphir) ergibt sich $\Delta x \geq 350$ nm. Lichtstrahlen lassen sich nicht besser als etwa eine halbe Wellenlänge fokussieren (rot), während ein schmalerer Bereich für k_x zu einem größeren Fokus führt (grau punktiert). Erlaubt man jedoch zusätzlich evaneszente Felder, für die grundsätzlich immer mindestens eine der Wellenvektorkomponenten imaginär wird (Infokasten „Fernfeld- und Nahfeldoptik“), können die möglichen Werte von k_x in die grau markierten Bereiche hineinragen (blau gestrichelt). Dies ermöglicht räumliche Lokalisierung der Felder unterhalb des Beugungslimits in der Nähe von Nanostrukturen, wobei das räumliche Limit nun durch die Strukturgröße bestimmt wird [13].

Für die Entwicklung und Anwendung der ultraschnellen Anrege-Abfrage-Spektroskopie chemischer Reaktionen erhielt Ahmed Zewail 1999 den Nobelpreis für Chemie.

■ Bei der transienten Absorption kann man mit einem Spektrometer Frequenzinformationen im Abfrageschritt erhalten. Zusätzliche Frequenzauflösung für den Anregungsschritt ist mittels kohärenter zweidimensionaler (2D) Spektroskopie (Abb. 1c) möglich [6 – 8]. Hierbei wird das System mit drei Pulsen in Zeitabständen von τ und T angeregt und das emittierte Signalfeld als Funktion einer dritten Zeit t gemessen. Der Kompromiss zwischen optimaler Zeit- und Frequenzauflösung gelingt durch Fourier-Transformation der Zeiten τ und t , so dass daraus ein 2D-Spektrum für jede Wartezeit T entsteht. Durch die Aufspaltung entlang zweier Frequenzachsen (ω_r, ω_t) lassen sich spektroskopische Informationen trennen, die bei der eindimensionalen Spektroskopie überlappen würden. Die außerdiagonalen Beiträge sind besonders aussagekräftig, da sie auf eine Kopplung (für $T = 0$)

beziehungsweise Transport von Population (für $T > 0$) zwischen den beteiligten Zuständen hinweisen. Mit dem ersten elektronischen 2D-Spektrum eines Multichromophorsystems gelang es, den Energietransport in einem biologischen Lichtsammelkomplex in Raum und Zeit nachzuverfolgen [9]. Seither hat die Zahl der Anwendungen weltweit stark zugenommen [8]. Neben natürlichen Systemen werden beispielsweise Exzitonen in Halbleitern, J-Aggregaten (supramolekulare selbstorganisierte Farbstoff-Aggregate) oder Polymeren untersucht. Selbst auf chemisch reaktive Systeme lässt sich die Methode anwenden und kann enthüllen, über welche Reaktionspfade Edukte und Produkte verbunden sind. Zu erwarten ist, dass die Verbreitung der 2D-Spektroskopie weiter zunimmt und in der Zukunft ebenso „Standard“ wird wie die 2D-NMR-Spektroskopie der chemischen Analytik, allerdings mit Femtosekunden-Zeitauflösung.

■ Die 2D-Spektroskopie bestimmt die lichtinduzierte nichtlineare Dynamik eines Systems bis zur dritten Ordnung der Störungstheorie vollständig, d. h. sie

