

Femtosekundové lasery ve službách chemie a biologie

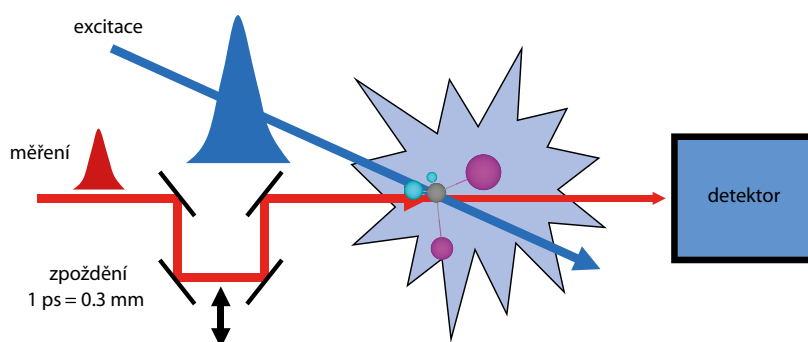
Petr Hříbek, Marcel Fuciman, Pavel Chábera, Tomáš Polívka

Ústav fyzikální biologie, Jihočeská univerzita, Zámek 136, 373 33 Nové Hradky

Mnoho fundamentálních procesů v chemii a biologii se odehrává na časových škálách nedosažitelných konvenčními spektroskopickými technikami. Typické molekulární procesy jako vytváření a zánik chemických vazeb, izomerizace molekul, přenos elektronu v oxidačních a redukčních reakcích, jež hrají v chemii i biologii zcela zásadní roli, přenos excitační energie a vibrace molekul se převážně odehrávají na subnanometrových vzdálenostech, což znamená, že časové rozlišení nutné pro sledování těchto procesů musí být v oblasti femtosekund až pikosekund. Základním nástrojem pro sledování těchto ultrarychlých procesů je femtosekundová časově rozlišená spektroskopie.

Tato metoda má své kořeny spojené s objevem a vývojem laserových generátorů světla v 60. letech minulého století [1–5] a s tím spojeným rychlým vývojem detekční techniky a elektroniky, zejména pak výpočetní techniky. Pulzní Q-spínané pevnolátkové lasery v 60. a 70. letech minulého století [6], pracující s opakovací frekvencí 1–10 Hz, umožnily studium dynamiky procesů s nanosekundovým rozlišením [7]. To však nebylo dostačující pro sledování fundamentálních molekulárních procesů. Synchronizace podélných módů v rezonátoru laserového generátoru vedla ke generaci pikosekundových pulzů [8–10] s opakovací frekvencí od jednotek Hz do desítek MHz (při akustooptické modulaci jakosti rezonátoru). Tím se posunulo časové rozlišení pulzní laserové spektroskopie do pikosekundové oblasti.

Generace intenzivních, koherentních a vysoce směrových světelných svazků s sebou přinesla rychlý rozvoj optiky, zejména pak nelineární optiky, a jejich aplikací v laserové technice. To umožnilo vývoj parametrických zesilovačů a generátorů, generací femtosekundových pulzů [11–13] a v posledních letech attosekundových pulzů [13, 14], vznik celého nového oboru – vláknové optiky – a s tím spojených generátorů a zesilovačů na optických vláknech [15, 16] a vytvoření fotonických optických vláken s unikátními nelineárními vlastnostmi [17, 18]. Tento vývoj spolu s objevem generace superkontinua (v pevných látkách a fotonických vláknech) [19–21] započal velký, v současné době probíhající rozvoj femtosekundové spektroskopie [22]. Použití femtosekundových pulzů ke studiu chemických reakcí vedlo k vytvoření nového oboru zvaného femtochemie a úspěchy tohoto oboru se odrazily v udělení Nobelovy ceny za chemii v roce 1999 [23]. V současné době se femtosekundová spektroskopie používá v celé optické oblasti od 160 nm do zhruba 20 μm. V posledních letech se rozvinuly metody umožňující generaci femtosekundových pulzů i mimo optickou oblast. Tzv. te-



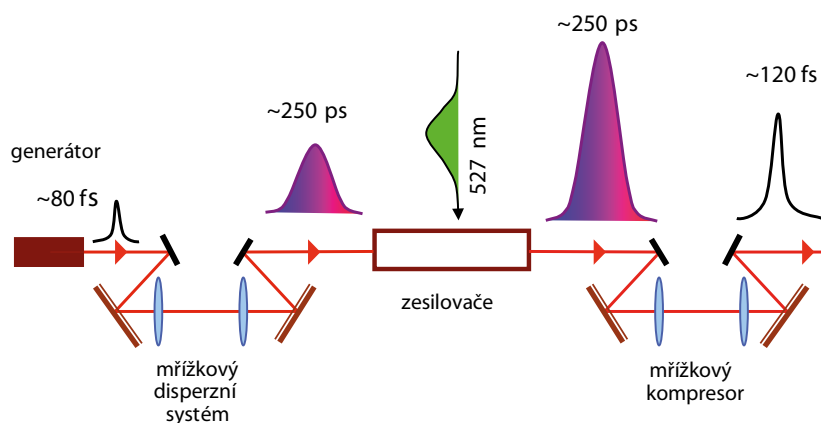
Obr. 1 Schéma principu transienční absorpční spektroskopie. Excitační pulz (modrý) inicializuje studovaný děj ve vzorku. Fotoindukované změny absorpce jsou detekovány pomocí měřicího pulzu (červený), který dopadá na vzorek s definovaným zpožděním vůči excitačnímu pulzu.

