

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**CARS-Mikroskopie:
Entwicklung und Anwendung**

Thomas Hellerer

aus
München

2004

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von PD. Dr. A. Zumbusch betreut.

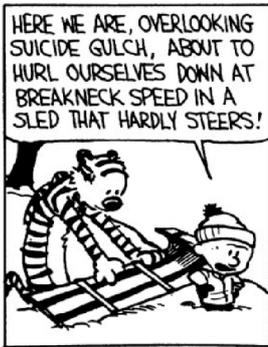
Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 23. Januar 2004

Thomas Hellerer

Dissertation eingereicht am 23. Januar 2004
1. Gutachter: PD. Dr. A. Zumbusch
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Bräuchle
Mündliche Prüfung am 12. März 2004



Danksagung

Der bei weitem größte Dank gebührt Uli für ihre uneingeschränkte Unterstützung - leider viel zu oft zu ihrem eigenen Nachteil. Ohne ihren vorläufigen Verzicht auf eine eigene Karriere wäre es außerdem unmöglich gewesen, schon jetzt eine wundervolle Familie zu gründen.

Andreas Zumbusch danke ich für seine hervorragende Betreuung und sein Vertrauen in meine Fähigkeiten und mein Können. Unser freundschaftliches Verhältnis hat diese Zeit sehr bereichert.

Professor Christoph Bräuchle danke ich für das angenehme Umfeld an seinem Lehrstuhl und das perfekt ausgestattete Laserlabor.

Meinen beiden Diplomanden Alexander Schiller und Ondrej Burkacky danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, die mir sehr viel Spaß bereitet hat. Ihre Motivation und Umsetzung eigener Ideen schufen eine ausgesprochen produktive Arbeitsatmosphäre. Auch Annika Enejder sei an dieser Stelle gedankt, die vor allem mit ihrer Begeisterung für CARS sogar Rückschläge vergessen machte. Michel Orrit danke ich für seine vorbildliche Art, Physik zu betreiben. Thomas Rätchel danke ich dafür, daß er mich einen Einblick in die Biologie erhaschen ließ. Meinen F-Praktikanten Oswald Krotz, Lorenz Herdeis, Felix Schäfer und Marc Thormählen danke ich für ihre interessierte Mitarbeit.

Meinen Mitstreitern danke ich: allen voran Peter Zehetmayer *für alles*, Gregor Jung für seine fruchtbaren Ideen, Christian Hellriegel für seinen ausgefallenen Humor, Ralf Bausinger für seine soziale Ader, Moritz Ehrl für seine praktische Weisheit und Katarina Logg für die vergnüglichen Kaffepausen. Auch allen anderen ungenannten Kolleginnen und Kollegen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Betriebsklima.

Bei der Feinmechanik- und Elektronik-Werkstatt bedanke ich mich für ihre sehr guten Arbeiten, besonders aber bei Herrn Straube und Axel Gerstdorf.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	8
2.1	Nichtlineare Optik	8
2.1.1	Die MAXWELLSchen Gesetze in Materie	8
2.1.2	Herleitung der nichtlinearen Wellengleichung	11
2.1.3	Effekte 2. Ordnung	14
2.1.4	KERR-Effekt	22
2.2	CARS	26
2.2.1	Die Intensität des CARS-Signals	27
2.2.2	Die Suszeptibilität des CARS-Prozesses	28
2.3	Dispersion der Laserpulse	37
2.3.1	Die drei Geschwindigkeiten eines Laserpulses	40
2.3.2	Das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt	44
2.3.3	Das Spektrogramm eines Laserpulses	47
2.3.4	Zusammenfassung der Laserpuls-Dispersion	51
2.4	Multi-Photonen-Korrelationsspektroskopie	54
2.4.1	Korrelations-Spektroskopie in zwei Dimensionen	60
2.4.2	Korrelationsspektroskopie in anderen Dimensionen	64

3	Experiment	66
3.1	Das Lasersystem	66
3.1.1	Gepulster Laserbetrieb und Modenkopplung	67
3.1.2	Der Femtosekunden-Oszillator	70
3.1.3	Der regenerative Verstärker	72
3.1.4	Der optisch parametrische Verstärker (OPA)	76
3.2	Mikroskopie	79
3.2.1	Das Auflösungsvermögen	79
3.2.2	Anregung mit zwei Farben	85
3.2.3	Phasenanpassung im Mikroskop	87
3.3	CARS-Korrelations-Spektroskopie	89
3.3.1	Die Probe	90
3.3.2	Der optische Aufbau	90
3.3.3	Überlagerung der beiden Anregungs-Laserpulse	93
3.3.4	Das Mikroskop für Epi-Detektion	93
3.3.5	Unterdrückung der Dunkelzählrate	96
3.3.6	Der Hardware-Autokorrelator	96
3.4	Spektral fokussierte CARS-Mikroskopie	99
3.4.1	Der Stretcher	99
3.4.2	Die interferometrische Autokorrelation	103
3.4.3	Das <i>Chirpen</i> der Laserpulse	106
3.4.4	Das Mikroskop für Detektion in Transmission	109
3.4.5	Getriggerte und gepufferte Datenerfassung	110
3.4.6	Die Probe	112
3.4.7	Messung einer CARS-Kreuzkorrelation	112
3.4.8	Messung eines CARS-Spektrogramms	113
3.4.9	Mikroskopische Aufnahme eines CARS-Bildes	114

4	Diskussion der Ergebnisse	118
4.1	Spektral fokussierte CARS-Mikroskopie	118
4.1.1	Die Pulsdauer τ	121
4.1.2	Der <i>Chirp</i> -Parameter b	126
4.1.3	Das CARS-Spektrogramm	129
4.1.4	Die CARS-Kreuzkorrelation	132
4.1.5	Mikroskopische Aufnahme eines CARS-Bildes	134
4.2	CARS-Korrelations-Spektroskopie	137
4.2.1	Größenbestimmung der Partikel	138
4.2.2	Viskositätsbestimmung der Lösung	142
5	Zusammenfassung und Ausblick	146

Kapitel 1

Einleitung

Das Bestreben des forschenden Menschen seine Umgebung immer genauer zu untersuchen, führte zu der Entwicklung von Werkzeugen, die die Wahrnehmungsfähigkeit seiner Sinnesorgane erweitern. Zweifellos hat die biologische Forschung in dieser Hinsicht vor allem von der optischen Mikroskopie profitiert. Das Verlangen bisher unbeobachtete zelluläre Prozesse sichtbar zu machen, beflügelt noch heute die Weiter- und Neu-Entwicklung mikroskopischer Techniken.

So wurde die Fluoreszenz-Mikroskopie im letzten Jahrzehnt derart erfolgreich, daß heute ein entsprechendes Mikroskop in vielen biologischen Labors zur Standard-Ausrüstung zählt. Der Grund ist die zunehmende Zahl hochselektiver Farbstoffe, über die die Wissenschaftler zur Markierung der Proben verfügen. Aber nicht nur die Präparation der untersuchten Objekte, sondern auch die Optik im Mikroskop ist einer fortwährenden Entwicklung unterworfen. So trug der moderne konfokale Strahlengang gleichfalls zum großen Erfolg der Fluoreszenz-Methode bei [1]. Er bietet eine bis dahin unerreichte hohe räumliche Auflösung nahe des optischen Limits. Sogar die Art der benutzten Lichtquellen änderte sich im Lauf der Zeit. Die moderne Beleuchtung besteht aus einem Laser, der erst die konfokale Mikroskopie ermöglichte. Mit der kommerziellen Verfügbarkeit von ultrakurzen Lasern [2, 3] fand neuerdings eine weitere Entwicklung in Richtung nichtlinearer Mikroskopie statt. Ihr bekanntester Vertreter ist die Zwei-Photonen-Mikroskopie [4].

Die Vorteile von Mehr-Photonen- gegenüber Ein-Photonen-Techniken sind vielfältig [5]: Die nichtlineare Intensitätsabhängigkeit der Anregung beschränkt diese auf das Fokolvolumen. Damit ist eine hohe räumliche Auflösung verbunden, die mit derjenigen in der konfokalen Mikroskopie vergleichbar ist. Weil hier aber nicht die Detektion, sondern die Anregung auf den Fokus reduziert ist, wird die Belastung der Probe weitgehend vermieden. Die Verwendung von nahinfraroten im Gegensatz zu sichtbaren Laserwellenlängen hat den Vorteil, daß jene in Materie

weniger gestreut werden. Dies erlaubt eine größere Eindringtiefe in die Probe. Hinzu kommt, daß photochemische Reaktionen, die zur Zellschädigung führen, bei diesen Wellenlängen seltener auftreten. Außerdem wird bei Mehr-Photonen-Prozessen das Signal blauverschoben zur Anregung erzeugt. Damit überlappt es nicht spektral mit der rotverschobenen Auto-Fluoreszenz der Probe. So kann diese durch geeignete Filter in der Detektion eliminiert und ihr störender Einfluß auf die Messungen unterdrückt werden.

Trotz des großen Erfolgs der Fluoreszenz-Mikroskopie verhindern zwei wesentliche Nachteile den uneingeschränkten Einsatz: Die Selektivität der Farbstoffe beruht auf der spezifischen chemischen Bindung an das Probenmolekül. Dies erfordert eine aufwendige Präparation der Proben, die vor der Untersuchung angefärbt werden müssen (engl. labeling). In den meisten Fällen beeinflussen die angebondenen Farbstoffe die untersuchten Probenmoleküle. Viele kleinere Moleküle verlieren sogar ihre Funktionsfähigkeit durch den Fluoreszenznachweis ganz. Er kann dann nur unter Beeinflussung der natürlichen Abläufe in der Zelle geführt werden, wenn diese dabei nicht sogar getötet wird. Der zweite wesentliche Nachteil besteht darin, daß Farbstoffe photochemischen Reaktionen unterliegen. Als Folge davon bleichen sie aus. Ein einzelnes Farbstoffmolekül emittiert typischerweise bis zu 10^6 Photonen. Langzeitbeobachtungen, die die Fluoreszenz-Intensität als Indikator für zelluläre Prozesse verfolgen, sind deshalb auf eine maximale (effektive) Beobachtungszeit beschränkt.

Aus diesen Gründen ist eine mikroskopische Technik wünschenswert, die spezifisch ist, aber keine Markierung der Proben erfordert. Als Basis für einen molekülspezifischen Kontrast können Schwingungsspektren dienen: Organische Moleküle besitzen in der Regel verschiedene funktionelle Gruppen. Deren Normalschwingungen werden nicht stark von dem Rest des Moleküls beeinflusst. Deshalb setzt sich das Schwingungsspektrum eines Moleküls unter anderem aus den einzelnen Banden dieser Gruppen zusammen. Weist man in einem Experiment eine solche Bande nach, kann man auf die Existenz der entsprechenden funktionellen Gruppe schließen und damit einen selektiven chemischen Kontrast in der Mikroskopie erzeugen.

Dafür bieten sich zwei Nachweismethoden an: Zum einen die Infrarot-Mikroskopie [6], die auf der Absorption der Molekülschwingungen im Infraroten beruht. Wegen der benutzten Wellenlängen können nur reflektierende Optiken mit geringen numerischen Aperturen verwendet werden. Zusammen mit dem größeren optischen Limit im Infraroten resultiert daraus ein Auflösungsvermögen des Mikroskops von mehreren Mikrometern. Dies entspricht den Ausmaßen einer Zelle und ist deshalb für intrazelluläre Untersuchungen unzureichend. Ein weiterer Nachteil besteht in der intensiven Absorption von Wasser, dem Hauptbestandteil der Zellen. Dessen breite Banden überdecken einen Großteil des infraroten Spektralbereichs

und behindern dadurch den Zugang zu den gewünschten Banden.

Eine alternative Technik zur Erzeugung von Schwingungskontrast stellt die RAMAN-Mikroskopie dar [7]. Ihr Kontrastmechanismus beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen, deren Energie unabhängig von der verwendeten Laserwellenlänge um den RAMAN-Shift erniedrigt wird. Die auf das Molekül übertragene Energie entspricht derjenigen eines Schwingungsquants und ist deshalb molekülspezifisch. Diese Methode erlaubt es, die benutzte Laserwellenlänge in den sichtbaren Spektralbereich zu verlegen und dort das bessere optische Auflösungsvermögen zu nutzen. Die inelastische Streuung ist allerdings ein seltenes Ereignis. Dies zeigt sich in den Streuquerschnitten des spontanen RAMAN-Prozesses, die im allgemeinen nur 10^{-30} cm² betragen. Dagegen sind Fluoreszenzquerschnitte in der Regel um 14 Größenordnungen größer. Aus diesem Grund verdeckt selbst eine schwache Auto-Fluoreszenz der Probe das ebenfalls rotverschobene RAMAN-Signal und erschwert dessen Detektion. Wegen der geringen Effizienz der Streuung sind in der RAMAN-Mikroskopie Laserleistungen von mehreren 10 mW nötig [8], um eine vertretbare Integrationszeit zu erhalten. Dies verhindert aber die Beobachtung von lebenden Zellen und damit die Untersuchung zellulärer Vorgänge. Einen Ausweg aus dem Dilemma bietet die Verstärkung des RAMAN-Signals durch die Ausnützung zusätzlicher Resonanzen beim Streuprozess. Diese können von den elektronischen Zuständen der Moleküle selbst oder von Plasmonen hinzugefügter kolloidaler Partikel stammen (SERS) [9, 10]. Im ersten Fall führen die dazu notwendigen Laserwellenlängen im UV zu photochemischen Reaktionen in der Zelle und schädigen diese. Im zweiten Fall bereitet die kontrollierte Markierung der Proben mit den Silber- oder Gold-Partikeln Probleme.

Eine Abwandlung des RAMAN-Effekts ist die KOHÄRENTE ANTI-STOKES RAMAN STREUUNG (CARS). Für ihre im Vergleich größeren Streuquerschnitte sind keine zusätzlichen Resonanzen notwendig. Die größere Effizienz beruht hingegen auf der Induzierung der RAMAN-Streuung durch das Einstrahlen einer zweiten Laserwellenlänge und auf der kohärenten Natur von CARS. Neben der gesteigerten Effizienz hat CARS aber noch weitere wesentliche Vorteile gegenüber dem spontanen RAMAN-Effekt: Im Gegensatz zu diesem handelt es sich bei CARS um einen Mehr-Photonen-Prozess. Die zu Beginn erwähnten Vorteile der nichtlinearen Mikroskopie, wie das bessere optische Auflösungsvermögen und die Blauverschiebung des Signals, treffen auch hier zu. Die benötigten zeitlich gemittelten Laserleistungen betragen aufgrund der Effizienz-Steigerung nur wenige 100 μ W und lassen *in vivo* Studien von Zellen zu [11]. Im Gegensatz zur Fluoreszenz-Methode oder SERS müssen die Proben nicht präpariert, sondern können direkt untersucht werden. Eine mit der Zeit fortschreitende Signalabnahme, die in der Fluoreszenz-Mikroskopie durch das Photobleichen der Farbstoffe auftritt, findet bei CARS nicht statt und erlaubt

prinzipiell eine beliebig lange Beobachtungszeit.

Trotz der offensichtlichen Vorteile von CARS soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß die Sensitivität der CARS-Mikroskopie um Größenordnungen unter derjenigen der Fluoreszenz-Mikroskopie liegt. Während es mit letzterer möglich ist, sogar einzelne Farbstoffe von wenigen Nanometern Größe nachzuweisen [12], ist CARS auf Streuer mit einem Durchmesser von mindestens 50 bis 100 nm angewiesen [13]. Die Kohärenz der Signalerzeugung ist hier der limitierende Faktor. Sie verliert ihre Effizienz-steigernde Wirkung auf den Streuprozess, wenn die Ausmaße der Streuer die benutzten Wellenlängen unterschreiten. Die CARS-Mikroskopie darf deshalb nicht als Alternative, sondern muß als Ergänzung zur Fluoreszenz-Mikroskopie angesehen werden. Ihr Einsatz ist überall dort sinnvoll, wo die Fluoreszenz-Technik aufgrund der erwähnten Beschränkungen versagt. Als Beispiel sei hier der intrazelluläre Nachweis von kleinen Molekülen wie NO genannt.

Im Gegensatz zur CARS-Mikroskopie kann die CARS-Spektroskopie auf eine lange Vergangenheit zurückblicken [14]. Wurde auch das erste CARS-Mikroskop schon 1982 von DUNCAN beschrieben [15], ließen doch weitere Veröffentlichungen zu dieser Mikroskopie-Technik bis 1999 auf sich warten. In diesem Jahr belebte ZUMBUSCH die CARS-Mikroskopie neu [11]. Er benutzte statt der infraroten, sichtbare Wellenlängen und führte eine kollineare Anregungsgeometrie ein. Dadurch konnte das räumliche Auflösungsvermögen und die Qualität der Abbildungen wesentlich verbessert werden. Daß die Beobachtung lebender Zellen möglich ist, wurde durch Abbildungen von Mitochondrien gezeigt. Aufgrund dieser Weiterentwicklung war das internationale Interesse an der CARS-Mikroskopie geweckt. Während der Entstehungszeit der vorliegenden Arbeit sind bisher über 20 weitere Publikationen zu diesem Thema von Gruppen aus Amerika, Japan und Europa erschienen. Die Bedeutung der CARS-Mikroskopie für das allgemeine Interesse ist zudem durch eigene Sessions auf internationalen Konferenzen gewürdigt worden. Im folgenden soll deshalb ein kurzer Abriß über die wichtigsten Entwicklungen auf diesem Gebiet gegeben werden. Er ist nicht chronologisch, sondern thematisch geordnet.

Die spektrale Selektivität von CARS ist ein Eckpfeiler dieser Mikroskopie-Methode und wurde fortwährend verbessert. Anders als beim RAMAN-Effekt tragen zur Erzeugung des CARS-Signals nicht nur die molekularen Schwingungen, sondern auch ein nichtresonanter Anteil bei. Weil er als störender Untergrund die spektrale Selektivität beeinträchtigt, waren viele Bemühungen auf seine Unterdrückung gerichtet. Der Einsatz von Polarisatoren zu diesem Zweck, der aus der CARS-Spektroskopie bekannt ist, wurde von CHENG demonstriert [16]. Er beschrieb auch eine neue Anregungsgeometrie, die Rückstreu- oder Epi-Detektion [17]. Sie vermindert den gemessenen, nichtresonanten Anteil der Umgebung eines kleinen

untersuchten Streuers. Zur Diskriminierung des instantanen Untergrunds wurde von Volkmer et al. auch ein anderes Verfahren vorgeschlagen, das die Lebensdauer der im CARS-Prozeß erzeugten Kohärenzen ausnutzt [18].

Zu Beginn der CARS-Mikroskopie wurden aus lasertechnischen Gründen Femtosekunden-Pulse zur Anregung verwendet. Wegen der großen Bandbreiten war die spektrale Auflösung dementsprechend unbefriedigend. Mit 150 cm^{-1} übertraf sie die molekularen Banden von 10 cm^{-1} bei weitem, die in kondensierter Phase typischerweise beobachtet werden. Erst seit kurzem sind synchronisierte Pikosekunden-Laser mit einer hohen Repetitionsrate verfügbar [19]. Durch deren schmalere Bandbreite von 15 cm^{-1} konnte nun auch der Hauptteil der Pulsenergien für die Erzeugung des resonanten Anteils des CARS-Signals genutzt werden, anstatt den nichtresonanten Anteil zu bevorzugen.

Die spät einsetzende Entwicklung kommerzieller Pikosekunden-Laser liegt vor allem daran, daß sie nicht so robust und zuverlässig sind wie Femtosekunden-Laser. Deswegen sind nach wie vor Alternativen gefragt, die die spektrale Selektivität auf Basis von Femtosekunden-Pulsen verbessern. Dazu gehören auch jüngst entwickelte Verfahren der kohärenten Kontrolle: Die Laserpulse werden hier in einem *pulse shaper* Phasen- und Amplituden-geformt und so der Natur der molekularen Schwingungen angepaßt. Die Gruppe um Silberberg konnte auf diese Weise eine Verbesserung der spektralen Auflösung vorweisen [20, 21]. Es gelang ihr sogar mit einem ultra-breitbandigen Laser, die beiden für CARS benötigten Laserwellenlängen mit einem einzigen Laserpuls zur Verfügung zu stellen [22]. Trotz dieses bahnbrechenden Erfolgs hat der Ansatz der kohärenten Kontrolle einen Nachteil. Die Erzeugung des nichtresonanten Untergrundes wird nicht verhindert, sondern nur durch die phasenrichtige Streuung in der Detektion unterdrückt. Der Hauptteil der Pulsenergien wird also wie in allen anderen CARS-Techniken mit Femtosekunden-Pulsen verschwendet.

Neben der technischen Weiterentwicklung wurden aber auch erste Anwendungen der CARS-Mikroskopie veröffentlicht. POTMA bestimmte die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine Zellmembran, indem er den Isotopeneffekt in der Schwingungs-Spektroskopie ausnutzte [23]. Andere Untersuchungen an künstlichen Zellmembranen von Vesikeln gaben Aufschluß über Phasenübergänge [24] und die Struktur der wässrigen Umgebung an deren Oberfläche [25].