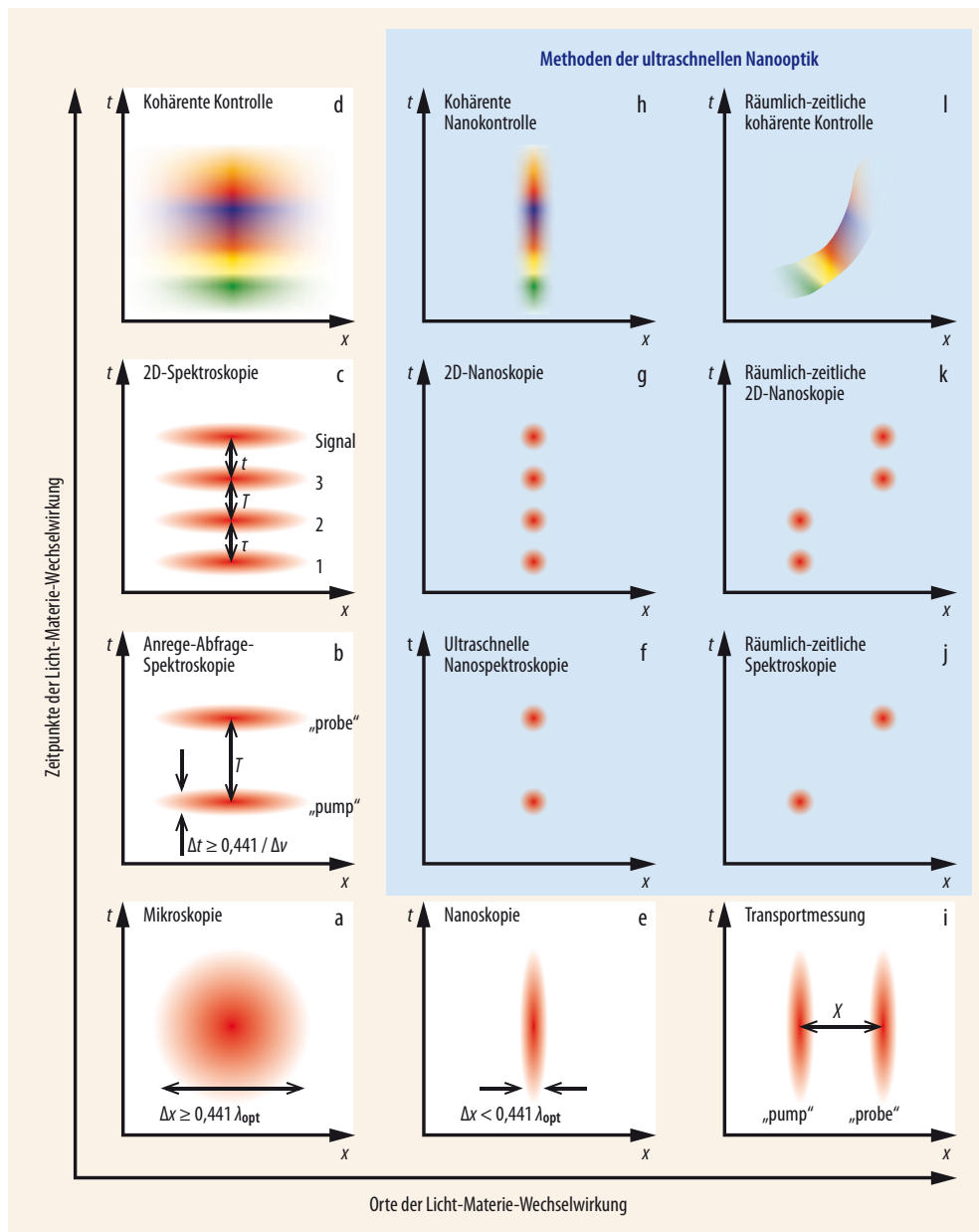


Abb. 1 Die spektroskopischen Methoden lassen sich bezüglich zeitlicher (vertikal) und räumlicher Information (horizontal) in einem Raster anordnen. Die spektroskopischen Wechselwirkungen zu bestimmten Zeiten t an lateralen Koordinaten x sind jeweils farblich markiert. Die linke Spalte beinhaltet beugungsbegrenzte, die mittlere und rechte Spalte nanooptische Verfahren mit einem beziehungsweise zwei separierten Orten. Entsprechend nimmt die Zahl der kontrollierten Wechselwirkungszeiten im Raster von unten nach oben zu. Methoden der ultraschnellen Nanooptik sind blau hinterlegt und verbinden Femtosekunden-Zeitauflösung mit Ortsauflösung unterhalb des Beugungslimits.

erfasst alle Prozesse, die sich durch drei Wechselwirkungen des Systems mit dem Lichtfeld beschreiben lassen. Eine systematische Weiterentwicklung über noch höhere Ordnungen führt schließlich zur kohärenten Kontrolle (Abb. 1d), die komplex zeitlich strukturierte Lichtfelder einsetzt. Mit „geformten“ Laserpulsen kann man beispielsweise chemische Reaktionen kohärent steuern [10], „Designerelektronen“ erzeugen [11] oder viele weitere Anwendungen in komplexer Analytik und Spektroskopie verwirklichen [12].