rahertzová femtosekundová spektroskopie pokrývá oblast velmi dlouhých vlnových délek, a nedávná doba přinesla významné pokroky i v generaci femtosekundových pulzů v hluboké UV a rentgenové části spektra [24].

Paralelně s laserovou technikou prochází rychlým vývojem i detekční technika a rychlá elektronika pro sběr a zpracování dat. Jsou to vysoce citlivé nízkofrekvenční diody, diodová pole a matice s možností vyčítat informaci s rychlostí >1 kHz, které umožňují snímat data v reálném čase a rovněž nové elektronické obvody umožňující konstrukci zařízení pro sběr, zpracování a vyhodnocení velkého počtu dat při opakovací frekvenci laserových pulzů ~1 kHz.

Transienční absorpční spektroskopie

Jednou ze současných spektroskopických metod využívajících femtosekundové generátory je transienční absorpční spektroskopie (někdy také nazývaná „pump-probe“). Umožňuje sledovat dynamický vývoj molekulárních systémů s femtosekundovým časovým rozlišením. Její podstatou je současná interakce dvou krátkých pulzů se studovaným vzorkem (obr. 1). Jeden z nich, čerpací pulz, slouží k excitaci tohoto prostředí na vybrané vlnové délce (obvykle na vlnové délce maxima statického absorpčního spektra), druhý, měřicí pulz, pak umožňuje získat informaci o změnách, ke kterým ve vzorku při excitaci došlo. Měřicí pulz je obvykle krátký světelný pulz s velkou spektrální šířkou. Může se jednat o řádově jednotky femtosekund dlouhý pulz, jehož spektrální šířka se pohybuje v oblasti ~100 nm nebo takzvané superkontinuum [20], jehož spektrální šířka se pohybuje ve stovkách nanometrů. Ve spektru měřicího pulzu se sledují změny, které nastaly při jeho průchodu excito-



Obr. 2 Schéma zesílení femtosekundových pulzů.

vaným prostředím. Změnou časového intervalu mezi čerpacím a měřicím pulzem lze získat časový průběh změn vyvolaných excitací studovaného prostředí a získat informaci o dynamice ultrarychlých procesů. Lze tak sledovat dynamiku relaxačních procesů v molekulách a rovněž přenos energie a/nebo elektronu v komplikovaných molekulárních systémech [22, 25].

Experimentální zařízení

Měřicí systém pro spektroskopii s časovým rozlišením na úrovni 100 fs byl vybudován v Ústavu fyzikální biologie JU v Nových Hradech. Zařízení, které je v současné době využíváno zejména pro transientní absorpční spektroskopii, je tvořeno femtosekundovým laserem generujícím zesílené femtosekundové pulzy na fixní vlnové délce 786 nm (Integra-i, Quantronix), dvěma nezávislými parametrickými zesilovači (TOPAS a TOPAS White, Light Conversion) a dvěma detekčními systémy (ExciPro a Pascher Instruments).

Primární femtosekundový laser sestává z generátoru femtosekundových pulzů na erbiem dopovaném optickém vlákně s erbiovým zesilovačem a s výstupem transformovaným do druhé harmonické. Tento generátor je zdrojem sledu 80 fs pulzů s opakovací frekvencí 47,5 MHz a vlnovou délkou 781 nm. Střední výkon ve svazku je 24 mW, čemuž odpovídá energie $\sim 0,5$ nJ v pulzu. Generované pulzy rozšířené v mřížkovém optickém disperzním systému na hodnotu zhruba 250 ps jsou injektovány do regenerativního zesilovače s opakovací frekvencí 1 kHz. Po výstupu z regenerativního zesilovače jsou pulzy zesíleny v dvouprůchodovém Ti:safírovém zesilovači a mřížkovým kompresorem převedeny zpět do femtosekundové oblasti (~ 110 fs). Oba Ti:safírové zesilovače jsou synchronně čerpané 120 ns pulzy druhé harmonické z akustoopticky modulovaného Nd:YLF laseru. Schematické znázornění celého procesu generace a zesílení femtosekundových pulzů je na obr. 2.