Die bisherige Forschung in der CARS-Mikroskopie kann folgendermaßen zusammengefaßt werden: Zwar ist die technische Entwicklung weit fortgeschritten, die Anwendung auf biologische Fragestellungen erschöpft aber bei weitem nicht das Potential der Methode. Für die Etablierung der CARS-Mikroskopie in der Zellbiologie ist es deshalb von entscheidender Bedeutung, neue Anwendungen zu finden und die Fluoreszenz-Mikroskopie auf diese Weise zu ergänzen. Erste Schritte

in diese Richtung wurden von unserer Gruppe unternommen und werden im letzten Kapitel dieser Arbeit dargestellt.

Das Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines CARS-Mikroskopie-Experiments mit gepulsten Lasern und die Anwendung der CARS-Mikroskopie auf andere Techniken und biologische Problemstellungen. Nach der zeitaufwendigen Aufbauarbeit, die die Eigenkonstruktion des Mikroskops einschloß, gelang die erfolgreiche Anwendung von CARS auf die Korrelations-Spektroskopie. Diese analysiert die Diffusion von Partikeln in Lösungen anhand von Signalfluktuationen in einem eng begrenzten Volumen. Im Vergleich zur weit verbreiteten Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS) [26, 27, 28] entfällt bei CARS die aufwendige Präparation der Proben, ohne dabei die chemische Selektivität zu beeinträchtigen. Da das CARS-Signal außerdem empfindlicher von der Größe der diffundierenden Partikel abhängt als die Fluoreszenz, können Aggregationsprozesse leichter beobachtet werden. Meine Bemühungen betrafen sowohl die theoretische Herleitung der CARS-Korrelationsfunktion als auch ihre experimentelle Bestätigung [13]. Kurze Zeit später wurde auch von der Gruppe um X.S. Xie ein solches Experiment publiziert [29].

Außerdem wurden von mir Anwendungen in der Biologie gesucht und Messungen an lebenden Zellen unternommen. Dabei stellte es sich aber heraus, daß die spektrale Selektivität des ursprünglichen Aufbaus aufgrund der verwendeten Femtosekunden-Pulse unzureichend war. Auch die erwähnte Polarisierungstechnik und Epi-Detektion brachte nicht den erwünschten Erfolg, da darunter die Sensitivität der CARS-Methode leidet. Deshalb wurde von mir eine neue, universelle Technik für die spektral hochauflösende Femtosekunden-Spektroskopie und -Mikroskopie entwickelt: die *spektrale Fokussierung*. Nicht-spektroskopische Experimente waren zuvor mit einer analogen Methode veröffentlicht worden [30, 31]. Beide nutzen den Umstand aus, daß in einem linear gechirpten Laserpuls nicht alle Frequenzkomponenten zum selben Zeitpunkt präsent sind. Dies führt zur Steigerung der spektralen Auflösung. Durch die richtige zeitliche Streckung der Laserpulse kann ihre gesamte Bandbreite in einer Zwei-Photonen-Anregung auf einen schmalbandigen Spektralbereich *fokussiert* werden. Mit diesem Ansatz konnte eine nahezu 100-fache Steigerung in der spektralen Auflösung erzielt werden, welche nun ca. 3 cm^{-1} beträgt. Im Gegensatz zu allen anderen CARS-Techniken mit Femtosekunden-Pulsen wird mit dieser Methode die gesamte Pulsenergie genutzt, um den resonanten Anteil des CARS-Signals zu erzeugen [32]. Der Vorteil gegenüber vergleichbaren Pikosekunden-Lasersystemen ist die Flexibilität, die für die optimale Anregung in der nichtlinearen Spektroskopie notwendig ist. Von Probe zu Probe und von einer nichtlinearen Technik zur anderen variieren die optimalen Laserpulsdauern und Bandbreiten. Nur die *spektrale Fokussierung* erlaubt die Anpassung beider Parameter an das jeweilige Experiment durch

die freie Wahl des *Chirps*. Damit übertrifft sie die feste Parametereinstellung eines Pikosekunden-Lasersystems.

Eine inhaltliche Teilung der vorliegenden Schrift war unvermeidlich: Jeder der folgenden Abschnitte beschäftigt sich einerseits mit der technischen Weiterentwicklung der CARS-Mikroskopie in Form der *spektralen Fokussierung* oder andererseits mit einer Anwendung der CARS-Mikroskopie in Form der CARS-Korrelations-Spektroskopie. Im einzelnen werden folgende Themen in den Kapiteln dieser Arbeit angesprochen: Kapitel 2 führt in die zum Verständnis notwendige Theorie der nichtlinearen Optik ein und behandelt im speziellen den CARS-Prozeß. Darüberhinaus werden die theoretischen Grundlagen für die beiden wesentlichen Experimente dieser Arbeit in den zwei Kapiteln *Dispersion von Laserpulsen* und *CARS-Korrelations-Spektroskopie* erarbeitet. In Kapitel 3 wird zuerst der experimentelle Aufbau, nämlich das gepulste Lasersystem und das selbst entwickelte Mikroskop in ihrer Funktionsweise beschrieben. Anschließend wird jeweils die Vorgehensweise in den beiden Experimenten erläutert. In Kapitel 4 werden dann, nach Experiment getrennt, die jeweils erzielten Resultate vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5 faßt die Erkenntnisse zusammen und stellt erste Messungen, die den Nachweis von kleinen intrazellulären Molekülen zum Ziel haben, am Beispiel des NO-Moleküls vor.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Nichtlineare Optik

Die KOHÄRENTE ANTI-STOKES RAMAN STREUUNG (CARS) wird als Spezialfall des Vier-Wellen-Mischens durch die nichtlineare Optik beschrieben. Deshalb werden deren Grundlagen in diesem Kapitel erarbeitet. Außerdem beruht die Funktionsweise des verwendeten Lasersystems auf weiteren nichtlinear optischen Effekten wie der Erzeugung der zweiten Harmonischen, der optisch parametrischen Verstärkung und dem KERR-Effekt. Aus diesem Grund wird auch auf diese Phänomene detailliert eingegangen. Die Darstellung lehnt sich an die Vorlesung *Quantenoptik* von A. LAUBERAU und an das zugehörige Skript von A. BRODSCHELM an [33]. Sie wurde aber von mir in vielen Punkten erweitert und abgeändert, um dem mit der Materie nicht vertrauten Leser Klarheit zu verschaffen und bestimmte Details genauer zu behandeln.

Den Ausgangspunkt der theoretischen Behandlung bilden die MAXWELLSchen Gesetze. Aus ihnen wird der Kern der Theorie, nämlich die nichtlineare Wellengleichung abgeleitet. Unter verschiedenen Randbedingungen wird diese Differentialgleichung anschließend gelöst und zur Erklärung der Effekte herangezogen. Den wesentlichen Unterschied zur linearen Optik stellt der Quellterm in der Gleichung dar. Denn durch ihn werden die betrachteten Lichtfelder miteinander gekoppelt und können so untereinander Energie austauschen.

2.1.1 Die MAXWELLSchen Gesetze in Materie

Eine vollständige klassische Beschreibung des elektromagnetischen Feldes liefern die Größen der elektrischen Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}$, der elektrischen Verschiebung $\vec{\mathcal{D}}$, der magne-

tischen Feldstärke $\vec{\mathcal{H}}$ und der magnetischen Verschiebung $\vec{\mathcal{B}}$. Zur Beschreibung ihrer Dynamik stellte JAMES CLERK MAXWELL die nach ihm benannten Gesetze auf, die hier in differentieller Form wiedergegeben sind:

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{D}} = \rho \quad (2.1) \qquad \nabla \cdot \vec{\mathcal{B}} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{E}} = -\dot{\vec{\mathcal{B}}} \quad (2.2) \qquad \nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \dot{\vec{\mathcal{D}}} + \vec{j} \quad (2.4)$$

Die erste Gleichung 2.1 besagt, daß die Divergenz von $\vec{\mathcal{D}}$ am Ort \vec{x} durch die Ladungsdichte $\rho(\vec{x})$ an dieser Stelle gegeben ist. Die getroffene Aussage ist lokal und bezeichnend für Feldtheorien, die anders als die Fernwirkungskräfte der NEWTONschen Mechanik die physikalischen Größen auf eine Nahwirkung zurückführen. Dieses leistungsfähige Konzept führte auf direktem Weg zur speziellen Relativitätstheorie. Seine Tragweite reicht sogar bis in die moderne Teilchenphysik, da dort die fundamentalen Wechselwirkungen mit (Eich-)Feldtheorien formuliert werden.

Die integrale Darstellung der Gl. 2.1 ist eine Anwendung des GAUSSschen Satzes in der Elektrostatik, der den Fluß des elektrischen Feldes durch eine in sich geschlossene Fläche auf die darin eingeschlossene Ladung zurückführt. Deshalb wird das aus der Ladung resultierende elektrische Feld als Quellenfeld bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist das magnetische Feld ein Wirbelfeld und besitzt keine Quellen (magnetische Monopole) sondern nur in sich geschlossene Feldlinien. Als Konsequenz ist seine Divergenz gleich Null, was in Gl. 2.3 zum Ausdruck kommt. Gleichung 2.2 beschreibt die Rotation von $\vec{\mathcal{E}}$ durch die zeitliche Änderung des $\vec{\mathcal{B}}$ -Feldes. Sie ist identisch mit dem bekannten Induktionsgesetz. Analog dazu ist die Rotation von $\vec{\mathcal{H}}$ in Gl. 2.4 durch die zeitliche Änderung der elektrischen Verschiebung $\vec{\mathcal{D}}$ und die Stromdichte \vec{j} bestimmt. Hier wird der STOKESSche Satz für die integrale Darstellung angewendet. Er besagt im Fall $\dot{\vec{\mathcal{D}}} = 0$, daß das einen elektrischen Leiter umgebende magnetische Feld dem darin fließenden Strom proportional ist. Die wechselseitige Abhängigkeit des elektrischen und magnetischen Feldes, wie sie durch die Gleichungen 2.2 und 2.4 gegeben ist, führte zur Vereinheitlichung der elektrischen und magnetischen Phänomene im Elektromagnetismus. Eine weitere Konsequenz ist, daß sich elektromagnetische Wellen auch ohne Medium ausbreiten, weil der Abbau des einen Feldes zwangsläufig zum Aufbau des anderen Feldes führt und umgekehrt.

Neben den Feldgleichungen benötigt man noch die Materialgleichungen, um die Wechselwirkung der Felder mit Materie beschreiben zu können. In Abwesenheit freier Ladungen und Ströme ($\rho = 0, \vec{j} = 0$) nennt man das Material ein Dielektrikum. In diesem Fall eines verlustfreien Mediums hängen die Verschiebungen folgendermaßen mit den entsprechenden Feldern zusammen:

$$\vec{\mathcal{D}} = \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{P}}(\vec{\mathcal{E}}) \quad (2.5)$$

$$\vec{\mathcal{B}} = \mu_0 \vec{\mathcal{H}} + \vec{\mathcal{M}}(\vec{\mathcal{H}}) \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und μ_0 dessen magnetische Suszeptibilität. Die Magnetisierung des Mediums ist in den meisten Fällen vernachlässigbar ($\vec{\mathcal{M}} \approx 0$). Die Polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ des Mediums entwickelt man in eine Potenzreihe der Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}$, um ihren nichtlinearen Charakter zum Vorschein zu bringen:

$$\vec{\mathcal{P}}(\vec{\mathcal{E}}) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{\mathcal{E}} + \chi^{(2)} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} + \chi^{(3)} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} + \dots \right) \quad (2.7)$$

Die $\chi^{(n)}$ stehen für die elektrischen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung, welche man als Antwort des Mediums auf die Störung durch das $\vec{\mathcal{E}}$ -Feld auffassen kann. Aufgrund der Anisotropie der meisten Medien haben sie Tensorcharakter, so daß Gl. 2.7 verstanden werden muß als:

$$P_i(\vec{\mathcal{E}}_i, \vec{\mathcal{E}}_j, \vec{\mathcal{E}}_k, \dots) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)}{}_i{}^j E_j + \chi^{(2)}{}_i{}^{jk} E_j E_k + \chi^{(3)}{}_i{}^{jkl} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (2.8)$$

Hierbei findet die EINSTEINSche Summenkonvention Anwendung, d.h. es wird über in einem Summanden doppelt vorkommende Indizes summiert. Auf die Konsequenzen des Tensorcharakters wird weiter unten eingegangen. Die Größenordnungen der ersten Suszeptibilitäten betragen $\chi^{(1)} = 1$, $\chi^{(2)} = 10^{-10} \frac{\text{cm}}{\text{V}}$, $\chi^{(3)} = 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}^2}$. Daraus wird ersichtlich, daß höhere Ordnungen im Alltag keine Bedeutung haben und die dort beobachteten Phänomene durch die lineare Optik adäquat beschrieben werden. In ihr gelten sowohl das Superpositionsprinzip der Felder und damit die Frequenzerhaltung des Lichtes als auch die Symmetrie der Lichtausbreitung bezüglich der Zeit. Deren Gültigkeit wird in der nichtlinearen Optik hingegen aufgehoben, sei es durch Frequenzkonversion oder Phänomene wie dem FARADAY-Effekt. Die Beobachtung dieser nichtlinearen Effekte wird jedoch erst durch den Einsatz von Lasern möglich, deren Strahlen durch Fokussierung ausreichend starke Felder liefern. Zu ihnen zählen Prozesse zweiter Ordnung wie die Summen- / Differenzfrequenzerzeugung und die optisch parametrische Verstärkung, die unter dem Begriff des Drei-Wellen-Mischens zusammengefaßt werden. Mit der dritten Ordnung werden das Vier-Wellen-Mischen und insbesondere der intensitätsabhängige Brechungsindex, die stimulierten Streuprozesse und die Summen- / Differenzfrequenzerzeugung höherer Ordnungen beschrieben. Diese nichtlinearen Phänomene ergeben sich zwanglos aus der Betrachtung der nichtlinearen Wellengleichung, die im folgenden hergeleitet wird.

2.1.2 Herleitung der nichtlinearen Wellengleichung

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der lineare Anteil der Polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ durch die relative Dielektrizitätskonstante ε_r des Mediums ausgedrückt. Alle höheren Ordnungen dagegen werden unter dem Symbol $\vec{\mathcal{P}}^{NL}$ zusammengefaßt. Damit ergibt sich die elektrische Verschiebung $\vec{\mathcal{D}}$ zu:

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{D}}(\vec{\mathcal{E}}) &= \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{P}}(\vec{\mathcal{E}}) \\ &= \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \vec{\mathcal{E}} + \varepsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} + \dots) \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{P}}^{NL}\end{aligned}\tag{2.9}$$

Der Frequenzabhängigkeit von ε_r wird ein eigenes Unterkapitel 2.3 gewidmet. Hier soll sie aber als konstant angesehen werden. Mit den Materialgleichungen 2.5, 2.6 und der Schreibweise von Gl. 2.9 können die Verschiebungen durch die entsprechenden Feldstärken und die nichtlineare Polarisation substituiert werden. Die beiden MAXWELL-Gleichungen 2.2 und 2.4 lauten dann:

$$-\nabla \times \vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{B}} = \mu_0 \dot{\vec{\mathcal{H}}}\tag{2.10}$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathcal{D}} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \dot{\vec{\mathcal{E}}} + \dot{\vec{\mathcal{P}}^{NL}}\tag{2.11}$$

Bildet man die Rotation ($\nabla \times \dots$) von Gl. 2.10 und beachtet, daß sie mit der Differentiation nach der Zeit kommutiert, erhält man:

$$-\nabla \times \nabla \times \vec{\mathcal{E}} = \mu_0 \nabla \times \dot{\vec{\mathcal{H}}} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{\mathcal{H}})\tag{2.12}$$

Nun kann man den Klammerausdruck rechts durch Gl. 2.11 ersetzen:

$$-\nabla \times \nabla \times \vec{\mathcal{E}} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \varepsilon_r \dot{\vec{\mathcal{E}}} + \dot{\vec{\mathcal{P}}^{NL}})\tag{2.13}$$

Mit dem GRASSMANSchen Entwicklungssatz $\nabla \times \nabla \times \vec{\mathcal{E}} \equiv \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}}) - (\nabla \nabla) \vec{\mathcal{E}}$ und der MAXWELLSchen Gl. 2.1 ($\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0$) reduziert sich die linke Seite auf den LAPLACE-Operator Δ :

$$\Delta \vec{\mathcal{E}} = \nabla^2 \vec{\mathcal{E}} \neq \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}})$$

Stellt man schließlich alle Terme mit $\vec{\mathcal{E}}$ auf die linke Seite, folgt daraus die nichtlineare Wellengleichung:

$$\Delta \vec{\mathcal{E}} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \varepsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{P}}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.14)$$

In diese Differentialgleichung wurde die Vakuumlichtgeschwindigkeit c und der Brechungsindex n des Mediums eingeführt. Dies soll im folgenden motiviert werden. Dazu ignoriert man vorerst die nichtlineare Polarisation $\vec{\mathcal{P}}^{NL}$ und verzichtet damit auf den Quellterm auf der rechten Seite der Gleichung. Man erhält so aus Gl. 2.13 die Wellengleichung der linearen Optik in Materie:

$$\Delta \vec{\mathcal{E}} - \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.15)$$

Für den Fall paralleler Strahlen bzw. schwacher Fokussierung läßt sich im folgenden die Betrachtung auf eine Dimension beschränken und aus Δ wird $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Die Wellengleichung wird dann durch eine ebene Welle der Amplitude E , der Frequenz ω und dem Wellenvektor $\vec{k} = k \cdot \hat{\mathbf{e}}_z$ gelöst, die sich entlang der z -Achse ausbreitet. Sie hat die mathematische Form:

$$\mathcal{E}(z, t) = E e^{i\phi} = E e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.16)$$

Wendet man die Wellengleichung 2.15 auf sie an, dann erhält man eine Beziehung zwischen k und ω :

$$-k^2 \mathcal{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \omega^2 \mathcal{E} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad k^2 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \cdot \omega^2 \quad (2.17)$$

Diese *Dispersionsrelation* bestimmt die Phasengeschwindigkeit v_{ph} der Welle. Bewegt sich ein Bezugssystem nämlich mit der Welle mit, ist in ihm die Phase ϕ konstant. Dort muß dann gelten:

$$kz - \omega t = 0 \quad \Rightarrow \quad v_{ph} := \frac{z}{t} = \frac{\omega}{k}$$

Die Gl. 2.17 fordert aber:

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}} \quad (2.18)$$

Im Vakuum setzt man $\varepsilon_r = 1$ und definiert damit die Vakuumlichtgeschwindigkeit c zu:

$$c := \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (2.19)$$

Im Medium hingegen bewegt sich die Welle um den Faktor n langsamer fort. Für den Brechungsindex folgt also:

$$v_{ph} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r}} = \frac{c}{n} \quad \text{mit} \quad n := \sqrt{\varepsilon_r} \quad (2.20)$$

Nach der Einführung dieser beiden Bezeichnungen werden die Vorfaktoren vor den Zeitableitungen in der nichtlinearen Wellengleichung verständlich:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \equiv \frac{n^2}{c^2} \quad \text{und} \quad \mu_0 \equiv \frac{1}{c^2 \varepsilon_0}$$

Nach diesem Exkurs soll nun die nichtlineare Wellengleichung gelöst werden. Die ebene Welle als Lösung der homogenen Differentialgleichung (ohne Quellterm) ist zugleich eine Lösung der inhomogenen Gleichung (mit Quellterm). Wegen der Linearität der Gleichung kann man die Lösung auf eine Superposition von beliebig vielen Wellen verschiedener Frequenzen verallgemeinern. Geht man schließlich von einer diskreten Frequenzverteilung auf eine kontinuierliche über, kann man nach FOURIER ein Wellenpaket formen. Es wird durch eine Einhüllende (=Amplitude) und eine ebene Trägerwelle beschrieben:

$$\mathcal{E}(z, t) = E(z, t) e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.21)$$

Die Amplitude $E(z, t)$ ist nun im Gegensatz zu einer einzelnen ebenen Welle eine Funktion des Ortes und der Zeit. Für die nichtlineare Polarisation \mathcal{P}^{NL} wählt man den analogen Ansatz:

$$\mathcal{P}^{NL}(z, t) = P^{NL}(z, t) e^{-i\omega t} \quad (2.22)$$

Führt man die zweiten Ableitungen nach dem Ort bzw. der Zeit aus, folgt mit diesen Ansätzen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial E}{\partial z} - k^2 E \right) e^{i(kz - \omega t)} \\
\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - 2i\omega \frac{\partial E}{\partial t} - \omega^2 E \right) e^{i(kz - \omega t)} \\
\frac{\partial^2 \mathcal{P}^{NL}}{\partial t^2} &= \left(\frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} - 2i\omega \frac{\partial P^{NL}}{\partial t} - \omega^2 P^{NL} \right) e^{-i\omega t}
\end{aligned}$$