■ Wenn wir den Schritt von den beugungslimitierten optischen Verfahren zur räumlichen Auflösung auf der Nanometerskala machen (mittlere Spalte in Abb. 1), dann spricht man gelegentlich von „Nanoskopie“ (Abb. 1e), um den Unterschied zur optisch beugungslimitierten „Mikroskopie“ auf der Mikrometerskala zu betonen. Als bildgebende Verfahren eignen sich beispielsweise Rastertunnelmikroskopie (STM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und viele andere mehr. Für optische Anregungen finden die bereits erwähnten Prinzipien Verwendung, also die Nahfeldoptik [13], „Super-Resolution“-Verfahren [1] oder Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) [2].

■ Kombinieren wir nanoskopische Abbildung mit Femtosekunden-Zeitauflösung, so gelangen wir zur ultraschnellen Nanospektroskopie (Abb. 1f). So ließen sich Anrege-Abfrage-Verfahren, welche die Feldlokalisierung einer Nahfeld-Mikroskopie-Spitze („optische Antenne“) ausnutzen, anwenden, um die durch Vielteilcheneffekte hervorgerufene kohärente nichtlineare Kopplung eines einzelnen GaAs-Halbleiter-Quantenpunktes mit Kontinuumszuständen zu spektroskopieren [3, 5]. Als zweite Option bietet die zeitaufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie (TR-PEEM)

Informationen über die Dynamik lokaler optischer Nahfelder und elektronischer Zustände [4]. Die Beleuchtung mit Laserpulsen erfolgt zwar beugungslimitiert, die Abfrage durch den Elektronennachweis aber mit hoher räumlicher Auflösung. Damit kann man dynamische Informationen zwischen verschiedenen Positionen direkt vergleichen.

■ Neben der zeitlichen und räumlichen Information erhält man in der 2D-Nanoskopie (Abb. 1g) zusätzliche spektrale Information sowohl über den Anregungs- als auch den Abfrageschritt, indem man anstatt zweier einzelner Pulse jeweils ein Pulspaar verwendet [14]. Eine Verallgemeinerung ist im Rahmen der kohärenten Nanokontrolle (Abb. 1h) möglich, wobei die Zeitentwicklung durch Femtosekunden-Laserpulsformung nahezu beliebig gewählt werden kann [15].

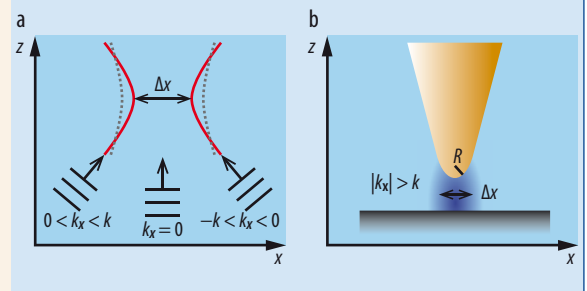
■ Die bislang geschilderten Verfahren liefern lokale Information. Wollen wir jedoch Transportphänomene studieren, so sollten Anregungs- und Abfrageschritt räumlich getrennt sein (Abb. 1, rechte Spalte). Häufig sind die relevanten Längenskalen sehr klein, so dass die optisch räumliche Separation X zwischen Anregung und Abfrage gelingt, wenn beide Schritte auf nanooptischen Verfahren basieren (Abb. 1i).

■ Möchte man die Dynamik von Transportvorgängen ergründen, so ist eine räumlich-zeitliche Spektroskopie nötig (Abb. 1j), worin der Anregungsschritt sowohl zeitlich als auch räumlich vom Abfrageschritt getrennt ist [16, 17]. Damit ließe sich untersuchen, wie schnell eine Anregung von einem Ort zu einem anderen propagiert. Auch hier ist eine Verallgemeinerung hin zu räumlich-zeitlicher 2D-Nanoskopie (Abb. 1k) [18] und räumlich-zeitlicher kohärenter Kontrolle (Abb. 1l) denkbar.