Z primárního laseru vychází lineárně polarizovaný světelný svazek tvořený sledem krátkých ~ 110 fs pulzů s vlnovou délkou 786 nm a opakovací frekvencí 1 kHz. Energie obsažená v jednom pulzu je cca 2 mJ. Svazek s příčným profilem světelné intenzity $\cosh^2(x)$, s divergencí 1,78krát nad difrakčním limitem má průměr 6 mm. Na obr. 3 je autokorelační funkce femtosekundového pulzu tak, jak jej zachycuje single-shot autokorelátor, a spektrum tohoto pulzu. Systém vykazuje dlouhodobou stabilitu výstupního výkonu i pološířky generovaných femtosekundových pulzů (nestabilita $< 5\%$). Světelný svazek vystupující z primárního laseru je rozdělen na tři svazky s energiemi 1,3 mJ, 0,5 mJ a 0,2 mJ v pulzu. První

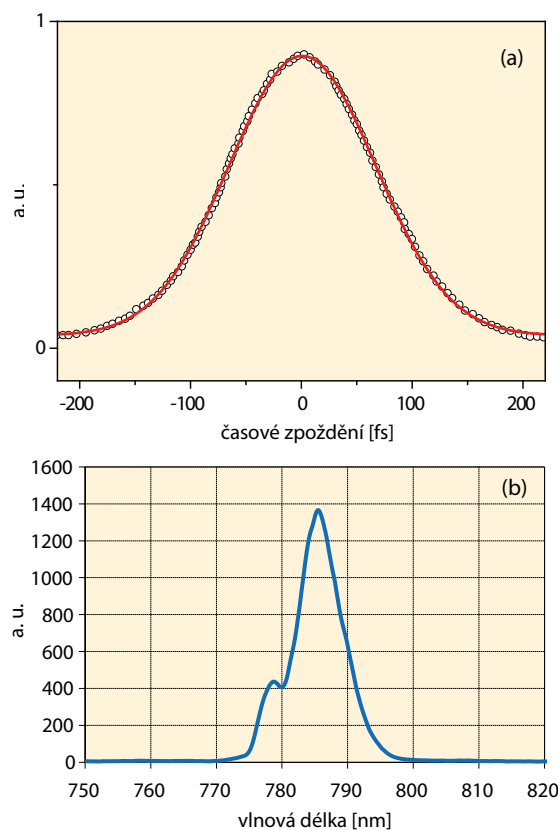
dva svazky slouží k čerpání parametrických zesilovačů, třetí svazek se využívá ke generaci superkontinua.

Parametrické zesilovače kladou velké nároky na kvalitu čerpacích femtosekundových pulzů. Pulzy nesmějí vykazovat časovou a prostorovou frekvenční modulaci, je požadován vysoký stupeň prostorové osové stability laserového svazku a vysoký kontrast¹ generovaných pulzů. Od kvality čerpacího svazku se odvíjí stabilita generace a prostorové rozložení intenzity výstupního záření obou parametrických zesilovačů. Pulzy generované primárním laserem vykazují kontrast $\sim 10^3$ a časovou stabilitu osy generovaného svazku lepší než 30° . Minimalizace časového a prostorového chirpu generovaných pulzů je dosažena kompenzací disperze optických prvků v dráze svazku nastavením difrakční mřížky kompresoru.

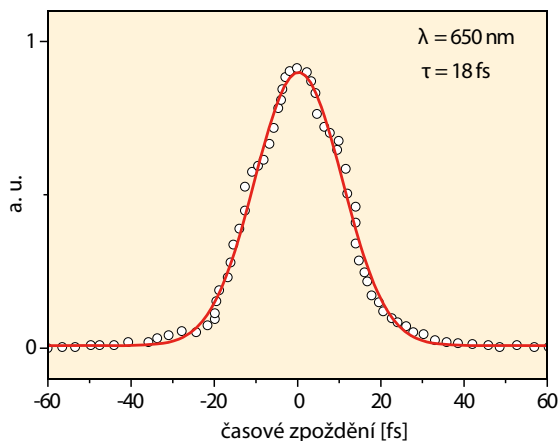
Parametrický zesilovač TOPAS čerpaný 1,3 mJ pulzy generuje sled ~ 110 fs pulzů laditelných v pásmu od 240 nm do $2,5 \mu\text{m}$ s energií dosahující až 400 μJ v pulzu. Druhý svazek s energií 0,5 mJ v pulzu čerpá parametrický zesilovač TOPAS White. Princip činnosti tohoto zesilovače je založen na generaci, zesílení a následné kompresi superkontinua. To dává možnost generovat pulzy výrazně kratší než 100 fs. Parametrický zesilovač Topas White je laditelný v oblasti 500 až 1 000 nm a v závislosti na centrální vlnové délce pulzů lze dosáhnout délky generovaných pulzů od 15 do 60 fs. Profil pulzu tohoto zesilovače je znázorněn na obr. 4.

Třetí svazek na vlnové délce 786 nm a s energií 0,2 mJ v pulzu je fokusován ($f = 50$ mm) do optického prostředí, v němž se vytváří superkontinuum, které představu-

1 Kontrastem rozumíme poměr maximální amplitudy laserového pulzu k maximální amplitudě světelného šumu, který laserový pulz předchází (pre-pulz) nebo za pulzem následuje (post-pulz).