Im Konzept der *slowly varying envelope approximation* (SVEA oder auch SVAA) wird nun angenommen, daß sich die Einhüllende des Wellenpakets sowohl räumlich als auch zeitlich nur langsam gegenüber dem optischen Zyklus der Trägerwelle verändert. Dann können in der Wellengleichung die zweiten Ableitungen der Einhüllenden nach dem Ort und der Zeit vernachlässigt werden. Wegen der instantanen Antwort des Mediums fällt für die Polarisation schon die erste Differentiation nach der Zeit weg:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} &\approx \left(2ik \frac{\partial E}{\partial z} - k^2 E \right) e^{i(kz - \omega t)} \\
\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} &\approx \left(-2i\omega \frac{\partial E}{\partial t} - \omega^2 E \right) e^{i(kz - \omega t)} \\
\frac{\partial^2 \mathcal{P}^{NL}}{\partial t^2} &\approx -\omega^2 P^{NL} e^{-i\omega t}
\end{aligned}$$

So vereinfacht sich die Wellengleichung nach einigen leichten Umformungen und der Elimination von k durch die hergeleitete Dispersionsrelation $k = \frac{n\omega}{c}$ zu einer Differentialgleichung für die Amplituden E und P^{NL} der folgenden Gestalt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) E = \frac{i}{2\varepsilon_0} \frac{\omega}{nc} P^{NL} e^{-ikz}} \quad (2.23)$$

2.1.3 Effekte 2. Ordnung

Der Quellterm auf der rechten Seite von Gl. 2.23 bewirkt eine Kopplung von Lichtfeldern unterschiedlicher Frequenzen. In der folgenden Betrachtung sollen zwei Felder mit den Amplituden $E_1(\omega_1)$ und $E_2(\omega_2)$ in das nichtlineare Medium entlang der

z-Achse eingestrahlt werden und dort eine nichtlineare Polarisation $\vec{P}^{NL}(\omega_3)$ hervorrufen. Im Fall der Suszeptibilität 2.Ordnung lauten die Vektorkomponenten der nichtlinearen Polarisation $\vec{P}^{NL} = (P_1, P_2, P_3)$ dann:

$$\begin{aligned} P_i(z, \omega_3) &= \varepsilon_0 \chi_i^{(2)jk} E_j E_k \\ &= \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \chi_i^{(2)jk} (-\omega_3, \omega_2, \omega_1) E_j(z, \omega_1) E_k(z, \omega_2) e^{i(k_1+k_2)z} \end{aligned} \quad (2.24)$$

In der zweiten Zeile wurde die EINSTEINSche Summenkonvention ausgeführt, um den Tensorcharakter der Suszeptibilität deutlicher hervortreten zu lassen. Der Tensor $\chi^{(2)}$ besteht aus $3 \times 3 \times 3 = 27$ ($i, j, k = 1 \dots 3$) Komponenten, die aber nicht alle voneinander unabhängig sind. Dies ist sofort einsichtig, da man die Indizes j und k vertauschen kann, ohne daß dies einen Einfluß auf die Polarisation haben darf. Eine generelle Betrachtung [34] unter Berücksichtigung der Verlustfreiheit und Symmetrie des nichtlinearen Mediums führt zu einer drastischen Reduktion der unabhängigen Elemente. Zum Beispiel besteht der Suszeptibilitätstensor des KDP-Kristalls mit der Punktgruppe $\bar{4}2m$ aus nur drei unabhängigen Komponenten. In *inversionssymmetrischen* Medien sind sogar alle Tensorelemente gleich Null. Bei einer vorgegeben Geometrie und linearen Polarisation der Felder läßt sich der Tensor schließlich durch ein Skalar ersetzen, das die effektive Suszeptibilität χ_{eff} für diese Anordnung beschreibt. Die dritte Komponente der Polarisation lautet dann z.B.:

$$P_3 = \varepsilon_0 \chi_{eff} E_1 E_2 e^{i(k_1+k_2)z} \quad (2.25)$$

Mit dem Lösungsansatz der ebenen Wellen $\mathcal{E}_j(z, t) = E_j(z, t) e^{i(k_j z - \omega_j t)}$ spaltet sich die Wellengleichung in drei gekoppelte Differentialgleichungen für die Amplituden E_j auf:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_1}{\partial z} + \frac{n_1}{c} \frac{\partial E_1}{\partial t} &= \frac{i}{2} \frac{\omega_1}{n_1 c} \chi_{eff} E_3 E_2^* e^{-i\Delta k z} \\ \frac{\partial E_2}{\partial z} + \frac{n_2}{c} \frac{\partial E_2}{\partial t} &= \frac{i}{2} \frac{\omega_2}{n_2 c} \chi_{eff} E_3 E_1^* e^{-i\Delta k z} \\ \frac{\partial E_3}{\partial z} + \frac{n_3}{c} \frac{\partial E_3}{\partial t} &= \frac{i}{2} \frac{\omega_3}{n_3 c} \chi_{eff} E_1 E_2 e^{i\Delta k z} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Durch die Kopplung der drei Lichtfelder mittels des nichtlinearen Mediums findet ein Energieaustausch zwischen ihnen statt. Die beiden fundamentalen Prozesse zeigt Abb. 2.1 im Photonenbild.

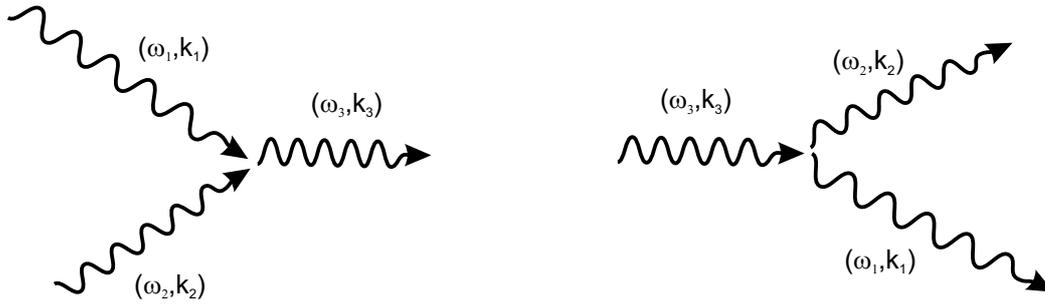


Abbildung 2.1: Hier sind die beiden möglichen Drei-Wellen-Misch-Prozesse im Photonenbild dargestellt. Der eine von beiden entspricht der zeitlichen Umkehr des anderen.

- Zwei Photonen mit Frequenz und Wellenzahl (ω_1, k_1) und (ω_2, k_2) werden vernichtet und erzeugen ein neues Photon (ω_3, k_3) . In diese Klasse fallen die Erzeugung der zweiten Harmonischen (Second Harmonic Generation, SHG, $\omega_1 = \omega_2$) und die Summenfrequenzerzeugung (Sum Frequency Generation, SFG, $\omega_1 \neq \omega_2$).
- Ein Photon (ω_3, k_3) wird vernichtet und erzeugt zwei neue Photonen (ω_1, k_1) und (ω_2, k_2) . Dazu gehören die Differenzfrequenzerzeugung (Difference Frequency Generation, DFG), die parametrische Verstärkung (Optical Parametric Amplification, OPA) und die spontane parametrische Fluoreszenz (Optical Parametric Generation, OPG).

Welcher der zahlreichen möglichen Prozesse tatsächlich stattfindet, wird maßgeblich durch die Erhaltungssätze der Energie und des Impulses festgelegt:

$$\text{Energiesatz :} \quad \omega_3 = \omega_1 + \omega_2 + \Delta\omega \quad (2.27)$$

$$\text{Impulssatz :} \quad \vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \Delta\vec{k} \quad (2.28)$$

In beiden Gleichungen wurde jeweils durch \hbar gekürzt. Im Rahmen der quantenmechanischen Unschärferelationen für Energie und Zeit bzw. Ort und Impuls dürfen beide Erhaltungssätze in einem gewissen Maß verletzt werden. Dies wird durch die Terme $\Delta\omega$ bzw. $\Delta\vec{k}$ berücksichtigt. Allerdings ist die energetische Unschärfe $\Delta\omega$ wegen der kurzen Wechselwirkungszeiten vernachlässigbar ($\Delta\omega \approx 0$). Im Gegensatz dazu kann die Impulsbilanz in dem Maß verletzt werden, daß gilt: $(\Delta k)^{-1} = \text{Wechselwirkungslänge}$. Da der Wellenvektor \vec{k} über die Dispersionsrelation $\omega(k) = v_{Ph}k$ mit der Phasengeschwindigkeit v_{Ph} der Welle verknüpft ist,

nennt man $\Delta\vec{k}$ auch die Phasenfehlانpassung. Im dispersionslosen Vakuum lautet die Dispersionsrelation für Licht $\omega = c \cdot k$ und damit ist die Phasengeschwindigkeit unabhängig von der Frequenz gleich der Vakuumlichtgeschwindigkeit c . Ist deshalb der Energieerhaltungssatz erfüllt, gilt das gleiche für den Impulserhaltungssatz (beide unterscheiden sich nur durch den Faktor c). In Materie hingegen tritt Dispersion auf, was auf der Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Frequenz ω beruht. Wegen elektronischer Resonanzen im UV steigt er im sichtbaren Spektralbereich monoton mit der Frequenz an und sorgt für eine Dispersion der Phasengeschwindigkeiten $v_{Ph} = \frac{c}{n(\omega)}$ im Medium. Der Betrag des Wellenvektors \vec{k}_3 ist also größer als die Summe der beiden Beträge von \vec{k}_1 und \vec{k}_2 , wenn der Energiesatz erfüllt ist. Auf diesen besonderen Umstand wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG)

In einem speziellen Fall der Summenfrequenzerzeugung sind die Frequenzen der beiden eingestrahlten Photonen identisch ($\omega_1 = \omega_2 =: \omega_L$) und man spricht von der Erzeugung der zweiten Harmonischen mit der Frequenz $\omega_3 =: \omega_{2H} = 2\omega_L$. Mit den Bezeichnungen $E_L = E(\omega_L)$ und $E_{2H} = E(\omega_{2H})$ lässt sich das Gleichungssystem 2.26 entsprechend formulieren:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{n_{2H}}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) E_{2H}(z, t) = \frac{i}{2} \frac{2\omega_L}{n_{2H}c} \chi_{eff} E_L^2(z, t) e^{i\Delta k z} \quad (2.29)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{n_L}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) E_L(z, t) = \frac{i}{2} \frac{\omega_L}{n_L c} \chi_{eff} E_{2H} E_L^*(z, t) e^{-i\Delta k z} \quad (2.30)$$

Tritt nur geringe Konversion auf, kann der Term $\frac{\partial}{\partial z} E_L$ vernachlässigt werden, da das eingestrahlte Feld E_L nahezu konstant bleibt. Wechselt man in das Bezugssystem der Wellenfronten durch die Parametertransformation $t' = t - \frac{z}{v}$ und $z' = z$, dann folgt für $E_L(z, t) = E_L(t - \frac{z}{v}) = E_L(t')$. Für die Amplitude der zweiten Harmonischen E_{2H} ergibt sich damit:

$$\frac{\partial}{\partial z'} E_{2H}(z', t') = i \frac{\omega_L}{n_{2H}c} \chi_{eff} E_L^2(t') e^{i\Delta k z'} \quad (2.31)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung in den Grenzen von 0 bis l liefert mit der Anfangsbedingung $E_{2H}(0) = 0$:

$$E_{2H}(l, t') = i \frac{\omega_L}{n_{2H}c} \chi_{eff} E_L^2(t') \frac{e^{i\Delta k l} - 1}{i\Delta k} \quad (2.32)$$

Bildet man davon das Betragsquadrat, erhält man für die Intensität I_{2H} der zweiten Harmonischen:

$$I_{2H} \propto |E_{2H}|^2 = \left(\frac{\omega_L}{n_{2HC}} \chi_{eff} \right)^2 \cdot |E_L|^4 \cdot l^2 \cdot \left(\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right)^2 \quad (2.33)$$

Eine graphische Darstellung der Intensität für die beiden Fälle $\Delta k = 0$ und $\Delta k \neq 0$ gibt Abbildung 2.2.

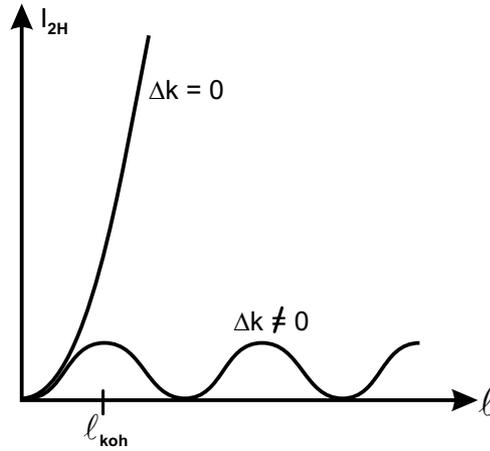


Abbildung 2.2: Das Diagramm zeigt die Intensität der zweiten Harmonischen für zwei Fälle in Abhängigkeit von der Kristalllänge l . Falls $\Delta k = 0$ gilt, ist das Verhalten quadratisch, andernfalls oszillatorisch mit der halben Periode l_{koh} .

Falls die Phasenanpassung gewährleistet ist ($\Delta k = 0$, *phasematching*), steigt die Intensität der erzeugten zweiten Harmonischen quadratisch mit der Wechselwirkungslänge an. Dies gilt nur in begrenztem Maß, da für hohe Konversion der Term $\frac{\partial}{\partial z} E_L$ in der Wellengleichung nicht mehr vernachlässigt werden darf und dann die Lösung ein Sättigungsverhalten $I_{2H} \propto I_L \cdot (1 - \tanh^2(const \cdot l))$ aufweist. Für $\Delta k \neq 0$ ergibt sich ein oszillatorisches Verhalten mit einer charakteristischen Länge l_{koh} . Dies kann im Wellenbild leicht verstanden werden: Sind die fundamentale Lichtwelle und die erzeugte Harmonische nicht über die gesamte Wechselwirkungslänge in Phase, dann interferieren die an verschiedenen Orten mit unterschiedlichen Phasen erzeugten Harmonischen destruktiv miteinander. Bei der doppelten Kohärenzlänge l_{koh} heben sich alle erzeugten Felder exakt auf und die Erzeugung eines makroskopischen Feldes wird unterbunden. Danach baut sich das Feld wieder auf, bis es erneut durch destruktive Interferenz vollständig abgebaut wird und so fort. Eine Möglichkeit, dies zu verhindern, besteht in der Verwendung periodischer Strukturen. In der ersten Hälfte der Periode bewegt sich die Wellenfront der Fundamentalen schneller als die der Harmonischen und in der zweiten umgekehrt. Damit holen sich die

Wellenfronten immer wieder gegenseitig ein und laufen im Mittel mit der gleichen Phasengeschwindigkeit. So ermöglichen sie die Erzeugung eines makroskopischen Feldes der zweiten Harmonischen.

Viel gebräuchlicher ist allerdings die Phasenanpassung in doppelbrechenden optischen Kristallen. Hier wird die Tatsache ausgenutzt, daß der Brechungsindex des Kristalls außer von der Frequenz auch von der Polarisation und dem Einfallswinkel abhängt. Verwendung finden einachsige Kristalle, die ihrer Struktur nach eine Vorzugsrichtung aufweisen, die optische Achse. Der sog. *ordentliche* Brechungsindex n_o für polarisiertes Licht senkrecht zur optischen Achse ist isotrop. Parallel zur optischen Achse polarisiertes Licht hingegen erfährt den *außerordentlichen* Brechungsindex n_e . Dieser ist zwar rotationssymmetrisch um die Achse selbst, hängt aber von dem Einfallswinkel Θ bezüglich dieser Achse ab und wird durch folgende Ellipse beschrieben:

$$\frac{1}{n_e^2(\Theta)} = \frac{\cos^2(\Theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\Theta)}{n_{ao}^2} \quad (2.34)$$

Ist der Hauptwert n_{ao} des außerordentlichen Brechungsindizes kleiner als der ordentliche Brechungsindex n_o , nennt man den Kristall einachsrig *negativ* andernfalls einachsrig *positiv*. Beide Brechungsindizes sind wegen der normalen Dispersion außerdem noch eine monoton steigende Funktion der Frequenz: $n_o(L) < n_o(2H)$ und $n_{ao}(L) < n_{ao}(2H)$. Die Phasenanpassung (1. Art) erreicht man dadurch, daß die zweite Harmonische außerordentlich und die Fundamentale ordentlich polarisiert sind. Deswegen existiert in der Regel ein Winkel Θ_m , bei dem beide Brechungsindizes gleich sind $n_e(2H) = n_o(L)$:

$$\sin^2(\Theta_m) = \frac{(n_o^L)^{-2} - (n_o^{2H})^{-2}}{(n_{ao}^{2H})^{-2} - (n_o^{2H})^{-2}} \quad (2.35)$$

Der Azimutwinkel Φ in der Ebene senkrecht zur optischen Achse kann frei gewählt werden und wird nur durch die Tensorelemente von $\chi^{(2)}$ festgelegt, um maximale Konversionseffizienz zu erhalten.

Der Vorteil dieser Art der Phasenanpassung liegt in der Durchstimrbarkeit (engl. tuning) bezüglich der Frequenz der Fundamentalen. Deshalb kann derselbe Kristall in einem gewissen Rahmen zur Frequenzverdopplung unterschiedlicher Wellenlängen eingesetzt werden, wie es im hier beschriebenen Experiment der Fall ist.

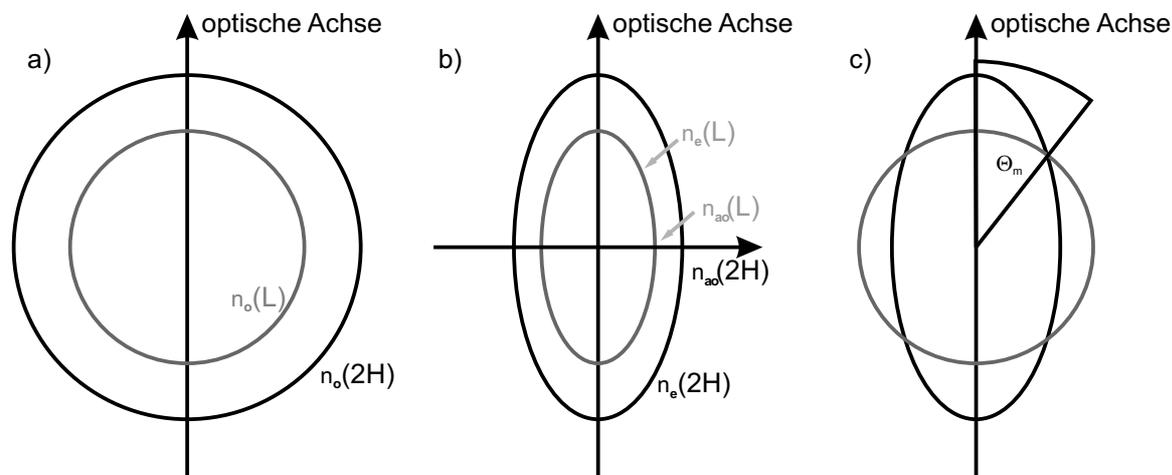


Abbildung 2.3: In a) sind die ordentlichen Brechungsindizes der beiden Lichtfelder aufgetragen, dagegen in b) ihre außerordentlichen. In c) schließlich ist der Winkel Θ_m eingezeichnet, für den die Phasenanpassung erfüllt ist.

Parametrische Verstärkung (OPA)

Bei der parametrischen Verstärkung werden unter der Vernichtung eines Photons (ω_3, k_3) zwei neue Photonen (ω_1, k_1) und (ω_2, k_2) erzeugt (siehe Abb. 2.1 rechts). Dieser Prozeß wird im Gegensatz zur Differenzfrequenzzerzeugung durch die Einstrahlung eines weiteren Photons (ω_1, k_1) stimuliert (siehe Abbildung 2.4). Der nichtlineare Prozeß wird dazu benutzt, ein schwaches Signal mit Hilfe eines starken Pumpfeldes heterodyn zu verstärken: Auf Kosten der *pump*-Photonen ($\omega_3 =: \omega_p, k_p$) werden die *signal*-Photonen ($\omega_1 =: \omega_s, k_s$) vermehrt. Das andere erzeugte Photon ($\omega_2 =: \omega_i, k_i$) entsteht als Nebenprodukt und wird deswegen *idler*-Photon genannt.

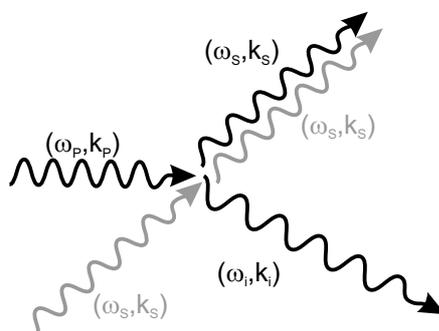


Abbildung 2.4: Die parametrische Verstärkung ist ein Differenzfrequenzprozeß, der durch ein zusätzlich eingestrahktes Photon (ω_s, k_s) stimuliert wird.