FERNFELD- UND NAHFELDOPTIK

Ein Laserfokus in großem Abstand von Grenzflächen oder Quellen lässt sich als Überlagerung propagierender ebener Wellen mit verschiedenen Wellenvektoren k und Phasenfaktoren $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ darstellen (Fernfeldoptik, Abb. a) [13]. Je größer die Einfallswinkel der Strahlen, also je „härter“ fokussiert wird, umso kleiner wird der Fokus (rot), wohingegen eine schmalere Winkelverteilung einen größeren Fokus ergibt (grau punktiert). Der kleinstmögliche Fokus Δx lässt sich bei größtmöglichem $|k_x|$ erreichen. Gemäß $k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_z^2}$ (für Wellen in der Zeichenebene mit $k_y = 0$) ist die x -Komponente allerdings durch $|k_x| < k = 2\pi/\lambda$ bei gegebener Wellenlänge λ beschränkt, da k_z^2 für entlang z propagierende Wellen positiv sein muss. Hieraus ergibt sich das Abbesche Beugungslimit von $\Delta x \approx 0,441 \lambda$ (Infokasten „Zeitliche und räumliche Auflösung“ und Abb. 1), wobei der Zahlenwert von der Amplitudenverteilung abhängt, d. h. von der numerischen Apertur der Beleuchtungsgeometrie und dem Strahlprofil.

Ein kleinerer Fokus ließe sich bei $|k_x| > k$ erreichen. Dies gelingt für $k_z^2 < 0$ und damit imaginärem $k_z = i|k_z|$, so dass das Feld in z -Richtung nicht mehr propagiert, sondern gemäß $\exp(i k_z z) = \exp(-|k_z|z)$ exponentiell abfällt [13]. In der Tat sind solche Bedingungen in der Nähe von Oberflächen zu erreichen (evaneszente Felder). Damit kann man in der Nahfeldoptik das Beugungslimit durch Verwendung geeigneter Nanostrukturen umgehen. Für eine Metallspitze mit kleinem Krümmungsradius $R < \lambda$ (Abb. b) sind die Nahfelder auf der



Der minimale Fokus ist in der Fernfeldoptik durch die Wellenlänge beschränkt (a), in der Nahfeldoptik durch die Strukturgröße, beispielsweise einer Nanospitze (b).

Längenskala der Strukturgröße lokalisiert ($\Delta x \approx 2R$), in der Praxis auf einige zehn Nanometer. Elektrische Nahfelder können um ein Vielfaches gegenüber dem Fernfeld verstärkt sein („optischer Antenneneffekt“) und ermöglichen so Spektroskopie und Mikroskopie auf der Nanometerskala („Nanoskopie“), wenn die „Antenne“ über die Probe gerastert wird. Die Antenne kann dabei eine Spitze (Abb. b), eine kleine Apertur an einer metallisierten Faserspitze wie in der Nahfeldmikroskopie gebräuchlich („Scanning Near-Field Optical Microscopy“, SNOM) oder jede andere Nanostruktur sein, die stark mit dem eingestrahلتen Licht wechselwirkt.

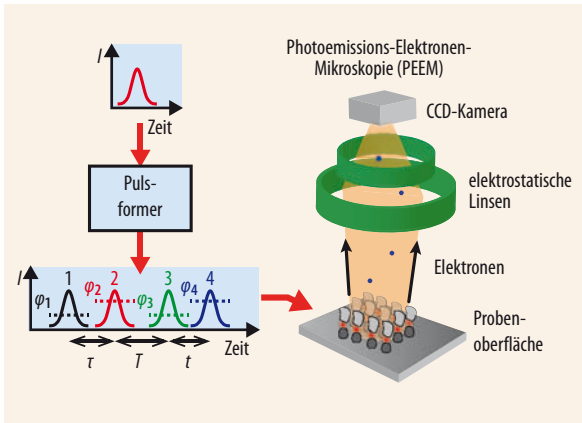


Abb. 2 In der kohärenten 2D-Nanoskopie werden Folgen von vier Laserpulsen mit einem Pulsformer erzeugt (links) und damit von einer Oberfläche freigesetzte Elektronen mittels PEEM detektiert (rechts).

Kohärente 2D-Nanoskopie

Die kohärente 2D-Spektroskopie basiert als „Vierwellen-Mischmethode“ darauf, dass drei Wechselwirkungen eines quantenmechanischen Systems mit einfallenden Lichtpulsen 1 bis 3 zur Abstrahlung eines optisch nichtlinearen Signals führen (Abb. 1c). Das Beugungslimit gilt damit sowohl für die Anregung als auch die Abfrage, so dass man in der Regel mit Ensembles arbeiten muss und inhärent eine Mittelung durchführt. Für räumlich heterogene Systeme (z. B. Nanostrukturen) wäre eine zusätzliche nanooptische räumliche Auflösung wünschenswert (Abb. 1g). Wie lässt sich dies mit dem 2D-Konzept vereinbaren?