Obr. 3 (a) Autokorelační funkce druhé harmonické primárního laseru o pološifce 156 fs. Za předpokladu gaussovského profilu generovaných pulzů jí odpovídá délka pulzu 110 fs. (b) Spektrum generovaných 110 fs pulzů.



Obr. 4 Autokorelační funkce výstupu parametrického zesilovače TOPAS White. Střední vlnová délka pulzu je 650 nm a délka pulzu získaná z gaussovské autokorelační funkce je 18 fs.

je úzce směřovaný, širokopásmový polarizovaný zdroj femtosekundových pulzů. Vzniká při fokusaci femtosekundových pulzů do optického prostředí. Při interakci pulzů s optickým prostředím dochází vlivem řady nelineárních procesů (automodulace fáze, autofokusační, čtyřvlnová interakce, kombinovaný rozptyl a další procesy) ke značnému rozšíření spektra pulzů. Jejich šířka pásma může pokrývat oblast od 300 nm do zhruba 2 μm v závislosti na charakteru prostředí, v němž je superkontinuum generováno. Jako příklad jsou ukázány průběhy spekter superkontinua generovaného ve vodě, safíru a skle (obr. 5). Pro většinu experimentů v naší laboratoři je používáno základní schéma znázorněné na obr. 6. V tomto schématu se většinou využívá ke generaci superkontinua safírová destička tloušťky 2 mm.

Princip měření transietních absorpčních spekter

Pulzy z parametrických zesilovačů procházejí přes nezávislé, počítačem řízené zpoždovací linky a jsou v interakční oblasti fokusovány do měřeného vzorku (obr. 6). Ve většině případů jsou využívány jako excitační pulzy. Superkontinuum, vedené rovněž přes počítačem řízenou zpoždovací linku, je rozděleno do dvou svazků. Jeden vytváří měřicí svazek, jehož každý pulz slouží jako širokopásmový zdroj pro měření průběhu transmitance excitovaného vzorku, druhý svazek je využit jako referenční svazek. Oba svazky jsou fokusovány sférickými zrcadly ($f = 300$ mm) do vzorku, následně kolimovány, zobrazeny na šterbinu spektrometru (viz obr. 6) a v něm detekovány pomocí dvou nezávislých lineárních diodových polí. Alternativně lze využít detekci standardními diodami, kdy je spektrometr používán jako monochromátor s výstupní šterbinou.

Čerpací a měřicí pulz se ve vzorku vzájemně překrývají. Stopa měřicího svazku musí být menší, než jsou stopy fokusovaných svazků parametrických zesilovačů, aby měřicí svazek neustále procházel homogenní částí excitované oblasti vzorku. Vzorek je umístěn v rotační kyvetě o tloušťce 0,5–2 mm, rotující ve fokální oblasti měřicího svazku rychlostí ~600 ot./min. Tato rychlost zajišťuje, že při opakovací frekvenci 1 kHz a průměru excitační stopy ve vzorku 300–500 μm dopadne každý excitační pulz na jiné místo v měřicí kyvetě. To umožňuje udržovat neustále stejné experimentální podmínky interakce, a zaměřit tak excitaci a měření absorpce ve stejném místě vzorku. Nezávisle řízené zpoždovací linky umožňují řídit vzájemné zpoždění mezi pulzy dopadajícími do vzorku, a tak sledovat dynamiku celého interakčního procesu.

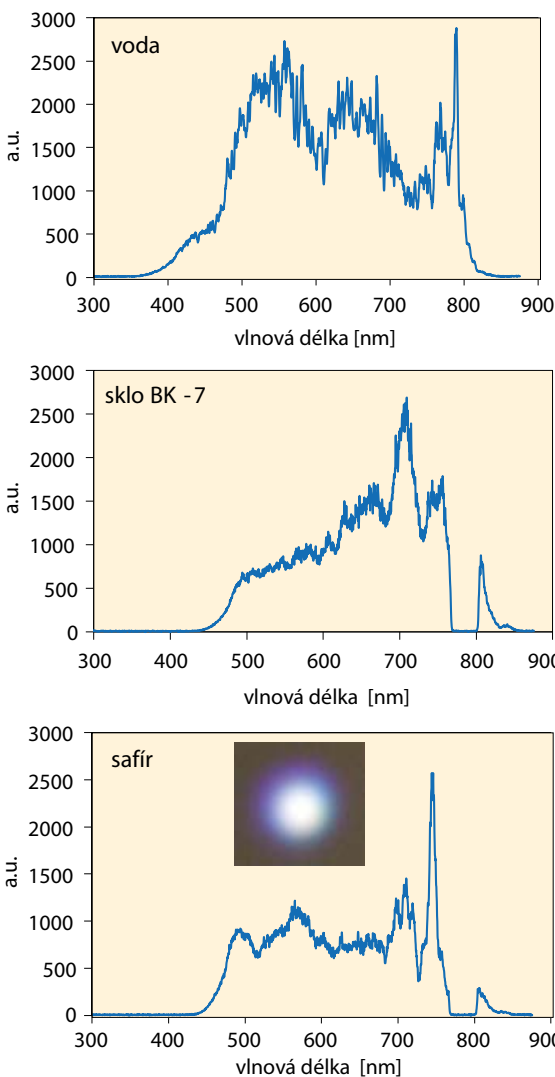
Interakce molekulárního systému s jedním čerpacím a jedním měřicím pulzem dává vždy jedno plnohodnotné měření. V dráze čerpacího svazku je umístěn přerušovač, rotující s frekvencí 500 Hz. Ten střídavě zakrývá a propouští jednotlivé čerpací pulzy tak, že spektrograf střídavě měří poměr spektrálních intenzit měřicího $I_m(v)$ a referenčního $I_r(v)$ svazku v případě čerpaného prostředí $(I_m/I_r)_{pump}$, a následně tentýž poměr $(I_m/I_r)_{base}$ pro nečerpané prostředí. Každá dvojice interagujících pulzů (čerpací-měřicí) nám dává hodnotu transmitance měřeného vzorku v celé spektrální šířce superkontinua:

$$\Delta T(v) = (I_m/I_r)_{pump} - (I_m/I_r)_{base}$$

Spektra snímaná diodovými poli na výstupu spektrometru se ukládají a zpracovávají s frekvencí 1 kHz a statisticky vyhodnocují. Výsledkem je spektrální absorpce měřeného vzorku (prostředí):

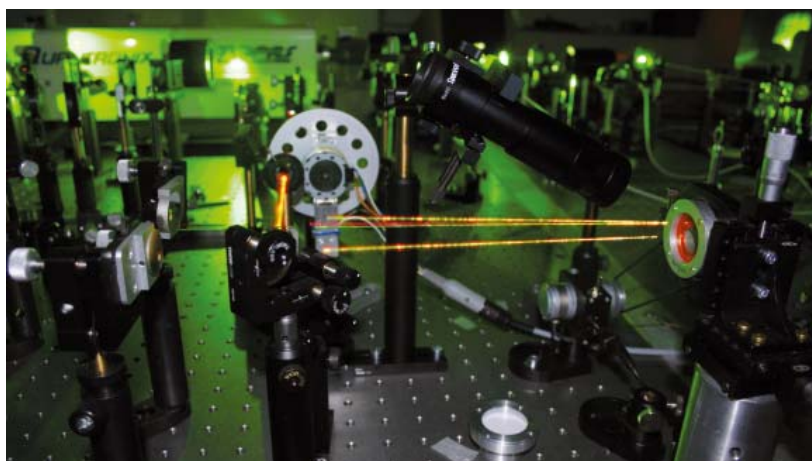
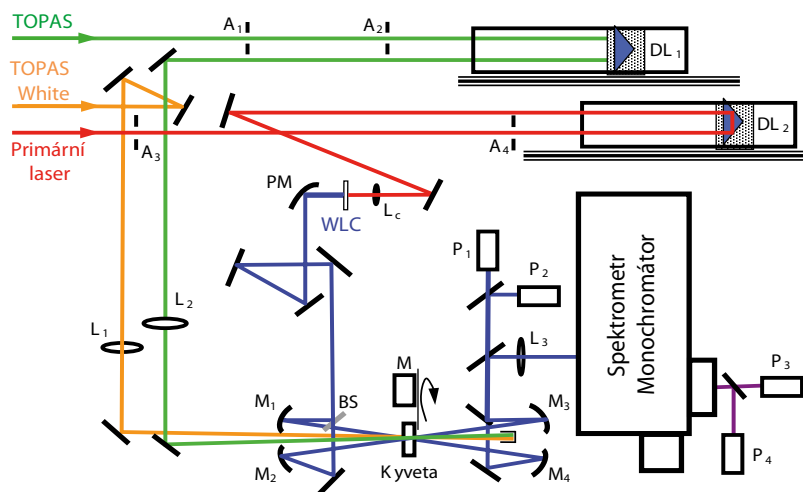
$$\Delta A(v) = -\log \frac{(I_m/I_r)_{pump}}{(I_m/I_r)_{base}}$$

Jako měřicí pulzy mohou rovněž sloužit též fs pulzy jednoho z parametrických generátorů přeladovaného tak, aby tyto pulzy postupně pokryly celou sledovanou spektrální oblast nebo pulzy parametrického generátoru TOPAS White, jejichž spektrální šířka je ~100 nm.



Obr. 5 Spektra superkontinua generovaná ve vodě, skle a safíru v jednovláknovém režimu. V dolním obrázku je fotografie kolimovaného superkontinua zachyceného na stínítku ve vzdálenosti 50 cm za safírovou destičkou.