Mit der bereits eingeführten Parametertransformation $t' = t - \frac{z}{v}$ und $z' = z$ lautet die nichtlineare Wellengleichung in diesem Fall:

$$\frac{\partial E_s}{\partial z'} = \frac{i}{2} \frac{\omega_s}{n_s c} \chi_{eff} E_p E_i^* e^{i\Delta k z'} \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial z'} = \frac{i}{2} \frac{\omega_i}{n_i c} \chi_{eff} E_p E_s^* e^{i\Delta k z'} \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial E_p}{\partial z'} = \frac{i}{2} \frac{\omega_p}{n_p c} \chi_{eff} E_s E_i e^{-i\Delta k z'} \quad (2.38)$$

Das gekoppelte Gleichungssystem wird gelöst, indem man Gl. 2.36 noch einmal partiell nach z' differenziert, damit man die dadurch entstehenden Terme $\frac{\partial E_i^*}{\partial z'}$ und $\frac{\partial E_p}{\partial z'}$ mittels der Gleichungen 2.37 und 2.38 entsprechend ersetzen kann. Es folgt:

$$\frac{\partial^2 E_s}{\partial z'^2} = -\frac{\omega_s \chi_{eff}^2}{4n_s c^2} \left[\frac{\omega_p}{n_p} |E_i|^2 E_s e^{-i2\Delta k z} - \frac{\omega_i}{n_i} |E_p|^2 E_s \right] + i\Delta k \frac{\partial E_s}{\partial z'} \quad (2.39)$$

Mit der gerechtfertigten Annahme $|E_p| \gg |E_i|$ kann der erste Ausdruck in der eckigen Klammer gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden, was Gl. 2.39 vereinfacht zu:

$$\frac{\partial^2 E_s}{\partial z'^2} = \frac{\omega_s \omega_i}{4n_s n_i c^2} \chi_{eff}^2 |E_p|^2 E_s + i\Delta k \frac{\partial E_s}{\partial z'} \quad (2.40)$$

Setzt man für $E_s = |E_s| e^{i(\Delta k/2)z'}$ an und stellt alle Summanden auf die linke Seite, erhält man eine homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial^2 |E_s|}{\partial z'^2} - \left(\frac{\omega_s \omega_i}{4n_s n_i c^2} \chi_{eff}^2 |E_p|^2 - \frac{\Delta k^2}{4} \right) |E_s| = 0 \quad (2.41)$$

Mit der Bezeichnung

$$\gamma^2 = \frac{\omega_s \omega_i}{4n_s n_i c^2} \chi_{eff}^2 |E_p|^2 - \frac{\Delta k^2}{4} \quad (2.42)$$

für den Klammersausdruck wird die Übereinstimmung mit der hyperbolischen Differentialgleichung offensichtlich:

$$u'' - \gamma^2 u = 0 \quad (2.43)$$

Ihre Lösungen bilden die Hyperbelfunktionen $\sinh(\gamma z')$ und $\cosh(\gamma z')$. Die Intensität des Signals $I_s = |E_s|^2$ lautet folglich:

$$I_s(z') = I_s(0) \cosh^2(\gamma z') + \frac{\omega_s n_i}{\omega_i n_s} I_i(0) \sinh^2(\gamma z') \quad (2.44)$$

Die Lösung der Wellengleichung für den Idler erfolgt analog und ergibt für seine Intensität I_i :

$$I_i(z') = I_i(0) \cosh^2(\gamma z') + \frac{\omega_i n_s}{\omega_s n_i} I_s(0) \sinh^2(\gamma z') \quad (2.45)$$

Für sehr große Argumente $\gamma z' \gg 1$ kann man beide Hyperbelfunktionen durch die Exponentialfunktion $\frac{1}{2}e^{2\gamma z'} \approx \cosh^2(\gamma z') \approx \sinh^2(\gamma z')$ annähern. Die Intensitäten des *signals* als auch des *idlers* wachsen demnach exponentiell und es findet eine stimulierte parametrische Verstärkung statt.

Die Verstärkung bricht zusammen, wenn die Bedingung $|E_p| \gg |E_i|$ wegen der effektiven Umwandlung von *pump*-Photonen in *idler*-Photonen nicht mehr erfüllt ist. In diesem Fall kann der erste Ausdruck in der eckigen Klammer in Gl. 2.39 nicht mehr vernachlässigt werden.

2.1.4 KERR-Effekt

Der optische KERR-Effekt ist ein nichtlinearer Effekt dritter Ordnung, der zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse durch passive Modenkopplung eingesetzt wird (siehe Unterkapitel 3.1.2). Die Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ ist die niedrigste nichtlineare Ordnung, bei der die Frequenz ω der eingestrahlten Welle erhalten werden kann ($\omega = \omega - \omega + \omega$). Mit der zweiten Ordnung ist dagegen zwangsläufig eine Frequenzkonversion verbunden, wie es in den vorherigen Abschnitten dargelegt wurde. Die nichtlineare Polarisierung dritter Ordnung lautet für den Fall $\omega = \omega - \omega + \omega$:

$$P^{NL}(\omega) = \chi^{(3)} E(\omega) E^*(\omega) E(\omega) \quad (2.46)$$

Damit kann man die Polarisation als direkt proportional zu $\vec{\mathcal{E}}$ auffassen und führt deshalb wieder die relative Dielektrizitätskonstante ε_r des Mediums ein:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{P}}(\vec{\mathcal{E}}) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{\mathcal{E}} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} \\ &= \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \chi^{(3)} |\vec{\mathcal{E}}|^2 \right) \vec{\mathcal{E}} \\ &= \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \vec{\mathcal{E}} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Nur lautet die Dielektrizitätskonstante nicht mehr $\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$ wie in Abschnitt 2.1.2, sondern:

$$\begin{aligned}\varepsilon_r &= 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} \langle \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mathcal{E}} \rangle \\ &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \cdot I\end{aligned}\quad (2.48)$$

Selbstverständlich ist sie nun keine Konstante mehr, sondern proportional zur einestrahlten Intensität I . Ihr Zusammenhang mit dem Brechungsindex über $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ läßt auch diesen intensitätsabhängig werden:

$$n = n_1 + n_2 \cdot I \quad (2.49)$$

Dieser Effekt führt für einen Laserstrahl mit gaußförmiger Querschnittsfläche (TEM₀₀-Mode) zur *Selbstfokussierung*. Da die Wellenfronten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung unterschiedliche Intensitäten aufweisen, werden sie von der Mitte zum Rand hin weniger stark verzögert. Ihre Phasengeschwindigkeit ist ja proportional zum Kehrwert des Brechungsindex, der über die Querschnittsfläche variiert. Da aber die Propagation stets senkrecht zur Wellenfront erfolgt, schnürt sich der Laserstrahl von selbst immer stärker ein. Man bezeichnet deshalb das KERR-Medium auch als KERR-Linse. Dies ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

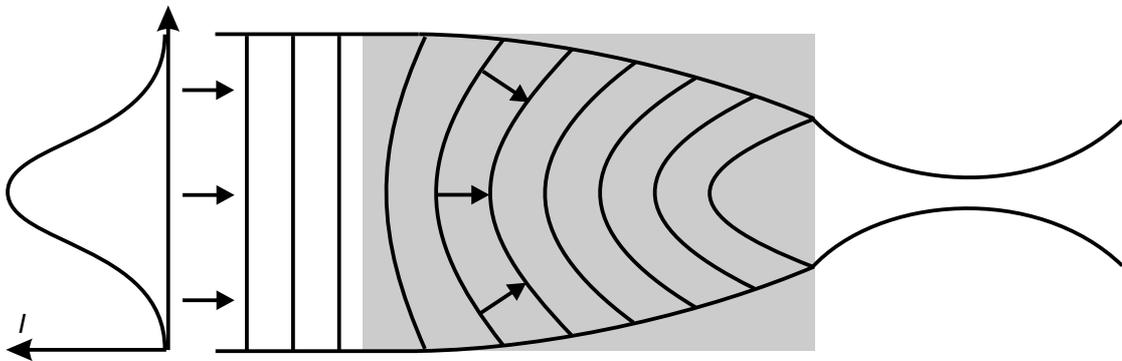


Abbildung 2.5: Wegen der gaußförmigen Intensitätsverteilung eines Laserstrahls kommt es in einem KERR-Medium zur Selbstfokussierung, wenn eine kritische Leistung P_c erreicht wird. Diese KERR-Linse wird im Laser zum *modelocking* verwendet.

Die exakte Lösung der nichtlinearen Wellengleichung für den Fall der *Selbstfokussierung* ist nur numerisch möglich. Analytisch kann das Verhalten des fokussierten Lichtbündels kurz nach dem Eintritt in das Medium durch geeignete Taylorentwicklungen approximiert werden. Man erhält so einen Näherungswert für die Selbstfokussierungslänge und die für den Effekt notwendige kritische Leistung. Diese bestimmt

den Grenzfall, für den die Divergenz des Lichtbündels exakt durch die Selbstfokussierung ausgeglichen wird und das Bündel ohne Querschnittsänderung in dem Medium propagiert. Die Grenz Betrachtung kann auch durch das folgende sehr vereinfachte Modell beschrieben werden (siehe Abb. 2.6):

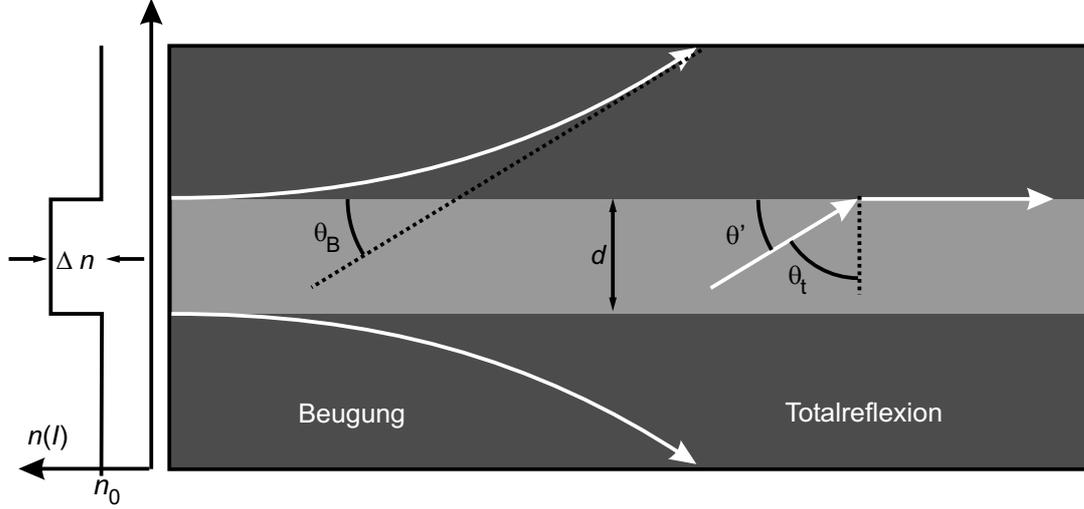


Abbildung 2.6: Vereinfachtes Modell zur Berechnung der kritischen Leistung für den KERR-Effekt. Der durch den Effekt hervorgerufene Brechungsindexunterschied ergibt bei dem betrachteten Grenzfall eine Totalreflexion der aufgrund der Beugung divergenten Strahlen.

Unter der Annahme, daß sich der Brechungsindex zwischen dem Bereich innerhalb und außerhalb des Lichtbündels sprunghaft um $\Delta n = \frac{1}{2}n_2 E_0^2$ ändert, findet an dieser Grenzfläche Totalreflexion statt. Die Bedingung hierfür lautet:

$$\sin \theta_t = \cos \theta' \simeq 1 - \frac{\theta'^2}{2} = \frac{n_0}{n_0 + \Delta n} = \frac{1}{1 + \Delta n/n_0} \simeq 1 - \frac{\Delta n}{n_0} \Rightarrow \theta'^2 = \frac{2\Delta n}{n_0}$$

Andererseits wird das Lichtbündel durch Beugung wie an einer kreisförmigen Blende um den Winkel θ_B aufgeweitet:

$$\theta_B = \frac{1.22\lambda}{n_0 d}$$

Setzt man beide Winkel gleich ($\theta'^2 = \theta_B^2$), folgt für den Brechungsindexunterschied Δn :

$$\frac{2\Delta n}{n_0} = \left(\frac{1.22\lambda}{n_0 d} \right)^2 \Rightarrow \Delta n = \frac{1}{2n_0} \left(\frac{1.22\lambda}{d} \right)^2$$

Mit $\Delta n = \frac{1}{2}n_2 E_0^2$ kann man nun E_0^2 berechnen und dieses in die eingestrahlte Leistung:

$$P = \frac{\varepsilon_0 n_0 c}{4} \pi d^2 E_0^2$$

einsetzen, um die kritische Leistung zu erhalten:

$$P_c = \frac{\varepsilon_0 n_0 c}{4} \pi d^2 \cdot \frac{1}{n_0 n_2} \left(\frac{1.22 \lambda}{d} \right)^2 = \frac{1.22^2 \pi \varepsilon_0 c \lambda^2}{4 n_2} \quad (2.50)$$

Trotz des stark vereinfachten Modells unterscheidet sich das Ergebnis nur durch einen Zahlenfaktor von der analytischen Näherung. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die kritische Leistung nicht vom Bündeldurchmesser d abhängt. Die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse in dem im Experiment verwendeten Laseroszillator beruht auf dem Schwellwert der kritischen Leistung. Der kontinuierliche Anteil des Lasers unterschreitet diesen Schwellwert und wird im Gegensatz zu dem gepulsten Anteil nicht durch die KERR-Linse fokussiert. In deren Fokus befindet sich aber eine justierbare Spaltöffnung, die durch Abschneiden der Strahlteile die Laserschwelle für den kontinuierlichen Anteil soweit erhöht, daß ein Lasen in diesem Betriebsmodus unterbunden wird.

Die Idee des Modells, daß Licht sich seinen eigenen Wellenleiter formt, wird neuerdings erfolgreich in optischen Schaltern umgesetzt. Ein intensiver Führungsstrahl sorgt für den Wellenleiter in einem KERR-Medium, in dem dann das Datensignal propagiert. Der Verzicht auf elektronische Schaltelemente könnte in naher Zukunft zu bislang unerreichbar kurzen Schaltzeiten führen [35].

2.2 CARS

Die KOHÄRENTE ANTI-STOKES RAMAN STREUUNG (CARS) ist ein Vier-Wellen-Mischprozeß und gehört damit zu den nichtlinear optischen Effekten dritter Ordnung. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie eng verwandt mit dem RAMAN-Effekt. Dieser beruht auf der inelastischen Streuung eines Photons an einem Molekül. Dabei wird im STOKES-Fall Energie von dem Photon auf das Molekül übertragen, im Anti-STOKES-Fall dagegen umgekehrt. Da der Energieübertrag dem Anregungsquant einer Molekülschwingung entspricht, ist die beobachtete RAMAN-Bande unabhängig von der einfallenden Wellenlänge um den RAMAN-Shift verschoben. Die RAMAN-Banden bilden in ihrer Gesamtheit ein Schwingungsspektrum des Moleküls und damit die Grundlage der RAMAN-Spektroskopie.

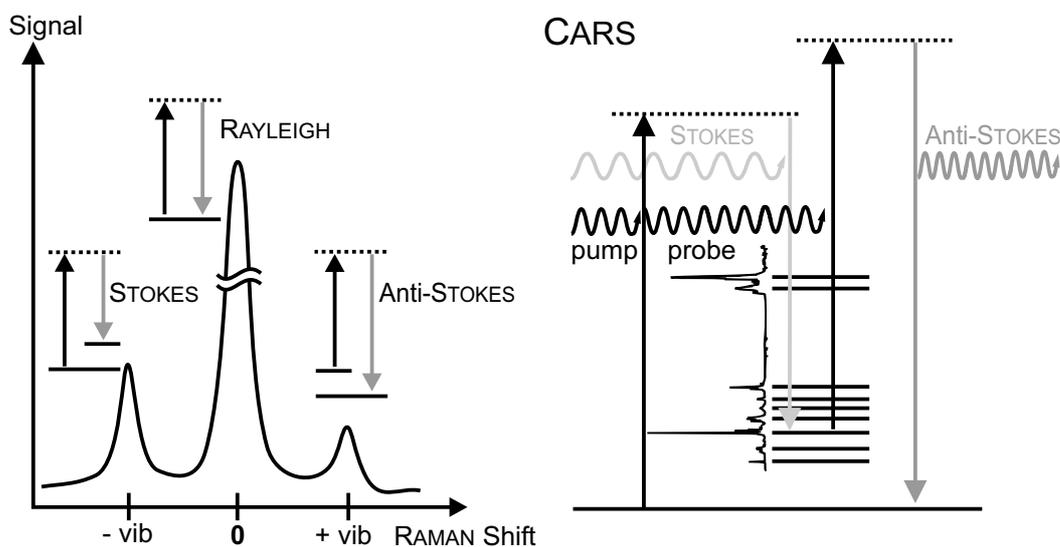


Abbildung 2.7: Links: Neben der *elastischen* RAYLEIGH-Bande können in einem Streuexperiment auch die molekülspezifischen RAMAN-Banden beobachtet werden. Bei der entsprechenden *inelastischen* Streuung findet ein Energieaustausch zwischen dem gestreuten Photon und dem Molekül statt, wie es in den dazugehörigen Energiediagrammen angedeutet ist. Rechts: Energieschema des CARS-Prozesses. Durch Einstrahlen dreier Photonen wird das Anti-STOKES-Photon erzeugt. Der nichtlineare Streuprozess wird durch die Schwingungsniveaus eines Moleküls resonant verstärkt.

Den CARS-Prozeß kann man sich als eine Aufeinanderfolge einer STOKES- und einer ANTI-STOKES-Streuung vorstellen, an deren Ende das Molekül sich wieder im Grundzustand befindet. Anders als beim spontanen RAMAN-Effekt wird bei CARS die STOKES-Streuung durch ein Lichtfeld \mathcal{E}_s induziert und der gesamte Pro-

zeß *kohärent* von den beteiligten Lichtfeldern \mathcal{E}_p und \mathcal{E}_s getrieben. Die molekularen Schwingungszustände führen zu Resonanzen in der Suszeptibilität dritter Ordnung und verstärken dadurch den Vier-Wellen-Mischprozeß.

Bevor im Hauptteil dieses Kapitels die spektralen Eigenschaften der Suszeptibilität detailliert beschrieben werden, soll die Intensitätsabhängigkeit des CARS-Signals von den verschiedenen Parametern hergeleitet werden.

2.2.1 Die Intensität des CARS-Signals

Den Ausgangspunkt der Herleitung bildet die nichtlineare Wellengleichung für die Anti-STOKES-Amplitude E_a gemäß Gl. 2.23:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{n_a}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) E_a(z, t) = \frac{i}{2\varepsilon_0} \frac{\omega_a}{n_a c} P_a^{NL} e^{-ik_a z} \quad (2.51)$$

Mit der *pump/probe*- und der STOKES-Amplitude E_p und E_s lautet die nichtlineare Polarisation für den CARS-Prozeß:

$$P_a^{NL} = \varepsilon_0 \chi_{eff}^{(3)} E_p^2 E_s^* \quad (2.52)$$

Mit dem Ansatz der ebenen Wellen und der bereits mehrfach verwendeten Parametertransformation führt dies zu:

$$\frac{\partial}{\partial z'} E_a = i \frac{\omega_a}{n_a c} \chi_{eff}^{(3)} E_p^2 E_s^* e^{-i\Delta k z'} \quad (2.53)$$

Durch Integration in den Grenzen von 0 bis l und der Anfangsbedingung $E_a(0) = 0$ folgt:

$$E_a(l) = i \frac{\omega_a}{n_a c} \chi_{eff}^{(3)} E_p^2 E_s^* \frac{e^{i\Delta k l} - 1}{i\Delta k} \quad (2.54)$$

Die Intensität I_a erhält man aus dem Betragsquadrat $|E_a|^2$:

$$I_a \propto |E_a|^2 = \left(\frac{\omega_a}{n_a c} \right)^2 \cdot \left| \chi_{eff}^{(3)} \right|^2 \cdot I_p^2 I_s l^2 \cdot \left(\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right)^2 \quad (2.55)$$

Je nach Phasenfehlanpassung Δk beobachtet man dasselbe Verhalten der Intensität I_a , wie es in Abschnitt 2.1.3 bei der *Erzeugung der zweiten Harmonischen*

ausführlich diskutiert wurde (siehe auch dortige Abb. 2.2). Anders als bei der SHG wird beim CARS-Experiment die Phasen Anpassung nicht durch doppelbrechende Medien erfüllt, sondern durch Wahl einer bestimmten Geometrie der Anregungsstrahlen. Darauf wird im experimentellen Teil dieser Arbeit näher eingegangen. Die Abhängigkeit von den eingestrahnten Intensitäten spiegelt die Anzahl der involvierten Photonen wider. Der mit Abstand wichtigste Parameter ist jedoch die Suszeptibilität $\chi_{eff}^{(3)}$ (im folgenden nur mit χ bezeichnet), die hier im Betragsquadrat eingeht. Der Betrag ist nötig, da sie eine komplexe Funktion ist, wie im nächsten Unterkapitel dargelegt wird.