Bei der „2D-Nanoskopie“ (Abb. 2) [14] werden nicht drei einfallende und eine ausfallende optische Welle verwendet, sondern ein Femtosekunden-Pulsformer erzeugt Sequenzen aus vier Laserpulsen mit den Zeitabständen τ , T und t sowie spezifischen Phasen [14]. Diese strahlen kollinear auf die Probenoberfläche ein und bilden die emittierten Elektronen mit PEEM räumlich ab. Durch diese Messung eines nichtoptischen Signals lässt sich das optische Beugungslimit umgehen.

Wichtig ist zu betonen, dass trotz inkohärenter Detektion sämtliche Information über die kohärente Zeitentwicklung des quantenmechanischen Systems erhalten bleibt, da diese in der Abhängigkeit der Elektronenausbeute von den Phasen φ_1 , φ_2 , φ_3 und φ_4 codiert ist. Ein 2D-Spektrum ergibt sich als Fourier-Transformation über die Zeitverzögerungen τ und t . Aufgrund der parallelen Abbildung mittels PEEM erhält man gemäß der Zahl der Pixel im CCD-Detektor rund eine Million 2D-Spektren simultan und kann die nichtlineare Antwort räumlich vergleichen. Während man in der zeitaufgelösten Photoemission bereits seit Längerem einen Anrege- und einen Abfragepuls verwendet [4], kommt bei der 2D-Nanoskopie [14] also zur Anregung und zur Abfrage jeweils ein Pulspar zum Einsatz.

Im ersten Beispiel experimenteller 2D-Nanospektren führt die Anregung einer rauen Silberoberfläche

mit Lichtpulsen im nahen Infrarot zu einer inhomogenen Photoelektronen-Emission mit lokalen Emissionsmaxima [14]. 2D-Nanoskopie-Spektren (Abb. 3a) für zwei verschiedene Positionen nahe eines Emissionsmaximums zeigen unterschiedliche spektrale Breiten (weiße Pfeile). Diese Breiten korrespondieren zu lokalen Kohärenzlebensdauern (Abb. 3b, Falschfarbendarstellung – die schwarzen Konturlinien geben die Ausbeute an). Die Lebensdauern bis zu 100 fs verwundern zunächst, da als kohärente Anregungen nur lokalisierte Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPP) in Frage kommen und diese in Silber innerhalb von 10 bis 20 fs zerfallen. Im Gegensatz zu lokalisierten SPPs hat das frei propagierende SPP auf einer glatten Silberoberfläche eine Lebensdauer von 200 fs. Dies ermöglicht auf rauen Oberflächen die Ausbildung von langlebigen stehenden SPP-Wellen, die nur schwach mit dem einfallenden Licht wechselwirken. Die Hybridisierung dieser „dunklen“ Mode mit einer lokalisierten „hellen“ Mode führt zu langlebigen lokalen Anregungen und erklärt die 2D-Spektren. Die so erstmals beobachteten lokalen langlebigen kohärenten Feldzustände auf rauen Silberoberflächen beeinflussen die oberflächenverstärkte Spektroskopie und sind somit beispielsweise für das Verständnis der „Surface-Enhanced Raman Spectroscopy“ (SERS) relevant.

Raum-Zeit-Spektroskopie und kohärente Kontrolle

Die kohärente 2D-Nanoskopie liefert 2D-Spektren mit räumlicher Auflösung unterhalb des optischen Beugungslimits. Für Transportphänomene wäre es hilfreich, Anregung und Abfrage auch räumlich zu trennen (Abb. 1, rechte Spalte). Dies ist mittels kohärenter Kontrolle und Nahfeldoptik möglich [16] und bietet das Potenzial, optisch induzierte Transportvorgänge z. B. in einem (linearen) Molekülaggregat zu untersuchen (Abb. 4a). Hierfür wäre ein geeignet geformter Laserpuls notwendig, der in der Nähe einer optischen Antenne (z. B. einer metallischen Nahfeldspitze) eine