>>> Nezávisle řízené zpoždovací linky umožňují řídit vzájemné zpoždění mezi pulzy dopadajícími do vzorku, a tak sledovat dynamiku interakčního procesu. <<<



Obr. 6 Horní část obrázku znázorňuje základní schéma experimentu. Dráhy svazků parametrických zesilovačů, které jsou v této konfiguraci využívány jako zdroje excitačních pulzů, jsou znázorněny zelenou a žlutou barvou. Měřící svazek je v tomto případě tvořen pulzy primárního laseru (červená), který je fokusován čočkou (L_1) do 2 mm silné safírové desičky (WLC) za účelem generace superkontinua (modrá). Superkontinuum je kolimováno mimoosovým parabolickým zrcadlem (PM) a následně rozděleno širokopásmovým děličem svazku (BS) na měřicí a referenční svazek. Ty jsou pak fokusovány do rotující kvety se vzorkem pomocí sférických zrcadel (M_1 , M_2), po průchodu kvetou opět kolimovány sférickými zrcadly (M_3 , M_4), a následně fokusovány achromatickou čočkou (L_3) na vstupní šterbinu spektrometru. Na výstupu spektrometru jsou měřicí i referenční svazek detekovány diodovými poli (DA) nebo po průchodu výstupní šterbinou diodami (P_3 , P_4). V některých případech lze využít detekci před spektrometrem (diody P_1 , P_2). Tato alternativa se využívá v případě použití úzkopásmového měřicího svazku. Vzájemné zpoždění mezi jednotlivými svazky je řízeno pomocí zpožďovacích linek (DL_1 , DL_2), přičemž rovnoběžnost svazků je zajištěna pomocí apertur (A_1 - A_4). Velikost excitační stopy ve vzorku je nastavena vhodnou volbou fokusační optiky (L_1 , L_2). Fotografie v dolní části obrázku zachycuje všechny čtyři svazky dopadající do rotující kvety se vzorkem. V levé části fotografie jsou dvě sférická zrcadla fokusující referenční a měřicí svazek. V pravé části kvety s motorem (ve schématu označen M). (Foto: Pavel Chábera)

Dynamika molekulárních procesů

Standardní výstup pump-probe experimentu je znázorněn na prostředním panelu obr. 7. Detekční systém měří transientní absorpční spektra ve zvolených časech po excitaci (typicky 150–250 časových bodů) a tato spektra pak tvoří matici dat, kde na vodorovné ose je vlnová délka a na svislé ose čas. Konkrétní příklad na obr. 7 znázorňuje dynamiku přenosu energie ve světlosběrném komplexu obrněnek zvaném peridinin-chlorophyll-protein (PCP) [26]. Tento protein obsahuje několik molekul karotenoidů, které zachycují sluneční záření a získanou energii předávají na molekuly chlorofylu. Transientní absorpční spektra (vodorovné řezy matice dat) ve třech různých časech po excitaci karotenoidu na 500 nm jsou znázorněny v horním panelu obr. 7. První spektrum, měřené 200 fs po excitaci, obsahuje široký absorpční spektrální pás, který přísluší tzv. absorpci z excitovaného sta-

vu karotenoidu. Kromě tohoto spektrálního pásu lze ve spektru rovněž identifikovat negativní absorpci ve spektrální oblasti pod 550 nm. Tato negativní absorpce vzniká v oblasti stacionární absorpce karotenoidu, jelikož přechod karotenoidu do excitovaného stavu snižuje koncentraci molekul donoru v základním stavu, což vede ke snížení absorpce. Úzký pás negativní absorpce s maximem na 672 nm odpovídá maximu stacionární absorpce chlorofylu a jeho přítomnost v transientním absorpčním spektru měřeném 200 fs po excitaci znamená, že chlorofyl je v excitovaném stavu. To jasně ukazuje na rychlý přenos energie mezi karotenoidem a chlorofylem, jelikož ten nemá prakticky žádnou absorpci na excitační vlnové délce 500 nm a nemůže se tudíž dostat do excitovaného stavu prostřednictvím přímé excitace. Transientní absorpční spektra měřená v pozdějších časech po excitaci (1 a 10 ps) charakterizují přenos energie: spektrální pásy příslušející karotenoidu mizí za současného zvětšování intenzity spektrálního pásu chlorofylu.

Dynamiku celého procesu je možné vysledovat pomocí kinetik (svislé řezy matice dat) znázorněných ve spodním panelu obr. 7. Kinetiky měřené v blízkosti maxim transientních absorpčních pásů karotenoidu (488 a 630 nm) dohasínají se stejnou časovou konstantou jako narůstá intenzita transientního absorpčního pásu chlorofylu na 672 nm. Tyto kinetiky lze fitovat buď jednotlivě nebo pomocí tzv. globálního fitování, kdy se fitují současně kinetiky měřené na různých vlnových délkách. V případě zobrazeném na obr. 7 získáme pomocí globálního fitování (kinetiky na všech vlnových délkách jsou fitovány současně) časovou konstantu přenosu energie mezi karotenoidem a chlorofylem. Tato časová konstanta je 2,8 ps a jasně ukazuje na nezbytnost použití femtosekundové spektroskopie ke sledování přenosu energie ve fotosyntetických proteinech.