2.2.2 Die Suszeptibilität des CARS-Prozesses

Die Suszeptibilität dritter Ordnung, die für den CARS-Prozeß verantwortlich ist, soll nun für RAMAN-aktive Medien hergeleitet werden. Dabei teilt man den gesamten CARS-Prozeß in eine induzierte RAMAN-Streuung und eine daran anschließende ANTI-STOKES-Streuung auf. In diesem Abschnitt ist allerdings nur der erste Teil von Bedeutung. Die Normalkoordinate der Molekülschwingung mit der Frequenz ω_{vib} , an der gestreut wird, sei q . Für sie kann die klassische Bewegungsgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators aufgestellt werden, der von einer äußeren Kraft angetrieben wird:

$$\ddot{q} + 2\Gamma\dot{q} + \omega_{vib}^2 q = \frac{F(q, t)}{m} \quad (2.56)$$

Der erste Term beschreibt die Trägheit, der zweite die Dämpfung und der dritte die Rückstellkraft. Anharmonizitäten des Molekülpotentials wurden vernachlässigt. Auf der rechten Seite steht die treibende Kraft $F(t)$, die durch die eingestrahnten Felder \mathcal{E}_p und \mathcal{E}_s hervorgerufen wird, wenn man den induzierten RAMAN-Effekt betrachtet. Sie kann durch folgende klassische Überlegung gefunden werden:

Das elektromagnetische Feld $\vec{\mathcal{E}}$ wechselwirkt mit dem Molekül über dessen Dipolmoment $\vec{\mu}(t)$. Hier soll nur das mit den Molekülschwingungen verbundene Dipolmoment $\vec{\mu}(q, t)$ betrachtet werden. Es besteht im allgemeinen aus einem permanenten und einem durch das Feld $\vec{\mathcal{E}}$ induzierten Anteil:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{perm} + \vec{\mu}_{ind} \quad (2.57)$$

Das induzierte Dipolmoment wird durch die Polarisierbarkeit α_{ij} des Moleküls hervorgerufen, das im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe ist. Die i -te Komponente des induzierten Moments lautet demnach:

$$\mu_i^{ind} = \varepsilon_0 \alpha_{ij} \mathcal{E}_j \quad (2.58)$$

Um den RAMAN-Effekt erklären zu können, muss man die Polarisierbarkeit in eine TAYLOR-Reihe um die Ruhelage bis zur ersten Ordnung entwickeln:

$$\mu_i^{ind} = \varepsilon_0 \left(\alpha_{ij} + \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 \cdot q + \dots \right) \mathcal{E}_j \quad (2.59)$$

Erst durch die Produktbildung $q(t) \cdot \mathcal{E}_j(t)$ zweier harmonischer Funktionen ist es möglich neue Frequenzkomponenten zu erzeugen: $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a-b) + \cos(a+b)]$. Diese werden entweder mit STOKES-Frequenz ($\omega_s = \omega_0 - \omega_{vib}$) oder mit Anti-STOKES-Frequenz ($\omega_a = \omega_0 + \omega_{vib}$) bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird die Polarisierbarkeit nullter Ordnung für die RAYLEIGH-Streuung verantwortlich gemacht, bei der die Frequenz erhalten bleibt und demnach kein Übergang stattfindet. Das permanente Dipolmoment ist in erster Näherung die Ursache für die Absorption eines Photons und bildet damit die Grundlage für die IR-Spektroskopie.

Dieser Überlegung folgend kann man für die treibende Kraft des induzierten RAMAN-Effekts schreiben:

$$F(q, t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 E_p E_s^* + c.c. \right) \quad (2.60)$$

Dabei wurden die eingestrahltten Felder \mathcal{E}_p und \mathcal{E}_s als ebene Wellen $\mathcal{E}_j = \frac{1}{2} (E_j(z) e^{i(k_j z - \omega_j t)} + c.c.)$ behandelt und nur oszillierende Terme mit der STOKES-Frequenz $\omega_s = \omega_p - \omega_{vib}$ bei der Produktbildung berücksichtigt.

Als Lösungsansatz für die Bewegungsgleichung 2.56 setzt man eine zeitlich harmonische Funktion an:

$$q(t) = \frac{1}{2} (Q(z) e^{-i(kz - \omega t)} + c.c.)$$

Eingesetzt erhält man nach Ausführung sämtlicher Ableitungen:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (Q(z) (-\omega^2 + 2i\Gamma\omega + \omega_{vib}^2) e^{-i(kz - \omega t)} + c.c.) = \\ & = \frac{\varepsilon_0}{2m} \left(\left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 E_p(z) E_s^*(z) e^{-i((k_p - k_s) - (\omega_p - \omega_s)t)} + c.c. \right) \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die Frequenz ω und der Betrag des Wellenvektors k der Lösung ergeben sich nach dem Exponentenvergleich der Exponentialfunktionen zu:

$$\omega = \omega_p - \omega_s \quad \text{und} \quad k = k_p - k_s$$

Ein Vergleich der Koeffizienten der Exponentialfunktionen bestimmt die Amplitude $Q(z)$ der Lösung zu:

$$Q(z) = \frac{\varepsilon_0 \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 E_p(z) E_s^*(z)}{m (\omega_{vib}^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} \quad (2.62)$$

Damit ist die Lösung $q(t)$ vollständig bestimmt. Der resonante Anteil der nichtlinearen Polarisation P^{NL} des CARS-Prozesses ist allein durch das induzierte Dipolmoment gegeben und lautet:

$$P^{NL} = \mu_{ind} \cdot E = \varepsilon_0 \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 \cdot q \cdot E_p \quad (2.63)$$

Berücksichtigt man nur die Terme, die mit der Anti-STOKES-Frequenz oszillieren, folgt für die Amplitude:

$$P^{NL} = \frac{\varepsilon_0^2 \left(\left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 \right)^2 E_p^2 E_s^*}{m (\omega_{vib}^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} \quad (2.64)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem störungstheoretischen Ansatz, wie er im vorigen Abschnitt als Gl. 2.52 verwendet wurde, ergibt sich die Suszeptibilität χ zu:

$$\chi = \frac{\varepsilon_0 \left(\left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 \right)^2}{m (\omega_{vib}^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} \quad (2.65)$$

Zur Vereinfachung kann man den Nenner in der Nähe der betrachteten Resonanz ω_{vib} und bei geringer Dämpfung Γ annähern:

$$\omega_{vib}^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega = (\omega_{vib} + \omega)(\omega_{vib} - \omega) + 2i\Gamma\omega \approx 2\omega_{vib}(\omega_{vib} - \omega) + 2i\Gamma\omega_{vib}$$

Mit den Bezeichnungen $\chi_R := \frac{\varepsilon_0}{2m\omega_{vib}} \left(\left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right|_0 \right)^2$ und der Verstimmung $\delta := \omega_{vib} - \omega$ vereinfacht sich die Suszeptibilität mit der gemachten Näherung zu:

$$\chi = \frac{\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \Big|_0 \right)^2}{2m\omega_{vib}} \frac{1}{(\omega_{vib} - \omega + i\Gamma)} =: \frac{\chi_R}{\delta + i\Gamma} \quad (2.66)$$

Für die weiteren Betrachtungen wird die Suszeptibilität in ihren Realteil und Imaginärteil $\chi = \chi' + i\chi''$ durch Erweiterung mit dem Faktor $(\delta - i\Gamma)$ aufgespalten:

$$\text{Realteil: } \chi' = \frac{\chi_R \delta}{\delta^2 + \Gamma^2} \quad (2.67)$$

$$\text{Imaginärteil: } \chi'' = -\frac{\chi_R \Gamma}{\delta^2 + \Gamma^2} \quad (2.68)$$

Beider Verlauf als Funktion der Verstimmung δ zeigt die Abbildung 2.8. Der Imaginärteil ist die bekannte LORENTZ-Kurve, die man auch eleganter aus der Fouriertransformation des gedämpften Oszillators erhalten hätte.

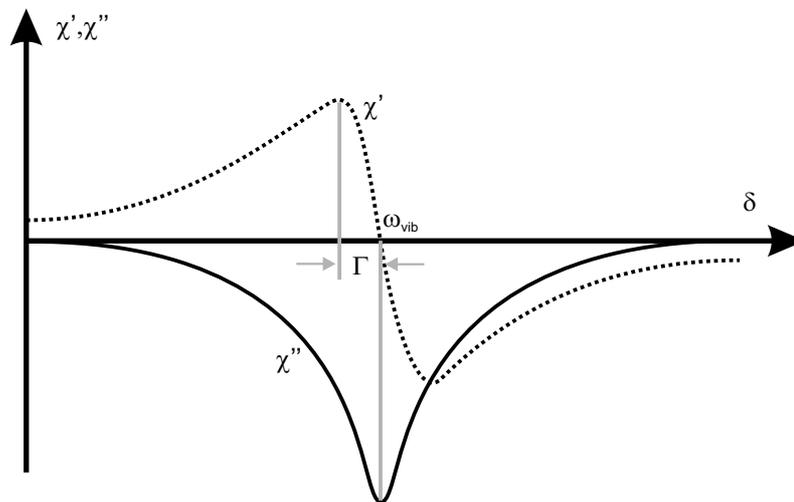


Abbildung 2.8: Der Realteil χ' und der Imaginärteil χ'' der CARS-Suszeptibilität als Funktion der Verstimmung δ .

Das Betragsquadrat der Suszeptibilität

In die Intensität des CARS-Signals geht die Suszeptibilität mit ihrem Betragsquadrat ein (siehe Gl. 2.55). Dieses Unterkapitel beschäftigt sich ausschließlich mit den damit verbundenen Implikationen. Neben der resonanten Suszeptibilität, die auf der

Verstärkung durch die Molekülschwingungen beruht, muß man auch einen nichtresonanten Anteil χ_{NR} berücksichtigen, der meist von der elektronischen Verstärkung des Mediums hervorgerufen wird und reell ist. Er weist in der Regel keine starke Frequenzabhängigkeit auf, weswegen er in der Nähe der Schwingungsresonanz als konstant betrachtet werden kann. Die Energieschemata der Abbildung 2.9 verdeutlichen den Ursprung der beiden Anteile an der Suszeptibilität.

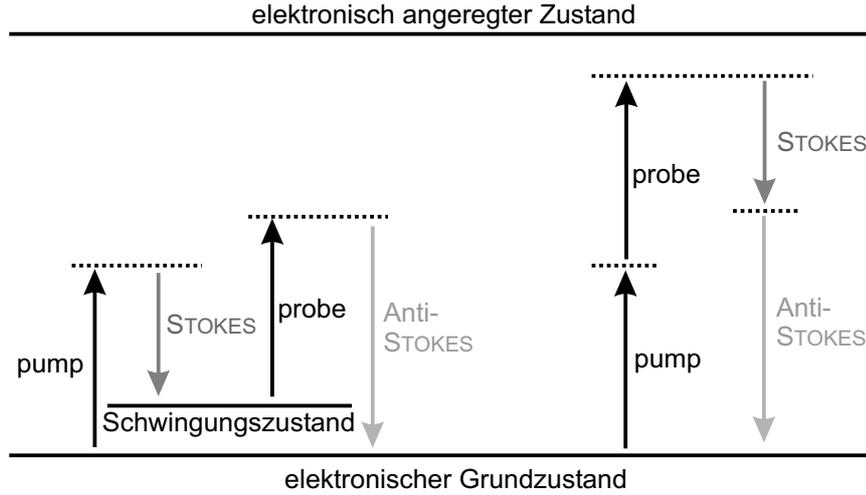


Abbildung 2.9: Links ist das Energieschema dargestellt, das die Ursache des resonanten Anteils der Suszeptibilität erklärt, rechts hingegen das des nichtresonanten Anteils.

Unter Einbezug des nichtresonanten Anteils lautet das Betragsquadrat der Suszeptibilität χ :

$$\begin{aligned}
 |\chi|^2 &= |\chi' + i\chi''|^2 = \chi'^2 + \chi''^2 \\
 &= \left(\chi_{NR} + \frac{\chi_R \delta}{\delta^2 + \Gamma^2} \right)^2 + \left(-\frac{\chi_R \Gamma}{\delta^2 + \Gamma^2} \right)^2
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Wegen des nichtresonanten Anteils erscheint das Spektrum (siehe Abb. 2.10) asymmetrisch bezüglich der Resonanzfrequenz ω_{vib} . Es hat zwei Extrema, deren Lage man durch Kurvendiskussion ermittelt zu:

$$\delta_{max/min} = \omega_{vib} + \frac{1}{2} \left(-\frac{\chi_R}{\chi_{NR}} \pm \sqrt{\left(\frac{\chi_R}{\chi_{NR}} \right)^2 + 4\Gamma^2} \right) \tag{2.70}$$

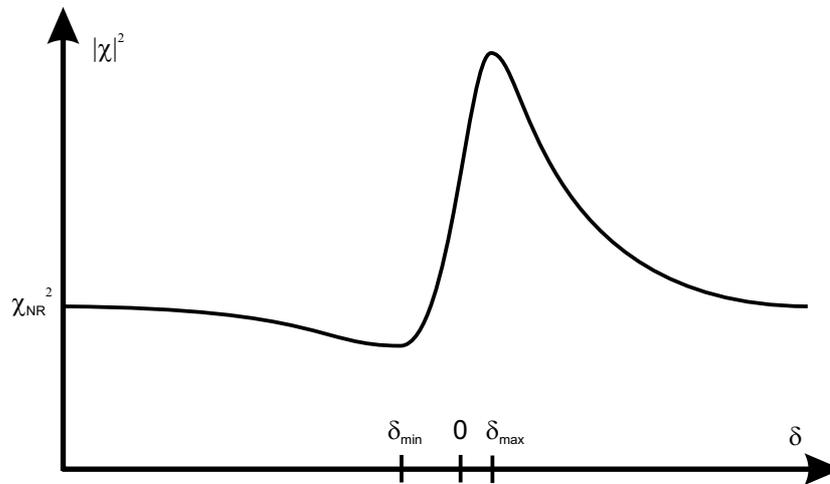


Abbildung 2.10: Das Betragsquadrat der CARS-Suszeptibilität als Funktion der Verstimmung δ , das die spektralen Eigenschaften des CARS-Signals bestimmt.

Bestimmt man experimentell die spektralen Lagen der Extrema und die zugehörigen Intensitäten, ist man imstande, alle relevanten Parameter ω_{vib} , χ_R , χ_{NR} und Γ zu berechnen. Allerdings sind Intensitätsmessungen ungenau. Man behilft sich deshalb mit dem spontanen RAMAN-Effekt, der Aufschluß über die Resonanzfrequenz ω_{vib} , den RAMAN-Querschnitt χ_R und die Bandenbreite Γ gibt. Kennt man die Resonanzfrequenz oder die Bandenbreite, kann man das Verhältnis $\frac{\chi_R}{\chi_{NR}}$ berechnen. Ist zusätzlich der RAMAN-Querschnitt bekannt, läßt sich der nichtresonante Anteil sehr genau bestimmen. Zur Analyse verwendet man folgende Formeln, die nur auf den spektralen Lagen der Extrema beruhen:

$$\delta_{min} + \delta_{max} = 2\omega_{vib} - \frac{\chi_R}{\chi_{NR}} \quad (2.71)$$

$$(\delta_{min} - \delta_{max})^2 = \left(\frac{\chi_R}{\chi_{NR}} \right)^2 + 4\Gamma^2 \quad (2.72)$$

Oft genügen Näherungswerte für die Resonanzfrequenz und für das Verhältnis $\frac{\chi_R}{\chi_{NR}}$, die man aus Gleichung 2.70 erhält, wenn der resonante Anteil der Suszeptibilität überwiegt:

$$\chi_R \gg \chi_{NR} \Rightarrow \left| \frac{\chi_R}{\chi_{NR}} \right| \gg \Gamma \quad : \quad \delta_{max} \approx \omega_{vib} \quad \text{und} \quad \delta_{min} \approx \omega_{vib} - \frac{\chi_R}{\chi_{NR}}$$

Das Maximum des CARS-Spektrums fällt dann mit der Resonanzfrequenz ω_{vib} zusammen. Um jedoch für den allgemeinen Fall eine einfache Vorstellung vom Verlauf

des CARS-Spektrums zu bekommen, zeigt der nächste Abschnitt eine anschauliche Interpretation desselben.

Interpretation des CARS-Spektrums

Im Gegensatz zu einer RAMAN-Bande ist eine CARS-Bande komplexer aufgebaut. Während die erstgenannte mit einer LORENTZ-Kurve beschrieben werden kann, gilt dies für das CARS-Spektrum nur in dem Sonderfall eines vernachlässigbaren nicht-resonanten Anteils. Obwohl also zu den drei Parametern der LORENTZ-Kurve nur ein weiterer Parameter χ_{NR} hinzukommt, ändert sich hingegen das Erscheinungsbild des Spektrums grundlegend. Eine anschauliche Deutung des CARS-Spektrums ergibt sich, wenn man die Suszeptibilität χ in der komplexen Ebene als Vektor darstellt (siehe Abb. 2.11). Seine Länge zum Quadrat beschreibt in Abhängigkeit von der Verstimmung δ das CARS-Spektrum einer Bande.

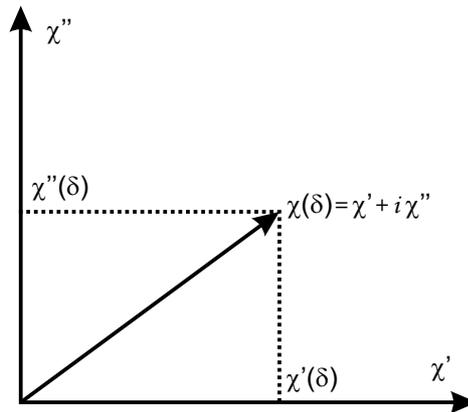


Abbildung 2.11: Darstellung der CARS-Suszeptibilität als Vektor in der komplexen Ebene.

Man kann nun Gleichung 2.69 auch als Kreisgleichung für den χ -Vektor auffassen:

$$(\chi' - \chi_{NR})^2 + \left(\chi'' - \frac{\chi_R}{2\Gamma}\right)^2 = \left(\frac{\chi_R}{2\Gamma}\right)^2 \quad (2.73)$$

Der Radius des Kreises ist demnach durch den Quotienten $\frac{\chi_R}{2\Gamma}$ gegeben. Der Mittelpunkt des Kreises hat die Koordinaten $(\chi_{NR}, \frac{\chi_R}{2\Gamma})$. Die Spitze des Suszeptibilitätsvektors durchläuft einmal den Kreis, wenn die Verstimmung δ in den Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ variiert wird. Die Parameter des Kreises sind noch einmal in

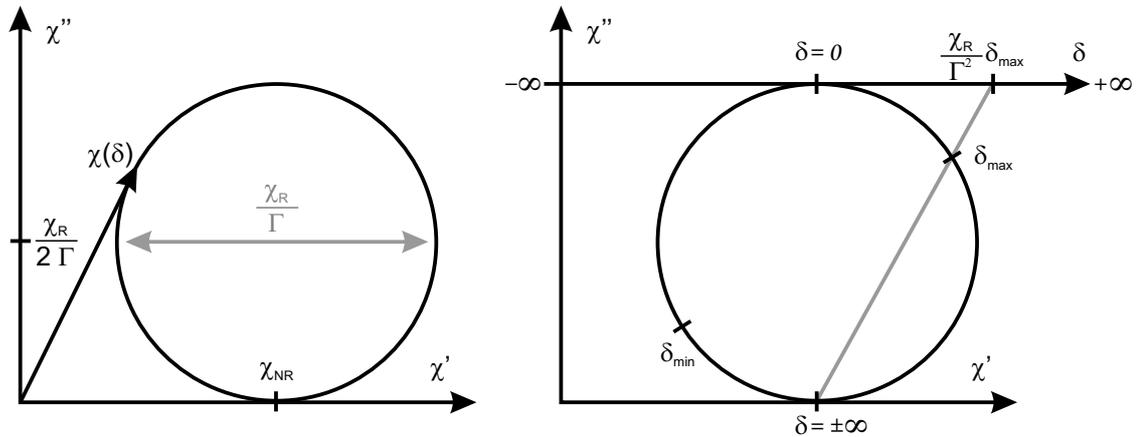


Abbildung 2.12: Der Vektor der Suszeptibilität durchläuft einmal den Kreis, wenn die Verstimmung δ alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ annimmt. Die Abbildung von δ auf den Kreisumfang wird durch die eindimensionale stereographische Projektion realisiert.

Abbildung 2.12 auf der linken Seite angegeben.

Die Abbildung der Verstimmung δ auf den Umfang des Kreises erfolgt nicht gleichmäßig, sondern mittels der eindimensionalen *stereographischen Projektion*: Der Berührungspunkt des Kreises mit der reellen Achse ist dabei ein Fixpunkt, in den beide Grenzwerte $-\infty$ und $+\infty$ abgebildet werden. Diametral dazu verläuft eine Tangente parallel zur reellen Achse, auf der die Verstimmung δ gleichmäßig aufgetragen ist. Der Berührungspunkt der Tangente mit dem Kreis ist der Nullpunkt auf dieser Achse. Nun verbindet man jeden Wert auf der Achse mit dem Fixpunkt und erhält als Schnittpunkt mit dem Kreis den entsprechenden Wert auf diesem. Das Projektionsverfahren und die wichtigsten Werte für δ sind in Abbildung 2.12 rechts dargestellt.