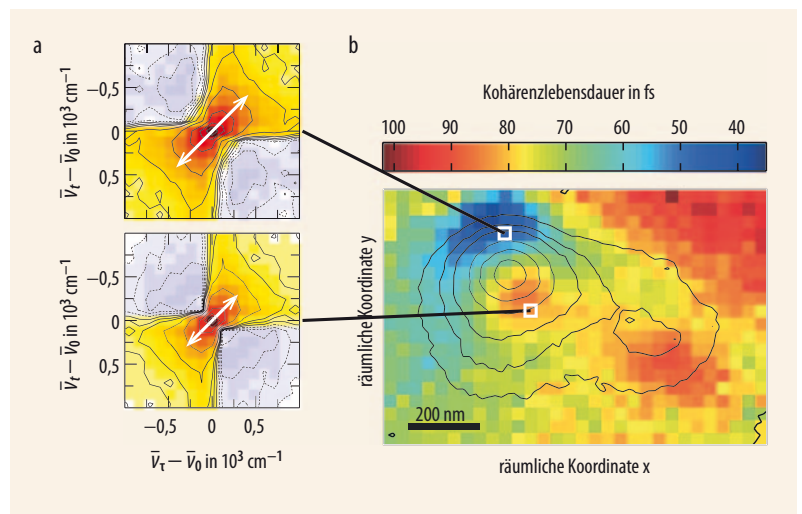


Abb. 3 Exemplarische 2D-Nanospektren die sich als räumlich variierende Lebensdauern modellieren lassen (b). zeigen verschiedene spektrale Breiten (a),

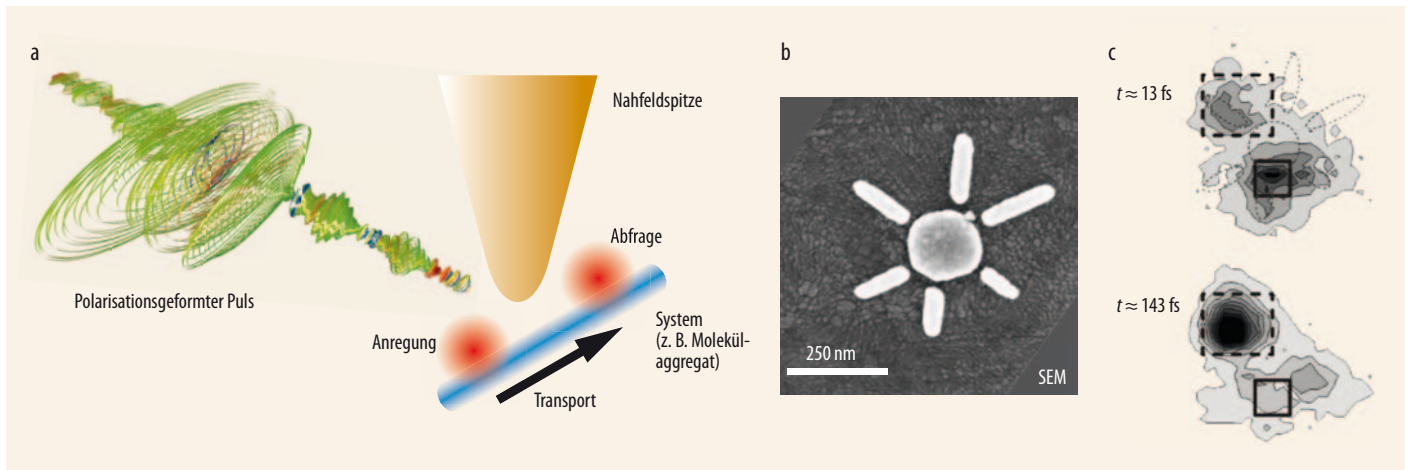


Abb. 4 Raum-zeitliche Steuerung von Nahfeldern, um raum-zeitliche Spektroskopie zu verwirklichen. a) Ein polarisationsgeformter Laserpuls (wobei der elektrische Feldvektor auf

den gezeichneten Ellipsen rotiert) soll eine räumlich separierte Anregung und Abfrage verwirklichen, um Propagationseffekte abzubilden. b) Die Realisierung erfolgt an einer Nanostruktur

tur. c) Zeitliche „Schnappschüsse“ der räumlichen Elektronenverteilung demonstrieren das „Umschalten“ innerhalb weniger Femtosekunden von einem Ort zu einem anderen.

zeitlich und räumlich getrennte Anregung und Abfrage erzeugt, so dass man den Transportvorgang direkt raum-zeitlich messen könnte. In der Tat gelingt dies mit „polarisationsgeformten“ Laserpulsen.