Data zobrazená v obr. 7 lze samozřejmě zobecnit na jakýkoliv dynamický systém. Základní podmínkou je, aby molekula, jejíž excitovaný stav je výchozím bodem sledované reakce (přenos energie, přenos elektronu, izomerizace atd.), měla absorpční spektrum, které umožní selektivní excitaci této molekuly. Další nezbytnou podmínkou je rozumně definované spektrum produktu sledované reakce (excitovaný stav donoru v případě přenosu energie, radikál v případě přenosu elektronu, atd.). V současné době se v naší laboratoři kromě studia přenosu energie ve fotosyntetických systémech (včetně syntetických molekulárních systémů s cílem napodobit přírodní fotosyntetické procesy) zabýváme zejména dynamikou excitovaných stavů karotenoidů a procesy přenosu elektronu v různých syntetických systémech.

Další využití

Mimo základní měření transientních absorpčních spekter popsané výše lze femtosekundový systém v naší laboratoři využít k dalším experimentům. V současné době testujeme metodu nekoherentní interakce tří pulzů, tzv. pump-dump-probe (PDP) spektroskopii [27]. V tomto případě se využívá dvou parametrických zesilovačů jako zdrojů excitačního záření. Použití dvou nezávislých excitačních pulzů rozšiřuje možnosti transientní absorpce, jelikož umožňuje manipulaci s excitovanými stavy, která není dostupná v základním režimu transientní absorpce. Použijeme-li opět příkladu znázorněného na obr. 7, první excitační pulz slouží ke „standardní“ excitaci na 510 nm, která převede karotenoidy do excitovaného stavu. Na rozdíl od klasické transientní absorpce ale v přípa-

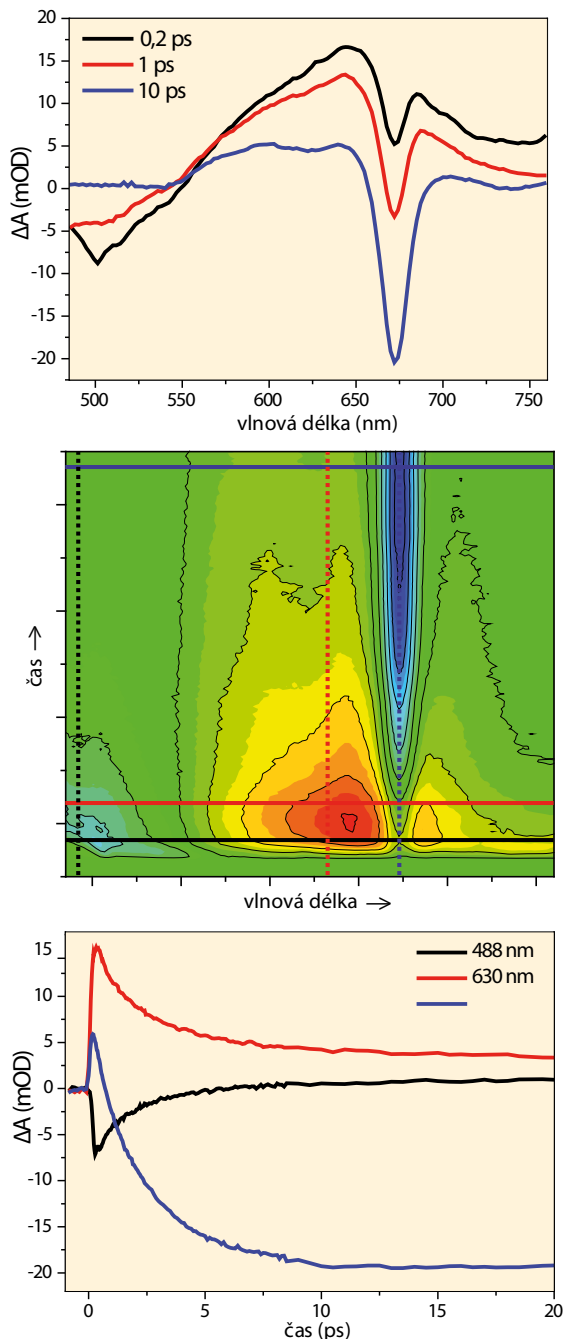
dě PDP aplikujeme druhý excitační pulz, který bude mít vlnovou délku 630 nm, a bude tudíž v rezonanci s absorpcí z excitovaného stavu karotenoidu. To umožní přechod karotenoidu do vyššího excitovaného stavu, který není dosažitelný přímo ze základního stavu. Následný měřicí pulz pak měří dynamiku relaxace karotenoidu z vyššího excitovaného stavu. Změnami zpoždění mezi třemi pulzy a použitím různých vlnových délek druhého excitačního pulzu lze získat informaci o dynamice excitovaných stavů nedosažitelné klasickou transientní absorpcí.