In dieser Darstellung der Suszeptibilität ist die Ausprägung der Modulation im CARS-Spektrum sofort einsichtig. Dazu sollen die beiden Grenzfälle untersucht werden, bei denen einmal der nichtresonante Anteil verschwindend gering ist und im entgegengesetzten Fall dominiert. In Abbildung 2.13 links ist die Suszeptibilität ausschließlich resonanter Natur und die Modulation entsprechend groß. Der resultierende Verlauf ergibt eine LORENTZ-Kurve. In dieser Situation gleichen sich CARS- und RAMAN-Spektrum. Rechts in Abb. 2.13 hingegen ist der nichtresonante Anteil viel größer im Vergleich zum Quotienten $\frac{\chi_R}{\Gamma}$. Die Modulation ist nicht sehr ausgeprägt und verschwindet beinahe im CARS-Spektrum.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß es nicht allein auf einen großen RAMAN-

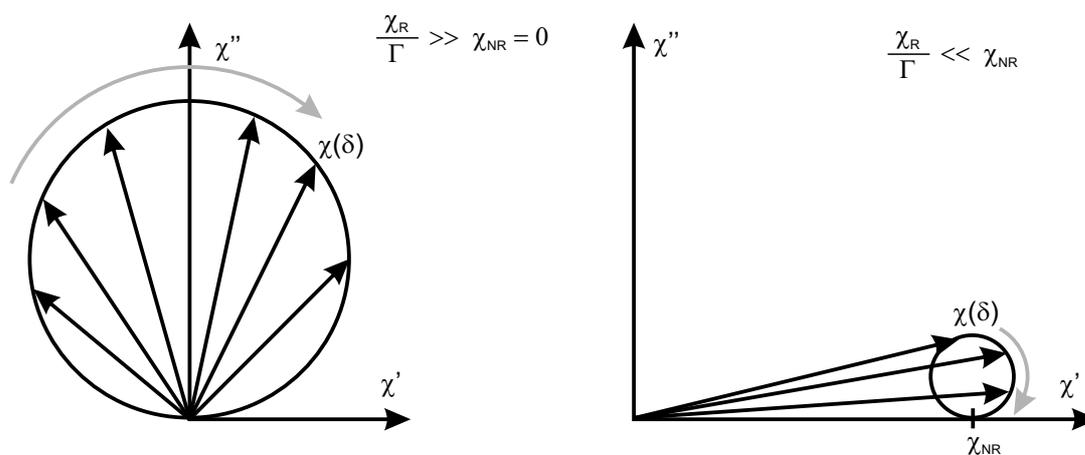


Abbildung 2.13: Die beiden Extremfälle zeigen deutlich die unterschiedliche Ausprägung der Modulation im CARS-Spektrum. Links wird eine LORENTZ-Kurve beschrieben, rechts dagegen nur ein schwaches Absenken bzw. Ansteigen im Signal bei der Resonanz.

Querschnitt ankommt. Ist nämlich die RAMAN-Bande sehr breit, fällt der Quotient $\frac{\chi_R}{\Gamma}$ dennoch klein aus im Vergleich zu χ_{NR} , was die Beobachtung mit CARS erschwert.

2.3 Dispersion der Laserpulse

Die verlustfreie Fortpflanzung von elektromagnetischen Wellen in Materie wird durch die Wellengleichung 2.15 beschrieben. Diese kann direkt aus der MAXWELLSchen Feldtheorie abgeleitet werden, wenn man die Materialgleichungen 2.5 und 2.6 für dielektrische Medien miteinbezieht. Um nichtlineare Effekte zu erklären, wird die Polarisierung in eine Potenzreihe der Feldstärken entwickelt. Dies führt zu einer Inhomogenität in der nichtlinearen Wellengleichung 2.14, die als Quellterm wirkt. Die Konsequenz ist ein Energieaustausch zwischen den Feldern, der ausführlich in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurde.

Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit Dispersionseffekten, die auf der Frequenzabhängigkeit der Polarisierung in Materie beruht. Deshalb wird die Polarisierung hier nicht in Potenzen der Feldstärke, sondern in Potenzen der Frequenz entwickelt. Die hier gewonnenen Ergebnisse können dennoch ohne Änderung auf die nichtlineare Wellengleichung übertragen werden. Die elegante Vorgehensweise in Gl. 2.9 bezog die Polarisierung durch die relative Dielektrizitätskonstante ε_r in die elektrische Verschiebung \vec{D} mit ein. Dadurch entsteht folgender Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität $\chi^{(1)}$, der Konstanten ε_r und dem Brechungsindex n :

$$1 + \chi^{(1)} = \varepsilon_r = n^2 \quad (2.74)$$

Es ist deshalb unerheblich, welche der drei Größen nach Potenzen der Frequenz entwickelt wird, weil sie alle gleichermaßen betroffen sind. Ein empirisches Gesetz für die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bzw. des Brechungsindex ist die SELLMIEIER-Formel:

$$\varepsilon_r(\lambda) = n^2(\lambda) = A + \frac{B_1}{\lambda^2 - B_2} - \frac{C_1}{C_2 - \lambda^2} \quad (2.75)$$

Die Konstanten A , B_i und C_i sind z.B. für nichtlinear optische Kristalle im Laserhandbuch von STITCH et al. zusammengestellt [36], da sie für die Phasenanpassung in nichtlinearen Prozessen von Bedeutung sind. Die Gl. 2.75 beschreibt die Resonanzen in Materie, welche durch die verschiedenen Dipolmomente hervorgerufen werden: Der erste Term steht für das permanente Dipolmoment, der zweite Term für das induzierte Dipolmoment aufgrund der Kernschwingungen und der dritte Term für das induzierte Dipolmoment aufgrund der elektronischen Polarisierbarkeit. Der allgemeine Funktionsverlauf in Abhängigkeit von der Frequenz ist in Abbildung 2.14 wiedergegeben.

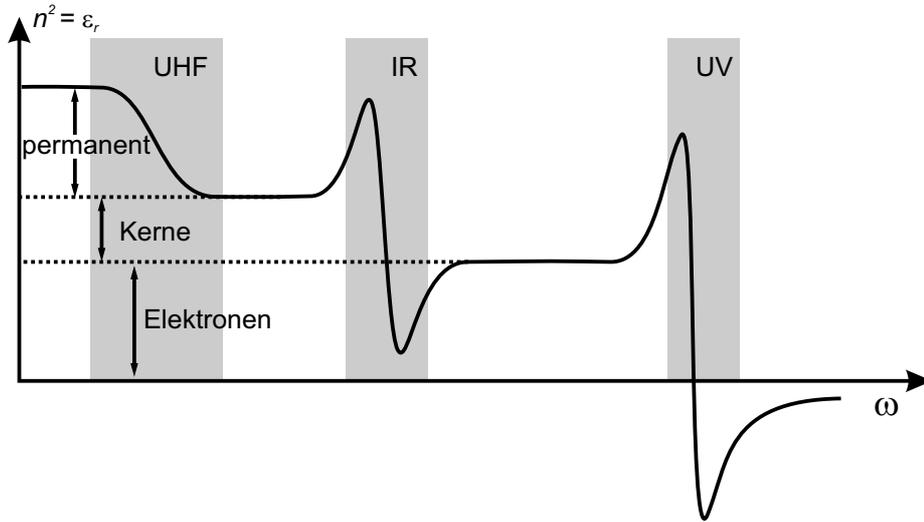


Abbildung 2.14: Verlauf der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Frequenz [37]. Ihre verschiedenen Anteile sind gekennzeichnet und ebenso die Spektralbereiche, in denen die Resonanzen auftreten.

Im sichtbaren Spektralbereich spricht man wegen des monoton steigenden Verlaufs der Funktion von *normaler* Dispersion.

Der Brechungsindex steht als Faktor in der Wellengleichung und beeinflusst damit die Ausbreitung von Wellen. Diese Effekte sollen im folgenden untersucht werden. Beginnt man mit der Wellengleichung 2.15:

$$\Delta \vec{\mathcal{E}} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.76)$$

und transformiert sie in die Frequenzdomäne, erhält man mit der bekannten Entsprechung $\frac{\partial}{\partial t} \leftrightarrow i\omega$:

$$\Delta \tilde{\mathcal{E}} + \frac{n^2 \omega^2}{c^2} \tilde{\mathcal{E}} = 0 \quad (2.77)$$

Wegen der Dispersionsrelation 2.17 kann man dafür auch schreiben:

$$\Delta \tilde{\mathcal{E}} + k^2 \tilde{\mathcal{E}} = 0 \quad (2.78)$$

Beschränkt man die Betrachtung wieder auf eine Dimension, dann kann man als Lösung eine ebene Welle $\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{E}(z)e^{ik_0 z}$ ansetzen und den LAPLACE-Operator Δ durch $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ausdrücken. Einsetzen der Lösung in Gl. 2.78 liefert für die Amplitude \tilde{E} :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial z^2} + 2ik_0 \frac{\partial \tilde{E}}{\partial z} - k_0^2 \tilde{E} + k^2 \tilde{E} &= 0 \\
2ik_0 \frac{\partial \tilde{E}}{\partial z} + (k^2 - k_0^2) \tilde{E} &= 0
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Für den Übergang von der ersten zur zweiten Zeile wurde wieder die SVEA angewendet und die Terme mit \tilde{E} zusammengefasst. Nun kann man die Frequenzabhängigkeit durch eine Entwicklung des Wellenvektors $k(\omega)$ in Potenzen der Frequenz einführen. In dieser störungstheoretischen Näherung unterscheiden sich k und k_0 nur gering, weshalb man den Ausdruck $k^2 - k_0^2$ noch zusätzlich wie folgt annähern kann:

$$k^2 - k_0^2 = (k + k_0)(k - k_0) \approx 2k_0(k - k_0)$$

Mit der TAYLOR-Entwicklung für $k(\omega)$:

$$\begin{aligned}
k(\omega) &= k(\omega_0) + \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_0} \cdot (\omega - \omega_0)^2 + \dots \\
&=: k_0 + k_1 \Delta\omega + \frac{1}{2} k_2 \Delta\omega^2 + \dots
\end{aligned} \tag{2.80}$$

wird einschließlich der 2.Ordnung daraus:

$$k^2 - k_0^2 \approx 2k_0(k_0 + k_1 \Delta\omega + \frac{1}{2} k_2 \Delta\omega^2 - k_0) = 2k_0(k_1 \Delta\omega + \frac{1}{2} k_2 \Delta\omega^2)$$

Setzt man die gemachte Näherung in Gl. 2.79 ein und teilt diese durch $2ik_0$, folgt:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial z} - i(k_1 \Delta\omega + \frac{1}{2} k_2 \Delta\omega^2) \tilde{E} = 0 \tag{2.81}$$

Nach dieser Einführung der Frequenzabhängigkeit transformiert man die Gleichung 2.81 zurück in die Zeitdomäne und beachtet dabei die Entsprechung $\Delta\omega \leftrightarrow i \frac{\partial}{\partial t}$:

$$\frac{\partial E}{\partial z} + k_1 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{i}{2} k_2 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \tag{2.82}$$

Diese Gleichung beschreibt Dispersionseffekte von Materie bis zur zweiten Ordnung. Den Ausgangspunkt der Herleitung bildete die *hyperbolische* Wellengleichung 2.76,

die im Frequenzraum zur *elliptischen* HELMHOLTZ-Gleichung 2.78 wurde. Mit der näherungsweise Vernachlässigung der zweiten Ableitung nach z wurde daraus schließlich die *parabolische* Gleichung 2.82 für die Einhüllende. Sie wird durch einen Laserpuls mit GAUSSförmiger Amplitude gelöst. Dies soll im folgenden Unterkapitel gezeigt werden.

2.3.1 Die drei Geschwindigkeiten eines Laserpulses

Einen Laserpuls kann man durch eine Einhüllende (Amplitude) und eine ebene Trägerwelle beschreiben. Besonders eignet sich eine GAUSSkurve dafür, weil ihre Fouriertransformierte wieder eine GAUSSkurve ergibt:

$$\mathcal{E}(t, z) = \exp[-\Gamma_0 t^2] \cdot \exp[i(\omega_0 t - kz)] = \exp[-\Gamma_0 t^2 + i\omega_0 t] e^{-ikz} \quad (2.83)$$

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega, z) = \frac{1}{\sqrt{2\Gamma_0}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma_0}\right] e^{-ikz} = \frac{1}{\sqrt{2\Gamma_0}} \exp\left[-\frac{\Delta\omega^2}{4\Gamma_0}\right] e^{-ikz} \quad (2.84)$$

Dieser Umstand wird nun ausgenutzt, weil man die Dispersion im Frequenzraum elegant einführen kann. Setzt man in Gl. 2.84 die TAYLOR-Reihe 2.80 für $k(\omega)$ bis einschließlich der 2. Ordnung ein, führt dies zu:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{E}}(\omega, z) &= \frac{1}{\sqrt{2\Gamma_0}} \exp\left[-\frac{\Delta\omega^2}{4\Gamma_0} - ik(\omega)z\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\Gamma_0}} \exp\left[-\frac{\Delta\omega^2}{4\Gamma_0} - i\left(k_0 + k_1\Delta\omega + \frac{1}{2}k_2\Delta\omega^2\right)z\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\Gamma_0}} \exp\left[-\left(\frac{1}{4\Gamma_0} + \frac{ik_2z}{2}\right)\Delta\omega^2 - ik_1z\Delta\omega - ik_0z\right] \end{aligned} \quad (2.85)$$

Die Auswirkungen der Dispersion in der Zeitdomäne gewinnt man über die Rücktransformation:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t, z) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \exp[i\omega t] \tilde{\mathcal{E}}(\omega, z) d\omega \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \exp[i\omega_0 t] \exp[i\Delta\omega t] \tilde{\mathcal{E}}(\omega, z) d\omega \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Gamma_0} \exp[i(\omega_0 t - k_0 z)] \int \exp\left[-\frac{\Delta\omega^2}{4\Gamma(z)} + i(t - k_1 z)\Delta\omega\right] d(\Delta\omega) \\ &\quad \text{mit } \frac{1}{\Gamma(z)} = \frac{1}{\Gamma_0} + 2ik_2z \end{aligned} \quad (2.86)$$

Der Integrand gleicht dem Laserpuls in der Zeitdomäne aus Gl. 2.83 bis auf den dortigen Phasenfaktor e^{-ikz} , wenn man folgende Substitutionen vornimmt:

$$\Gamma_0 \Leftrightarrow \frac{1}{4\Gamma(z)} \quad , \quad t \Leftrightarrow \Delta\omega \quad \text{und} \quad \omega_0 \Leftrightarrow (t - k_1 z)$$

Da der Phasenfaktor bei der Transformation als Konstante erscheint, erhält man folglich die zu Gl. 2.84 analog Transformierte in der Zeitdomäne:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t, z) &= \exp[-\Gamma(z) \cdot (t - k_1 z)^2] \exp\left[i\omega_0 \left(t - \frac{k_0}{\omega_0} z\right)\right] \\ &= \exp\left[-\Gamma(z) \cdot \left(t - \frac{z}{v_{gr}(\omega_0)}\right)^2\right] \exp\left[i\omega_0 \left(t - \frac{z}{v_{ph}(\omega_0)}\right)\right] \end{aligned} \quad (2.87)$$

Die Amplitude

$$E(z) = \exp[-\Gamma(z) \cdot (t - k_1 z)^2] \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\Gamma(z)} = \frac{1}{\Gamma_0} + 2ik_2 z$$

stellt eine Lösung der parabolischen Gleichung 2.82 dar. In der zweiten Zeile von Gl. 2.87 werden die Phasengeschwindigkeit v_{ph} und die Gruppengeschwindigkeit v_{gr} des Laserpulses eingeführt. Die Wellenfronten der ebenen Trägerwelle bewegen sich mit v_{ph} fort, während sich die Einhüllende E mit v_{gr} fortbewegt. Außerdem ändert die Einhüllende mit dem Weg ihre Breite $\Gamma(z)$, was man auf die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) zurückführt. Der Zusammenhang zwischen diesen drei Geschwindigkeiten mit den Ordnungen des Wellenvektors $k(\omega)$ soll nochmals in aller Deutlichkeit dargestellt werden:

$$\begin{aligned} k_0 &= \frac{\omega_0}{v_{ph}(\omega_0)} && \text{Phasengeschwindigkeit} \\ k_1 &= \frac{1}{v_{gr}(\omega_0)} && \text{Gruppengeschwindigkeit} \\ k_2 &= \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{1}{v_{gr}(\omega)} \right)_{\omega=\omega_0} && \text{Gruppengeschwindigkeitsdispersion} \end{aligned}$$

Die einzelnen Begriffe werden im folgenden kurz erläutert. Unter der Phasengeschwindigkeit versteht man die Geschwindigkeit, mit der sich die Wellenfronten fortbewegen. Als Beispiel soll eine ebene Welle dienen, in deren Phasenfaktor $e^{i\phi}$ die Phase ϕ gegeben ist durch:

$$\phi = \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t$$

Betrachtet man die Wellenfront mit einer bestimmten Phase $\phi = \phi_0$, so definiert obige Gleichung zu einem festen Zeitpunkt $t = t_0$ eine Ebene mit dem Normalenvektor \vec{k} , denn es gilt dann:

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = \omega t_0 - \phi_0 = \text{const.}$$

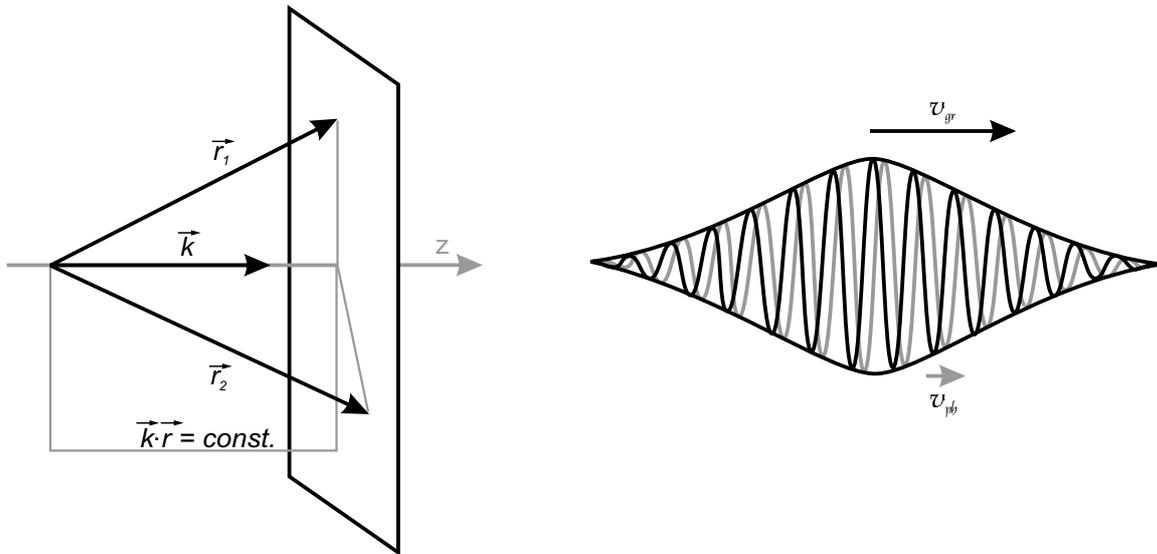


Abbildung 2.15: Links ist die Normalendarstellung einer Ebene senkrecht zur z-Achse veranschaulicht. Rechts wird der Unterschied zwischen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit deutlich.

Dies wird in Abbildung 2.15 veranschaulicht. Diese Ebene wandert mit der Zeit in positive z-Richtung ($\vec{k} = k \cdot \hat{e}_z$). Ihre Geschwindigkeit ist dabei $v_{ph} = \frac{\omega}{k}$. Dies ist sofort einsichtig, wenn man den Schnittpunkt mit der z-Achse untersucht. Dort kann man das Skalarprodukt $\vec{k} \cdot \vec{r}$ durch das Produkt der Beträge $k \cdot z$ ersetzen und deshalb obige Gleichung durch k teilen. Es folgt:

$$v_{ph} = \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial t} (\omega t - \phi_0) = \frac{\omega}{k}$$

Im dispersionslosen Vakuum gilt die besondere Relation $\omega(k) = c \cdot k$, weshalb dort die Phasengeschwindigkeit durch die Vakuumlichtgeschwindigkeit c gegeben ist.

Die Gruppengeschwindigkeit läßt sich für eine ebene Welle nicht definieren, da sie unendlich ausgedehnt ist. Diese Geschwindigkeit ergibt nur für Wellenpakete einen

Sinn und beschreibt die Ausbreitungsgeschwindigkeit ihrer Einhüllenden. Andererseits besteht ein Wellenpaket aus der Superposition vieler ebener Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen. Deshalb gibt es in diesem Fall keine wohldefinierte, sondern viele verschiedene Phasengeschwindigkeiten. Man behilft sich damit, daß man die Phasengeschwindigkeit des Wellenpakets auf dessen Zentralfrequenz bezieht. Die Gruppengeschwindigkeit eines Laserpulses ist nur im Vakuum mit seiner Phasengeschwindigkeit identisch, da dort gilt $v_{gr} = \frac{\partial}{\partial k}\omega(k) = c = v_{ph}$. Im Dielektrikum ist das dagegen nicht der Fall (siehe Abb. 2.15). Das hat eine wichtige Konsequenz für die Frequenzkonvertierung von Laserpulsen. Zwar ist man darauf bedacht, die Phasengeschwindigkeiten der beteiligten Frequenzen anzupassen, um ein makroskopisches Feld zu erzeugen. Aber die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten sorgen für ein Auseinanderlaufen der verschiedenen Wellenpakete. Am Beispiel der SHG bedeutet dies, daß das Wellenpaket der zweiten Harmonischen hinter dem der Fundamentalen im Kristall zurückbleibt. Die am Anfang des Kristalls erzeugte zweite Harmonische ist deshalb gegenüber der am Ende des Kristalls erzeugten verzögert, so daß ihre gesamte Einhüllende länger ist als das Wellenpaket der Fundamentalen. Diese Pulsdauerverlängerung der erzeugten neuen Frequenz kann nicht durch dispersive Elemente rückgängig gemacht werden.