Raum-zeitlich lokalisierte Nahfelder lassen sich experimentell erzeugen [15, 17, 19]. Hierfür verwenden wir, anstatt einer „externen“ Nahfeldspitze, eine planare Silber-Nanostruktur (Abb. 4b). Durch räumlich und zeitlich aufgelöste Kreuzkorrelationsmessungen ist es möglich, die transiente momentane Anregung der Struktur abzubilden [17]. Dabei erzeugt ein polarisationsgeformter Lichtimpuls, d.h. ein Puls mit sich änderndem Polarisationszustand (Abb. 4a), eine raum-zeitlich variable Anregung in der Nanostruktur. Diese wird durch einen zweiten bandbreitebegrenzten zirkular polarisierten Lichtimpuls mit variabler Verzögerung zum Anregungspuls abgefragt. Die zeitlich aufgelöste Anregung der Struktur (Abb. 4c) liegt zunächst hauptsächlich unten rechts (durchgezogenes Rechteck), kurze Zeit später oben links (gestricheltes Rechteck).

Diese Steuerung der lokalen Anregung unterhalb des Beugungslimits ermöglicht prinzipiell kohärente 2D-Spektroskopie mit räumlich heterogener Anregung (Abb. 1k). Neben der exemplarisch gezeigten Aufteilung mit zwei Wechselwirkungen am ersten und zwei Wechselwirkungen am zweiten Ort sind auch andere raum-zeitliche Verteilungen denkbar. Dieses Konzept wurde in einer theoretischen Studie bereits zur vollständigen Rekonstruktion der Wellenfunktion von drei wechselwirkenden Quantenpunkten eingesetzt [18]. Raum-zeitlich transiente Anregungen ermöglichen somit die direkte räumliche „Abbildung“ zeitabhängiger Wellenfunktionen. Neben spektroskopischen Anwendungen erwarten wir, dass räumlich lokalisierte transiente Anregungen die Steuerbarkeit von Quantensystemen verbessern. Raum-zeitliche kohärente Kontrolle (Abb. 1l) könnte so lichtinduzierte nanophotonische Prozesse ermöglichen, die mit räumlich homogener Anregung nicht realisierbar sind.

Die Zukunft der ultraschnellen Nanooptik

In diesem Artikel haben wir versucht, die Methoden der ultraschnellen Nanooptik anhand der Zahl unabhängiger Zeit- und Ortswechselwirkungen zu kategorisieren und exemplarisch näher zu erläutern. Die Spektroskopie mit optimaler räumlicher und zeitlicher Auflösung, verbunden mit mehrdimensionaler Frequenzauflösung, steht aber erst am Anfang einer spannenden Entwicklung. Eine komplette Vermessung der räumlich-zeitlichen Antwortfunktion liefert in einer bestimmten Ordnung der Störungsrechnung die vollständige spektroskopische Information. Viele Anwendungen sind denkbar.

Die hier vorgestellten Methoden und deren Weiterentwicklungen machen das einzigartige Grenzgebiet zwischen Elektronik und Nanophotonik für die nichtlineare Spektroskopie zugänglich und eröffnen Einblicke in die Physik komplexer Systeme mit vielfältigen Korrelationen am raum-zeitlichen Auflösungslimit. Die diskutierten Techniken setzen optische Felder ein, deren Wechselwirkungen störungstheoretisch behandelt werden können. Durch Einsatz von Lichtimpulsen mit wenigen Oszillationszyklen und der Feldverstärkung im optischen Nahfeld konnten in den letzten Jahren Starkfeldphänomene nachgewiesen werden [20], die das Methodenspektrum der ultraschnellen Nanooptik über die zusammengestellte Klassifikation erweitern. Nicht die lokale Intensität der Lichtpuls-Einhüllenden entscheidet dann über die raum-zeitliche Entwicklung des Nanosystems, sondern das lokale Feld.