Kromě těchto dvou variant transientní absorpce je popsán femtosekundový laserový systém v současné době využíván i k jiným spektroskopickým měřením, jako například měření nelineárního indexu lomu a k měření dvoufotonové či vícefotonové absorpce optického prostředí ve femtosekundové oblasti metodou z-scan, studiu parametrických procesů, nelineárních procesů spojených se susceptibilitou 3. řádu a dalších jevů.

Poděkování. Tato práce byla finančně podpořena výzkumným záměrem MŠMT (MSM6007665808) a grantem GAČR 202/09/1330.

Literatura

[1] A. L. Schawlow, C. H. Townes: „Infrared and optical masers“, *Phys. Rev.* **29**, 940 (1958).
 [2] N. G. Basov, A. M. Prokhorov: „Possible methods of obtaining active molecules for a molecular oscillator“, *J. Exp. Theor. Phys. USSR* **28**, 249 (1955).
 [3] A. M. Prokhorov: „Molecular amplifier and generator for submillimeter waves“, *Sov. Phys. JETP* **7**, 1140 (1958).
 [4] T. H. Maiman: „Stimulated optical radiation in ruby“, *Nature* **187**, 493 (1960).
 [5] T. H. Maiman: „Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby“, *Phys. Rev. Letters* **4**, 564 (1960).
 [6] F. J. McClung, R. W. Hellwarth: „Giant optical pulsations from ruby“, *Journal of Applied Physics* **33**, 828 (1962).
 [7] E. Chen, R. A. Goldbeck, D. S. Kliger: „Nanosecond time-resolved spectroscopy of biomolecular processes“, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 327 (1997).
 [8] L. E. Hargrove, R. L. Fork, M. A. Pollack: „Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation“, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 4 (1964).
 [9] W. Mocker, R. J. Collins: „Mode competition and self-locking effects in a Q-switched ruby laser“, *Appl. Phys. Lett.* **7**, 270 (1965).
 [10] H. E. P. Ippen, C. V. Shank, A. Dienes: „Passive mode locking of the cw dye laser“, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 348 (1972).
 [11] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank: „Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation“, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987).
 [12] F. Krausz a kol.: „Femtosecond solid-state lasers“, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2097 (1992).
 [13] M. Hentschel a kol.: „Attosecond metrology“, *Nature* **414**, 509 (2001).
 [14] J.-C. Diels, W. Rudolph: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena, Second Edition (Optics and Photonics Series)*, Academic Press 2006.
 [15] E. Snitzer: „Proposed fiber cavities for optical masers“, *J. Appl. Phys.* **23**, 36 (1961).
 [16] M. J. F. Digonnet: *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, 2nd edn., CRC Press, Boca Raton, FL 2001.
 [17] J. C. Knight a kol.: „All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding“, *Opt. Lett.* **21**, 1547 (1996).
 [18] J. C. Knight: „Photonic crystal fibres“, *Nature* **424**, 847 (2003).
 [19] R. R. Alfano, S. L. Shapiro: „Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses“, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 592 (1970).
 [20] R. R. Alfano: *The Supercontinuum Laser Source*, Springer, New York 1989.
 [21] J. M. Dudley, J. R. Taylor: „Ten years of nonlinear optics in photonic crystal fibre“, *Nature Photon.* **3**, 85 (2009).
 [22] P. Hannaford (Ed.), *Femtosecond Laser Spectroscopy*, Springer 2005.
 [23] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail.html



Obr. 7 Transientní absorpční spektra získaná excitací peridinin-chlorofylového proteinu (PCP) na 500 nm. Prostřední panel ukazuje kompletní matici dat po korekci disperze. Vodorovné plné čáry v matici dat označují časy 0,2, 1 a 10 ps po excitaci. Transientní absorpční spektra v těchto časech jsou znázorněna v horním panelu. Svislé přerušované čáry v matici dat označují vlnové délky charakteristických spektrálních pásů. Kinetiky měřené na těchto vlnových délkách jsou znázorněny v dolním panelu.

[24] M. Chergui, A. H. Zewail: „Electron and X-ray methods of ultrafast structural dynamics: Advances and applications“, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 28 (2009).
 [25] T. Polívka, V. Sundström: „Ultrafast dynamics of carotenoid excited states – From solution to natural and artificial systems“, *Chem. Rev.* **104**, 2021 (2004).
 [26] D. Zigmantas, R. G. Hiller, V. Sundström, T. Polívka: „Carotenoid to chlorophyll energy transfer in the peridinin-chlorophyll-a-protein complex involves an intramolecular charge transfer state“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 16760 (2002).
 [27] E. Papagiannakis, M. Vengris, D. S. Larsen, I. H. M. van Stokkum, R. G. Hiller, R. van Grondelle: „Use of ultrafast dispersed pump-dump-probe and pump-repump-probe spectroscopies to explore the light-induced dynamics of peridinin in solution“, *J. Phys. Chem. B* **110**, 512 (2006).

» Použití dvou nezávislých excitačních pulzů rozšiřuje možnosti transientní absorpce, jelikož umožňuje manipulaci s excitovanými stavy. «