Auch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) ist für eine Verlängerung der Laserpulsdauer verantwortlich. Ihr Effekt ist aber im Gegensatz zu dem obengenannten Beispiel reversibel. Zerlegt man einen Laserpuls in seine Frequenzkomponenten und faßt man benachbarte Frequenzen in Gruppen zusammen, dann kann man für jede dieser Gruppen eine eigene Gruppengeschwindigkeit definieren. Die GVD beschreibt nun deren Dispersion, also das Auseinanderlaufen der einzelnen Frequenzgruppen, weil sie in Materie unterschiedlich stark verzögert werden. Bei normaler Dispersion werden die hohen Frequenzanteile stärker verzögert als die niedrigen. In Analogie zur Akustik entspricht das einem Ansteigen der Tonhöhe innerhalb des Wellenpakets. Man spricht deshalb von einem *Chirp* des Laserpulses. Damit ist aber auch eine Verlängerung der Pulsdauer verbunden. Bevor ein Laserpuls durch GVD dispersiv verlängert wird, nennt man ihn deshalb (FOURIER-)transformlimitiert. Denn in diesem Fall hat er die kürzeste Pulsdauer, die er mit seiner spektralen Breite erreichen kann. Bildet man also das Produkt aus Pulsdauer und spektraler Breite, nimmt dieses ein Minimum für transformlimitierte Laserpulse an. Unter dem Einfluß der GVD vergrößert sich jedoch sein Wert um einen bestimmten Faktor, der im folgenden Unterkapitel hergeleitet wird.

2.3.2 Das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt

Zur Berechnung des Produkts geht man von einem Laserpuls mit GAUSSförmiger Einhüllender aus, wie er als Resultat in Gl. 2.87 erhalten wurde. In der folgenden Betrachtung ist die Ortsabhängigkeit unerheblich, und man möge sie sich zur Zeitkomponente hinzudenken:

$$\mathcal{E}(t) = \exp[-\Gamma \cdot t^2] \exp[i\omega_0 t] \quad \text{mit} \quad \Gamma := a - ib \quad (2.88)$$

Wegen der besseren Übersicht wurden der Realteil und der Imaginärteil des Faktors Γ mit a und b abgekürzt. Sie lauten nach Gl. 2.86 ausgeschrieben:

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = \frac{1}{\Gamma_0} + 2ik_2 z \Rightarrow a := \frac{\Gamma_0^{-1}}{\Gamma_0^{-2} + 4k_2^2 z^2} \quad \text{und} \quad b := \frac{2k_2 z}{\Gamma_0^{-2} + 4k_2^2 z^2} \quad (2.89)$$

Der Imaginärteil b ist für das Ansteigen der Frequenz verantwortlich und wird deswegen auch *Chirp*-Parameter genannt. Dies wird verständlich, wenn man denselben Laserpuls (Gl. 2.88) durch Aufspaltung von Γ so darstellt:

$$\mathcal{E}(t) = \exp[-at^2] \exp[i(\omega_0 t + bt^2)] = \exp[-at^2] \cdot e^{i\phi}$$

Die momentane Frequenz $\omega(t)$ erhält man durch Differentiation der Phase ϕ nach der Zeit zu:

$$\phi = \omega_0 t + bt^2 \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial t} = \omega(t) = \omega_0 + 2bt \quad (2.90)$$

Sie steigt hier mit der Zeit linear an. Den Laserpuls nennt man deshalb *linear positiv gechirpt*. Die Pulsdauer bezieht man allerdings nicht auf das elektrische Feld \mathcal{E} selbst, sondern auf die Intensität I :

$$I(t) := |\mathcal{E}|^2 = \mathcal{E}\mathcal{E}^* = \exp[-2at^2] = \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right]$$

Die Pulsdauer τ bezeichnet dabei die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Intensität:

$$\tau = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{a}} \quad (2.91)$$

Zur Berechnung der Bandbreite bemüht man die FOURIER-Transformation und man erhält wie in Gl. 2.84 für $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$:

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\Gamma}} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma} \right]$$

Die Bandbreite bezieht man wieder auf die Intensität. Für das Betragsquadrat von $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$ ist nur der Realteil des Exponenten von Bedeutung, so daß man dessen Nenner $4\Gamma = 4(a - ib)$ zuerst reell macht:

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\Gamma}} \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{a}{a^2 + b^2} \right) (\omega - \omega_0)^2 - \frac{i}{4} \left(\frac{b}{a^2 + b^2} \right) (\omega - \omega_0)^2 \right]$$

Die Intensität ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\omega) = |\tilde{\mathcal{E}}|^2 &= \frac{1}{2|\Gamma|} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{a}{a^2 + b^2} \right) (\omega - \omega_0)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2|\Gamma|} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Die Bandbreite $\Delta\omega$ bezeichnet dabei die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Intensität:

$$\Delta\omega = \sqrt{8 \ln 2} \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{a}} = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot a \sqrt{1 + \left(\frac{b}{a} \right)^2} \quad (2.92)$$

Mit den beiden Halbwertsbreiten 2.91 und 2.92 kann nun das gewünschte Produkt gebildet werden. Man wandelt aber vorher noch die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ um:

$$\Delta f \cdot \tau = \left(\frac{2 \ln 2}{\pi} \right) \sqrt{1 + \left(\frac{b}{a} \right)^2} \approx 0,441 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{b}{a} \right)^2} \quad (2.93)$$

Für den Fall, daß der betrachtete Laserpuls FOURIER-transformlimitiert ist, gilt für den *Chirp*-Parameter: $b = 0$ und das Produkt nimmt den für GAUSSförmige Laserpulse minimalen Wert 0,441 an. Das Verhältnis $\frac{b}{a}$ hat eine besondere Bedeutung. Ausgeschrieben lautet es:

$$\frac{b}{a} = 2k_2\Gamma_0 z =: \frac{z}{L_d} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{L_d} := 2k_2\Gamma_0$$

Die Dispersionslänge L_d bezeichnet dabei die Strecke, nach der die Laserpulsdauer um den Faktor $\sqrt{2}$ verlängert worden ist. Mit ihr läßt sich nämlich der Realteil a auch schreiben als:

$$a = \frac{\Gamma_0^{-1}}{\Gamma_0^{-2} + 4k_2^2 z^2} = \frac{\Gamma_0}{1 + \left(\frac{z}{L_d}\right)^2}$$

Das bedeutet für die Pulsdauer τ :

$$\tau = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{a}} = \tau_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{L_d}\right)^2} \quad \text{mit} \quad \tau_0 = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\Gamma_0}} \quad (2.94)$$

Der Streckungsfaktor F der transformlimitierten Pulsdauer τ_0 wird demnach durch dieselbe Wurzel ausgedrückt, die das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt 2.93 vergrößert:

$$F := \sqrt{1 + \left(\frac{z}{L_d}\right)^2} \equiv \sqrt{1 + \left(\frac{b}{a}\right)^2} \quad (2.95)$$

Daraus kann man den Schluß ziehen, daß von der Dispersion nicht die Bandbreite Δf sondern nur die Pulsdauer τ betroffen ist. Nachdem die Dispersionslänge L_d direkt proportional zu τ_0^2 ist, verringert sie sich mit kürzeren Pulsdauern. Deshalb sind Dispersionseffekte vor allem für sehr kurze Laserpulse mit $\tau_0 < 60$ fs von Bedeutung, weil ein Material mit der GVD k_2 und konstanter Länge $z = l$ einen kürzeren Laserpuls stärker verlängert als einen ursprünglich längeren Laserpuls.

Auch der *Chirp*-Parameter b kann durch die Länge L_d ausgedrückt werden:

$$b = \frac{2k_2 z}{\Gamma_0^{-2} + 4k_2^2 z^2} = \left(\frac{z}{L_d}\right) \frac{\Gamma_0}{1 + \left(\frac{z}{L_d}\right)^2} \quad (2.96)$$

Mit dem Streckungsfaktor F aus Gl. 2.95 wird daraus:

$$b = 2 \ln 2 \frac{\sqrt{F^2 - 1}}{\tau_0^2 F^2} \quad (2.97)$$

Für große Streckungsfaktoren ($F \gg 1$) kann der *Chirp*-Parameter wie folgt angenähert werden:

$$b \approx \frac{2 \ln 2}{\tau \tau_0} \quad \text{mit} \quad \tau = F \tau_0$$

2.3.3 Das Spektrogramm eines Laserpulses

Durch die Einführung von F können die Dispersionseffekte losgelöst von den Materialeigenschaften diskutiert werden. Der Streckungsfaktor F verbindet nämlich die Pulsdauerverlängerung mit dem *Chirp*-Parameter b durch Gl. 2.97. Im folgenden soll diese Relation und ihre Konsequenzen näher beleuchtet werden. Die Pulsdauer betrifft die Zeitdomäne, der Chirp hingegen die Frequenzdomäne. Ein transformlimittierter Laserpuls hat in der Zeitdomäne die Form:

$$I(t) = \sqrt{\frac{I_0}{2}} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau_0} \right)^2 \right]$$

und in der Frequenzdomäne die Form:

$$I(\omega) = \sqrt{\frac{I_0}{2}} \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0} \right)^2 \right]$$

mit der folgenden Relation aufgrund der FOURIER-Transformation:

$$\Delta\omega_0 = \frac{1}{\tau_0}$$

Anstatt deshalb zwischen beiden Domänen mittels FOURIER-Transformation zu wechseln, ist es von Vorteil, den betrachteten Laserpuls in einem sogenannten Spektrogramm darzustellen. Dessen zwei Achsen bestehen aus der Zeit und der Frequenz. Zur Vereinfachung wird darin nicht das vollständige Intensitätsprofil des Laserpulses dargestellt, sondern nur eine representative Fläche mit konstanter Intensität I_0 . Bei einem GAUSSförmigen Laserpuls entspricht diese Fläche der Gesamtintensität I , die gegeben ist durch:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_0}{2} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau_0} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0} \right)^2 \right] d\omega dt = I_0 \cdot \pi\tau_0\Delta\omega_0$$

Rechts steht die Fläche einer Ellipse mit den beiden Hauptachsen τ_0 und $\Delta\omega_0$ multipliziert mit der konstanten Intensität I_0 . Der Mittelpunkt der Ellipse ist im Spektrogramm durch den Zeitnullpunkt t_0 und die Zentralfrequenz ω_0 gegeben. Das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt kann in dieser Darstellung im FOURIER-Limit als Flächenerhaltungssatz gedeutet werden und ist in Abb. 2.16 veranschaulicht.

Die Frequenzverteilung der Intensität ist im FOURIER-Limit zu jedem Zeitpunkt symmetrisch bezüglich der Zentralfrequenz ω_0 . Außerdem sind näherungsweise alle

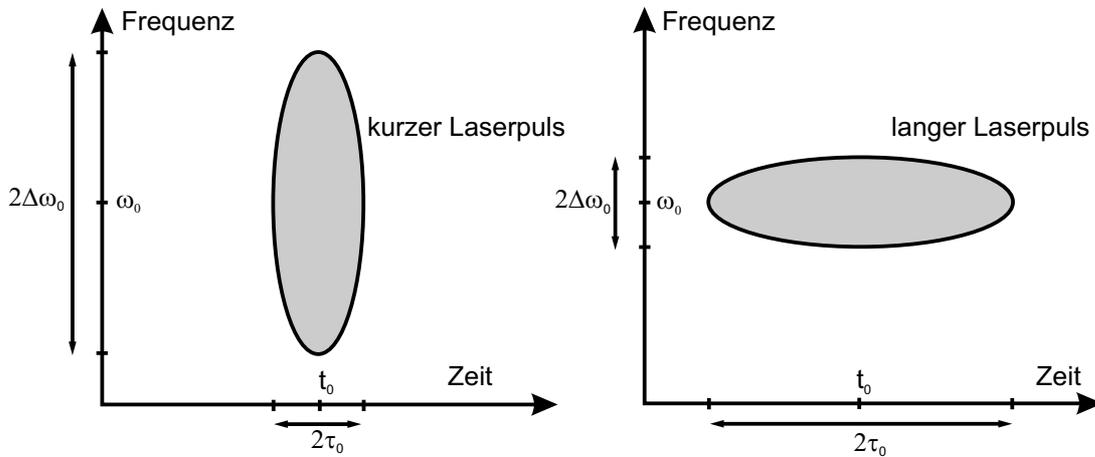


Abbildung 2.16: Im Spektrogramm wird ein Laserpuls durch eine Ellipse veranschaulicht. Links ist ein zeitlich kurzer und spektral breiter Laserpuls dargestellt, rechts dagegen ein zeitlich langer und spektral schmaler Laserpuls. Beide Flächeninhalte haben im FOURIER-Limit den Wert $2 \ln 2$, der sich aus dem Pulsdauer-Bandbreite-Produkt ergibt.

Frequenzkomponenten während der gesamten Pulsdauer vorhanden. Beide Merkmale gehen in einem linear gec chirpten Laserpuls verloren. Zu jedem Zeitpunkt ändert sich die momentane Zentralfrequenz $\omega(t)$ gemäß Gl. 2.90: Der Laserpuls beginnt im *positiv* gec chirpten Fall mit den niedrigeren Frequenzkomponenten, auf die die höheren folgen. Veranschaulicht werden diese Veränderungen in den Spektrogrammen der Abb. 2.17.

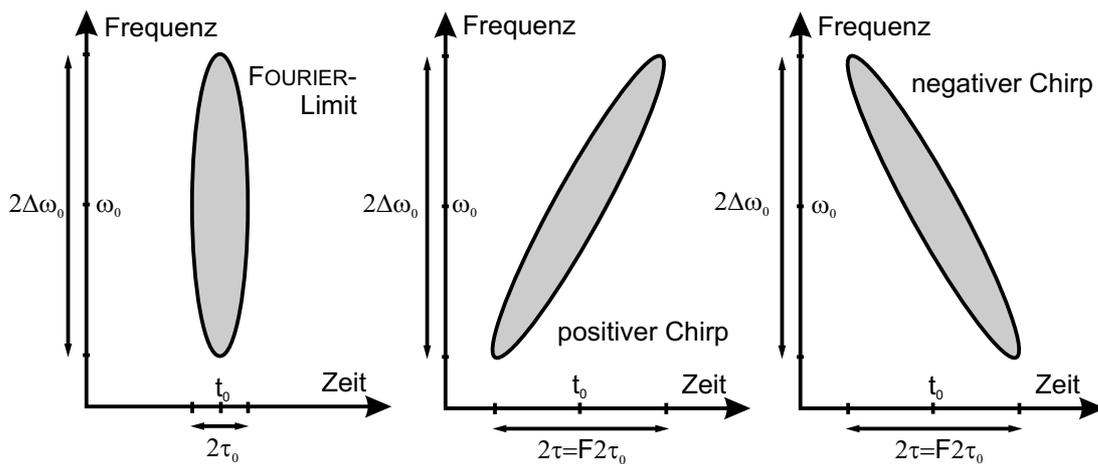


Abbildung 2.17: Vergleich eines FOURIER-transformlimitierten Laserpulses (links) mit den linear gec chirpten Laserpulsen (Mitte und rechts), die alle drei dieselbe Bandbreite aufweisen und deshalb durch Dispersion auseinander hervorgehen.

Aus den Spektrogrammen entnimmt man, daß die momentane Bandbreite eines gechirpten Laserpulses kleiner ist im Vergleich zu einem transformlimitierten Laserpuls. Wie sich aus der folgenden Herleitung ergibt, skaliert die Verschmälerung der momentanen Bandbreite mit demselben Faktor F wie die Verlängerung der Pulsdauer:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta\omega_0}{F} \quad \Leftrightarrow \quad \tau = F \cdot \tau_0 \quad (2.98)$$

Diese Tatsache bedeutet, daß $\Delta\omega$ unabhängig von dem *Chirp*-Parameter b , der ursprünglichen transformlimitierten Pulsdauer τ_0 und Bandbreite $\Delta\omega_0$ nur durch die Pulsdauer τ des gechirpten Pulses bestimmt ist:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta\omega_0}{F} = \frac{1}{F\tau_0} = \frac{1}{\tau} \quad (2.99)$$

Als Ausgangspunkt der Herleitung setzt man folgende Intensitätsverteilung $I(t, \omega)$ an:

$$I(t, \omega) = \tilde{I}_0 \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0^*(t)}{2\Delta\omega} \right)^2 \right] \quad (2.100)$$

mit $\omega_0^*(t) = \omega_0 + 2b(t - t_0)$ nach Gl. 2.90

Da die transformlimitierte spektrale Intensitätsverteilung $I_{FT}(\omega)$ durch den *Chirp* erhalten bleibt, muß folgende Bedingung erfüllt sein:

$$I_{FT}(\omega) = \sqrt{\frac{I_0}{2}} \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0} \right)^2 \right] = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t, \omega) dt \quad (2.101)$$

Betrachtet man den Integranden $I(t, \omega)$, stellt man fest, daß in beiden Exponenten die Variable t vorkommt, weshalb man zur Integration den Zähler des zweiten Exponenten geeignet umformt:

$$\{\omega - [\omega_0 + 2b(t - t_0)]\}^2 = 4b^2 \left[t - \left(t_0 + \frac{\omega - \omega_0}{2b} \right) \right]^2 =: 4b^2(t - \tilde{t}_0)^2$$

Die Intensitätsverteilung $I(t, \omega)$ ist in dieser Form ein Produkt aus zwei GAUSSkurven der Variablen t mit verschiedenen Maxima t_0 und \tilde{t}_0 und verschiedenen Tailen τ und $\frac{\Delta\omega}{b}$. Eine ähnliche Situation wird in Unterkapitel 3.2.2 bei der

Anregung mit zwei Farben beschrieben, weshalb hier zur weiteren Umformung auf die Gleichung 3.7 verwiesen wird. Mit der Transformation $t' = t - \frac{1}{2}(t_0 + \tilde{t}_0)$ muß man hier nur folgende Substitutionen vornehmen:

$$a = \tau \quad \text{und} \quad b = \frac{\Delta\omega}{b} \quad \text{und} \quad c = |t_0 - \tilde{t}_0| = \frac{\omega - \omega_0}{2b}$$

Damit kann man für $I(t, \omega)$ auch schreiben:

$$I(t, \omega) = \tilde{I}_0 \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4b^2 \left(\tau^2 + \frac{\Delta\omega^2}{b^2} \right)} \right] \exp \left[-\left(\frac{t' - t_0^*}{\tau^*} \right)^2 \right] \quad (2.102)$$

$$\text{mit :} \quad t_0^* := \frac{\left(\tau^2 - \frac{\Delta\omega^2}{b^2} \right)}{\left(\tau^2 + \frac{\Delta\omega^2}{b^2} \right)} \frac{\omega - \omega_0}{4b} \quad \text{und} \quad \tau^* := \frac{\tau \Delta\omega}{b \sqrt{\tau^2 + \frac{\Delta\omega^2}{b^2}}}$$

Ersetzt man noch b durch den Ausdruck aus Gl. 2.97 und beachtet dabei, daß hier der dortige Faktor $2 \ln 2$ nicht zutrifft, erhält man nach einfachen Umformungen schließlich:

$$b^2 \left(\tau^2 + \frac{\Delta\omega^2}{b^2} \right) = F^2 \cdot \Delta\omega^2 \quad \text{und} \quad t_0^* = \left(\frac{F^2 - 2}{\sqrt{F^2 - 1}} \right) \frac{\omega - \omega_0}{4\Delta\omega_0^2} \quad \text{und} \quad \tau^* = \tau_0$$

Der erste Exponentialausdruck in Gl. 2.102 ist unabhängig von t und kann deshalb in Gl. 2.101 vor das Integral gezogen werden, während die Integration über den zweiten Ausdruck liefert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\left(\frac{t' - t_0^*}{\tau_0} \right)^2 \right] dt' = \tau_0 \sqrt{\pi}$$

Die Bedingung 2.101 lautet also:

$$I_{FT}(\omega) = \sqrt{\frac{I_0}{2}} \exp \left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0} \right)^2 \right] = \tilde{I}_0 \tau_0 \sqrt{\pi} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4F^2 \cdot \Delta\omega^2} \right]$$

Ein Vergleich der beiden Seiten bestimmt die momentane Bandbreite $\Delta\omega$ zu:

$$\Delta\omega_0^2 = F^2 \cdot \Delta\omega^2 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\omega = \frac{\Delta\omega_0}{F} \quad (2.103)$$

Nach dieser Herleitung der momentanen Bandbreite, soll folgendes nicht unerwähnt bleiben: Durch den Ansatz 2.100 für die Intensitätsverteilung $I(t, \omega)$ ist sichergestellt, daß auch ihre Integration über die Frequenz ω der zeitlichen Intensitätsverteilung eines gechirpten Laserpulses entspricht:

$$I(t) = \sqrt{\frac{I_0}{2}} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^2 \right] = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t, \omega) d\omega \quad (2.104)$$