Danksagung

Wir bedanken uns bei den zahlreichen Mitarbeitern und Kooperationspartnern innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms „Ultrafast Nanooptics“ (SPP 1391), die maßgeblich zum Erfolg der hier vorgestellten Projekte beigetragen haben.

Literatur

- [1] S. Hell, *Science* **316**, 1153 (2007)
- [2] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti und M. Kiskinova, *Prog. Surf. Sci.* **70**, 187 (2002)
- [3] T. Guenther et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057401 (2002)
- [4] O. Schmidt et al., *Appl. Phys. B* **74**, 223 (2002)
- [5] P. Vasa, C. Ropers, R. Pomraenke und C. Lienau, *Laser Photonics Rev.* **3**, 483 (2009)
- [6] S. Mukamel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 691 (2000)
- [7] D. M. Jonas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003)
- [8] M. Cho, *Chem. Rev.* **108**, 1331 (2008)
- [9] T. Brixner et al., *Nature* **434**, 625 (2005)
- [10] T. Brixner und G. Gerber, *Physikalische Blätter*, April 2001, S. 33
- [11] M. Wollenhaupt, M. Krug und T. Baumert, *Physik Journal*, Juli 2012, S. 37
- [12] P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner und G. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2470 (2007)
- [13] L. Novotny und B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge (2012)
- [14] M. Aeschlimann et al., *Science* **333**, 1723 (2011)
- [15] M. Aeschlimann et al., *Nature* **446**, 301 (2007)
- [16] T. Brixner, F. J. García de Abajo, J. Schneider und W. Pfeiffer, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 093901 (2005)
- [17] M. Aeschlimann et al., *PNAS* **107**, 5329 (2010)
- [18] M. Richter et al., *Phys. Rev. B* **86**, 085308 (2012)
- [19] W. Pfeiffer, M. Aeschlimann und T. Brixner, in: M. Agio und A. Alù (Hrsg.), *Optical Antennas*, Cambridge University Press, Cambridge (2013), S. 135
- [20] P. Hommelhoff, M. F. Kling und M. I. Stockman (Hrsg.), *Special Issue: Ultrafast Phenomena on the Nanoscale*, *Annalen Der Physik* **525**, 1 (2013)
- [21] M. Wollenhaupt, A. Assion und T. Baumert, in: F. Träger (Hrsg.), *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Springer, New York (2007), S. 937

DIE AUTOREN

Tobias Brixner (FV Molekülphysik) studierte Physik in Würzburg und Albuquerque (New Mexico) und promovierte 2001 bei G. Gerber. Als Postdoc bei G. R. Fleming an der University of California at Berkeley entwickelte er die kohärente 2D-Spektroskopie für den sichtbaren Spektralbereich, bevor er sich im Rahmen einer Emmy-Noether-Gruppe der ultraschnellen Nanooptik zuwandte. 2007 wurde er auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1 der Uni Würzburg berufen und ist seit 2012 Sprecher der DFG-Forschergruppe „Licht-induzierte Dynamik in molekularen Aggregaten“ (FOR 1809).



Martin Aeschlimann (FV Oberflächenphysik/Magnetismus) studierte Physik an der ETH Zürich und promovierte 1989 bei H. C. Siegmann. Als Postdoc an der Univ. of Rochester (USA) und während seiner Habilitationszeit am Laboratorium für Technische Chemie (ETHZ) befasste er sich mit zeitaufgelösten Messmethoden in der Oberflächenanalytik. 1998 wurde er an die Uni Essen berufen und 2000 auf den Lehrstuhl für Experimentalphysik an der TU Kaiserslautern. Von 2008 bis 2010 war er Sprecher des FV Oberflächenphysik. Seit 2009 koordiniert er mit W. Pfeiffer das DFG-Schwerpunktprogramm „Ultrafast Nanooptics“.



Walter Pfeiffer (FV Oberflächenphysik/Halbleiterphysik) studierte Physik in Konstanz, wo er 1993 promovierte. Als Postdoc entwickelte er Methoden zur Identifikation von radioaktiv markierten Defekten weiter. Als Assistent bei G. Gerber in Würzburg untersuchte er bereits die plasmoneische Verstärkung der Multiphotonenphotoemission (Habilitation 2000). Seit 2006 ist er W2-Professor an der Uni Bielefeld.