2.3.4 Zusammenfassung der Laserpuls-Dispersion

Wegen der GVD in Materie wird ein Laserpuls positiv linear gechirpt. Als Konsequenz ergibt sich eine Pulsdauerverlängerung und eine mit der Zeit ansteigende momentane Zentralfrequenz, wobei die momentane Bandbreite reduziert wird. Das Spektrogramm veranschaulicht diesen Sachverhalt. Die Intensitätsverteilung des Laserpulses kann auf zwei Weisen geschrieben werden:

$$\text{nach Gl. 2.100: } I(t, \omega) = \tilde{I}_0 \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0^*(t)}{2\Delta\omega} \right)^2 \right] \quad (2.105)$$

$$\text{mit } \omega_0^*(t) = \omega_0 + 2b(t - t_0)$$

$$\text{nach Gl. 2.102: } I(\omega, t) = \tilde{I}_0 \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{t - t_0^*(\omega)}{\tau_0} \right)^2 \right] \quad (2.106)$$

$$\text{mit } t_0^*(\omega) = t_0 + \frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0^2} \sqrt{F^2 - 1}$$

Gleichung 2.105 ist von Vorteil, wenn man sich für die Frequenzverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt interessiert, da in diesem Fall der erste Exponentialausdruck nur ein Amplitudenfaktor darstellt. Gleichung 2.106 hingegen ist von Vorteil, wenn man sich für die zeitliche Verteilung einer bestimmten Frequenz interessiert, da auch in diesem Fall der erste Exponentialausdruck lediglich ein Amplitudenfaktor darstellt. Die Zeitnull t_0^* in Gl. 2.106 unterscheidet sich von der in Gl. 2.102, weil hier die Rücktransformation in das ursprüngliche Koordinatensystem vorgenommen wurde:

$$t' - t_0^* = t - \frac{1}{2}(t_0 + \tilde{t}_0) - t_0^* = t - t_0 - \frac{\omega - \omega_0}{4b} - t_0^*$$

$$\begin{aligned}
&= t - t_0 - \left(\frac{F^2}{\sqrt{F^2 - 1}} \right) \frac{(\omega - \omega_0)}{4\Delta\omega_0^2} - \left(\frac{F^2 - 2}{\sqrt{F^2 - 1}} \right) \frac{\omega - \omega_0}{4\Delta\omega_0^2} \\
&= t - \left(t_0 + \frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega_0^2} \sqrt{F^2 - 1} \right)
\end{aligned}$$

Mit der Gl. 2.106 werden zwei Aussagen getroffen: Der erste Exponentialausdruck zeigt, daß die spektrale Intensitätsverteilung mit der Dispersion erhalten bleibt. Dies stimmt mit der Frequenzerhaltung in der linearen Optik überein, und wurde in der Herleitung vorausgesetzt. Der zweite Exponentialausdruck zeigt, daß auch die zeitliche Intensitätsverteilung einer einzelnen Frequenz von der Dispersion unberührt bleibt. Nur der Maximalwert der Verteilung ändert sich linear mit der Zeit, wie man es aufgrund der GVD auch erwartet. Man erhält deshalb im Spektrogramm die Ellipse des linear geschirpten Laserpulses, indem man die des transformlimitierten Laserpulses parallel zur Zeitachse schert. Nun wird auch das verblüffende Ergebnis verständlich, das in Gl. 2.99 festgehalten wurde: Für den *absoluten* Wert der momentanen Bandbreite ist es unerheblich, wie kurz ein Laserpuls ursprünglich war, um welchen Faktor er gestreckt worden ist und welchen Wert der *Chirp*-Parameter hat. Ausschlaggebend ist allein die verlängerte Pulsdauer τ . Dieser besondere Umstand wird in Abb. 2.18 veranschaulicht.

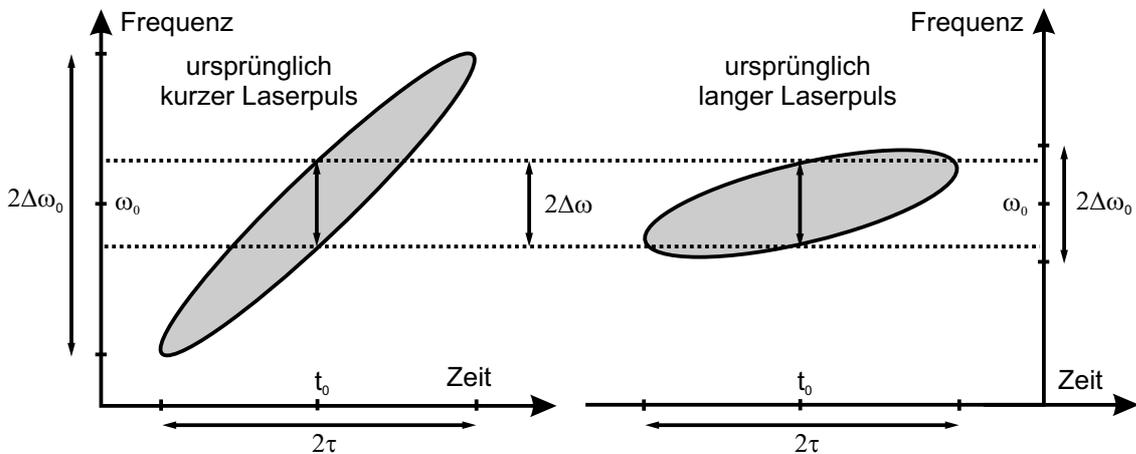


Abbildung 2.18: Der Vergleich zweier unterschiedlicher Laserpulse verdeutlicht, daß die momentane Bandbreite eines Laserpulses unabhängig von der transformlimitierten Bandbreite nur durch den Kehrwert der gestreckten Pulsdauer τ gegeben ist.

Die Erklärung ist folgende: Im Spektrogramm wird für dieselbe Pulsdauer τ ein ursprünglich kürzerer Puls stärker geschert als ein längerer. Damit wandern die Frequenzkomponenten weiter auseinander und auch der *Chirp*-Parameter ist größer. Allerdings kommt es für die momentane Bandbreite nur auf den zeitlichen *Überlapp* der Frequenzkomponenten an. Wegen der kürzeren Pulsdauer ist jedoch die

transformlimitierte Bandbreite $\Delta\omega_0$ größer und sorgt für einen besseren spektralen Überlapp bei gleicher zeitlicher Verzögerung. Dieser Effekt ist so ausgewogen, daß er die stärkere Scherung exakt aufhebt.

Damit sind die wichtigsten Ergebnisse dieses Unterkapitels in der hergeleiteten Relation 2.98 zwischen Verschmälerung der momentanen Bandbreite und der Pulsdauererlängerung zusammengefaßt:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta\omega_0}{F} = \frac{1}{\tau} \quad \Leftrightarrow \quad \tau = F \cdot \tau_0$$

2.4 Multi-Photonen-Korrelationspektroskopie

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der makroskopischen Beschreibung der Diffusion sphärischer Partikel in einer viskosen Lösung. Die Bewegung der Partikel ist zufällig bezüglich der Zeit und des Ortes. Sie wird durch Stöße der Teilchen mit den Molekülen der Lösung hervorgerufen und trägt den Namen BROWNSche Molekularbewegung. Für den Fall, daß die Partikel inhomogen verteilt sind, beschreibt das erste FICKSche Gesetz die Diffusion. Dadurch liegt ein Gradient zwischen Gebieten unterschiedlicher Konzentration c vor, der zu einem Netto-Teilchenstrom \vec{j} in die Gebiete geringerer Dichte führt:

$$\vec{j} = -D \cdot \text{grad } c = -D \nabla c \quad (2.107)$$

Dieser Strom hält solange an, bis alle Inhomogenitäten der Konzentration ausgeglichen sind, und deshalb der Gradient verschwunden ist. Den Proportionalitätsfaktor D nennt man *Diffusionskonstante*. Berücksichtigt man im stationären Fall die Erhaltung der Teilchenzahl durch die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{c} + \nabla \vec{j} = 0$$

folgt aus dem ersten FICKSchen Gesetz unmittelbar das zweite:

$$\dot{c} = -\nabla \vec{j} = D \Delta c \quad (2.108)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration ist mit ihrer zweiten Ableitung nach dem Ort verknüpft. Die Lösung dieser Differentialgleichung findet man am einfachsten durch Fouriertransformation. Diesmal bildet man allerdings nicht die Zeitdomäne, sondern den Ortsraum in den Frequenzraum ab. Das bedeutet also, daß man hier die Ableitung nach dem Ort durch den Faktor $i\vec{\omega}$ ersetzen kann und die Gleichung 2.108 in der Frequenzdomäne folgende Gestalt annimmt:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = D \Delta \tilde{c} = D(i\vec{\omega})^2 \tilde{c} = -\vec{\omega}^2 D \tilde{c} \quad (2.109)$$

Durch *Trennung der Variablen* und Integration erhält man die Lösung:

$$\ln \left(\frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_0} \right) = -\vec{\omega}^2 D t \quad \Rightarrow \quad \tilde{c} = \tilde{c}_0 \exp[-\vec{\omega}^2 D t] \quad (2.110)$$

Die Rücktransformation in den Ortsraum soll hier explizit dargestellt und kommentiert werden:

$$\begin{aligned}
c(\vec{r}, t) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{c}_0 \exp[-\tilde{\omega}^2 Dt] e^{-i\tilde{\omega}\vec{r}} d\omega^2 \\
&\text{der Frequenz- und der Ortsraum werden als zweidimensional angesehen} \\
&= \frac{c_0}{4\pi^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp\left[-Dt \left(\tilde{\omega}^2 + \frac{i\rho}{Dt} \tilde{\omega}\right)\right] \tilde{\omega} d\tilde{\omega} d\tilde{\phi} \\
&\text{die Integration erfolgt in Zylinderkoordinaten } \tilde{\omega}, \tilde{\phi} \\
&= \frac{c_0}{4\pi^2} \cdot 2\pi \int_0^\infty \tilde{\omega} \exp\left[-Dt \left(\tilde{\omega} + \frac{i\rho}{Dt}\right)^2 - \frac{\rho^2}{4Dt}\right] d\tilde{\omega} \\
&\text{es wird über } \tilde{\phi} \text{ integriert und die runde Klammer quadratisch ergänzt} \\
&= \frac{c_0}{2\pi} \exp\left[-\frac{\rho^2}{4Dt}\right] \int_0^\infty \frac{2Dt\tilde{\omega}'}{2Dt} \exp[-Dt\tilde{\omega}'^2] d\tilde{\omega}' \\
&\text{die Konstanten werden vorgezogen und der Integrand mit } 2Dt \text{ erweitert,} \\
&\text{außerdem erfolgt eine Koordinatentransformation: } \tilde{\omega}' = \tilde{\omega} + \frac{i\rho}{Dt} \\
&= \frac{c_0}{4\pi Dt} \exp\left[-\frac{\rho^2}{4Dt}\right] \left\{-\exp[-Dt\tilde{\omega}'^2]\right\}_{\tilde{\omega}'=0}^{\tilde{\omega}'=\infty} \\
&\text{dadurch kann die Stammfunktion einfach gefunden werden}
\end{aligned}$$

Nach Einsetzen der Grenzen erhält man schließlich die Lösung im zweidimensionalen Ortsraum:

$$c(\rho, t) = \frac{c_0}{4\pi Dt} \exp\left[-\frac{\rho^2}{4Dt}\right] \quad (2.111)$$

Sie beschreibt die Diffusion in einer Ebene. Wie erwartet wird die Konzentration c durch eine Normalverteilung beschrieben, da sie ihrem Ursprung nach zufällig ist. Mit der Zeit nimmt die Breite der GAUSSGlocke zu, da sich die diffundierenden Partikel vom Ursprung ausgehend in der Lösung verteilen. Dies erscheint paradox, da ein stationärer Zustand vorliegt und man deshalb keine gerichtete Bewegung erwarten würde. Die Auflösung gibt das folgende Gedankenexperiment: In einer Lösung seien alle Partikel homogen verteilt. Markiert man den Teil von ihnen, der sich zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem bestimmten Volumen befindet, breitet dieser sich in der ganzen Lösung gemäß Gl. 2.111 aus. Ohne spezielle Markierung hingegen beobachtet man nur ein zufälliges Hin und Her der Partikel ohne besondere Tendenzen. Eindrucksvoll läßt sich das mit einem Tropfen Tinte in Wasser demonstrieren.

Eine häufig benutzte Darstellungsform dieses Verhaltens gibt die Funktion des *mittleren Abstandsquadrates* (engl. MSD) von der Zeit. Die Quadratur ist nötig, da der Abstand selbst im Mittel selbstverständlich Null ist:

$$\langle \rho^2 \rangle = 4Dt \quad (2.112)$$

Das Zeitverhalten ist linear und direkt proportional zur Diffusionskonstanten. Man kann allgemein zeigen, daß pro Raumdimension ein Faktor 2 in die Gleichung 2.112 eingeht, also im dreidimensionalen Fall der Faktor 4 durch eine 6 ersetzt werden muß. Die einfache Trennung der Raumdimensionen beruht auf der Tatsache, daß die Translationsfreiheitsgrade der Partikel linear unabhängig sind. Projiziert man die dreidimensionale Bewegung eines Teilchens auf eine Ebene, verhält es sich so, als ob seine Bewegung auch nur innerhalb dieser Ebene stattfinden würde. Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten D genügt es deshalb, eine Trajektorie des Partikels zu analysieren und aus der Steigung der gefundenen Geraden dann D zu bestimmen. Ist man aber nicht an dem genauen Verlauf der Trajektorie sondern nur an dem Wert der Diffusionskonstanten interessiert, kann man auch auf die Korrelationsspektroskopie zurückgreifen. Bei dieser Methode analysiert man Konzentrationsschwankungen in einem eng begrenzten Volumen. Diese Fluktuationen werden in ihrem zeitlichen Verlauf korreliert und liefern auf diesem Weg den zahlenmäßigen Wert für D . Die zugrundeliegende Idee wird im folgenden entwickelt.

Die Frage lautet: Was passiert mit einer Konzentrationsschwankung δc , die zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem definierten Volumen vorliegt? Sie verteilt sich über die Lösung gemäß dem zweiten FICKSchen Gesetz. Die Antwort wurde also im vorigen Abschnitt mit Gl. 2.111 bereits gegeben. Um eine quantitative Auswertung der Meßdaten zu ermöglichen, soll nun die mathematische Formulierung des Konzepts dargestellt werden. Gesucht ist die sogenannte *Autokorrelation* $G^{(2)}(\tau)$ zweiter Ordnung einer Zeitspur $c(t)$ von der Konzentration innerhalb eines definierten Volumens. Man beschreibt sie durch folgendes Faltungsintegral:

$$G^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(t+\tau)c(t) dt =: \langle c', c \rangle \quad (2.113)$$

Interessant sind allerdings nur die Fluktuationen δc um den Mittelwert $\langle c \rangle$. Die Autokorrelation nimmt nämlich durch diese Aufspaltung von c folgende Gestalt an:

$$c = \langle c \rangle + \delta c \quad \Rightarrow \quad G^{(2)}(\tau) = \langle c \rangle^2 + \langle \delta c', \delta c \rangle \quad (2.114)$$

Nachdem der Mittelwert zwangsläufig zeitunabhängig ist, ist die gesamte Information in den Fluktuationen enthalten. Deswegen normiert man die Funktion $G^{(2)}(\tau)$ auf das Quadrat des Mittelwertes:

$$g^{(2)}(\tau) := \frac{G^{(2)}(\tau) - \langle c \rangle^2}{\langle c \rangle^2} = \frac{\langle \delta c', \delta c \rangle}{\langle c \rangle^2} \quad (2.115)$$

Die Antwort auf die Frage nach der Autokorrelation lautet mit den vorangegangenen Überlegungen (inkl. Gl. 2.111) für ein infinitesimales Volumenelement an der Stelle ρ :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\delta c}{4\pi D\tau \langle c \rangle^2} \exp\left[-\frac{\rho^2}{4D\tau}\right] \quad (2.116)$$

Zwei wichtige Konsequenzen aus der Korrelationsanalyse lassen sich bereits feststellen:

- Die Autokorrelation $g^{(2)}(\tau)$ fällt für lange Zeiten auf den Wert Null ab, weil die Konzentrationsänderungen nur unmittelbar zusammenhängen: Zwar beeinflusst die Konzentration in einem bestimmten Augenblick den unmittelbar nächsten Augenblick, um die Kontinuität zu gewährleisten. Ein Gedächtnis über einen längeren Zeitraum gibt es aber im Gleichgewichtszustand nicht. Die Fluktuationen sind zufällig und mitteln sich über längere Zeiträume heraus.
- Die zweite Aussage betrifft den Kontrast $\frac{g^{(2)}(0)}{g^{(2)}(\infty)}$ in der Autokorrelation. Seine Größe wird durch das Verhältnis der Schwankung zum Quadrat des Mittelwertes bestimmt. Er nimmt zu, wenn man die mittlere Teilchenzahl im Volumen reduziert. Nicht nur der Mittelwert wird dadurch kleiner, sondern auch die Fluktuationen größer. Deswegen ist man daran interessiert, dieses Volumen möglichst klein zu gestalten, was den Einsatz von hoch auflösenden Mikroskopen erklärt.

Wäre man in der Lage, die Konzentration in einem infinitesimalen Volumen direkt zu beobachten, wäre die Analyse an dieser Stelle abgeschlossen. Der Verdienst von ELSON und MAGDE [26] lag nun in der Anwendung dieses Resultats auf reale experimentelle Bedingungen: Man untersucht in der Regel ein ausgedehntes Volumen und detektiert die Konzentration über ein von ihr ausgehendes Signal. Die theoretischen Betrachtungen stellt man wegen der mathematischen Einfachheit im Frequenzraum an. Hier soll aber ein anderer Weg zum selben Ziel führen, da die Autokorrelation

der Fluktuationen im Ortsraum mit Gl. 2.116 schon bekannt ist. Die experimentelle Ausgangslage ist folgende: Man fokussiert einen Laserstrahl der Intensität I durch ein Mikroskopobjektiv in die Lösung mit den Teilchen. Die im Fokolvolumen V befindlichen Partikel ergeben ein integrales Signal S , das zeitabhängig detektiert wird:

$$S(t) = \int_V I(\vec{r}) \cdot c(\vec{r}, t) dV \quad (2.117)$$

Dabei werden folgende Voraussetzungen angenommen:

- Das Signal skaliert mit der Intensität I des Lasers. Die tatsächliche Intensitätsabhängigkeit ist hier uninteressant und wirkt sich nur auf die Ausdehnung des Volumens aus, was weiter unten gezeigt wird.
- Die Signalerzeugung ist inkohärent. Damit ist das Signal direkt proportional zur Konzentration c und darf einfach über das Volumen aufsummiert bzw. integriert werden. Inwieweit dies bei einem kohärenten Prozeß wie CARS zulässig ist, wird weiter unten behandelt.
- Die zeitlichen Fluktuationen beruhen ausschließlich auf den Schwankungen der Konzentration c .

Für das weitere Vorgehen ist es von zentraler Bedeutung, daß die Fluktuationen an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten $\delta c = \delta c(\vec{r}, t)$ und $\delta c' = \delta c(\vec{r}', t')$ der POISSON-Statistik gehorchen:

$$\langle \delta c, \delta c' \rangle = \langle c \rangle \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.118)$$

Das bedeutet, daß die Fluktuationen in Volumina, die sich nicht überlappen, voneinander unabhängig sind. Außerdem ist die zeitliche Schwankung am selben Ort durch den zeitlichen Mittelwert gegeben. Die Konsequenz für die Autokorrelation der Konzentrationsfluktuationen in einem ausgedehnten Volumen ist dann:

$$\langle \delta c, \delta c' \rangle = \langle c \rangle \delta c(\rho, \tau) \quad (2.119)$$

Dabei wurde der Ursprung des Koordinatensystem (ρ, τ) an die Stelle (\vec{r}, t) gelegt, da das Problem gegenüber dieser Verschiebung invariant ist. Die Auswirkung eines ausgedehnten Volumens ist damit schon behandelt, da $\delta c(\rho, \tau)$ durch Gl. 2.111 gegeben

ist. Es bleibt nur noch zu untersuchen, welchen Einfluß die innerhalb des Fokalvolumens variierende Intensität hat. Schreibt man die Autokorrelation ausführlich in der Form:

$$\begin{aligned}
 \langle \delta S(t), \delta S(t + \tau) \rangle &= \int_A \int_{A'} I(\rho) I(\rho') \langle \delta c(\vec{r}, t), \delta c(\vec{r}', t + \tau) \rangle dr^2 dr'^2 \\
 &\quad \text{wird mit der Konsequenz (Gl. 2.119) von POISSON:} \\
 &= \int_A \int_{A'} I(\rho) I(\rho') \langle c \rangle \delta c(\rho, \tau) dr^2 dr'^2 \\
 &\quad \text{in Zylinderkoordinaten } (\rho, \phi) \text{ schließlich:} \\
 &= 4\pi^2 \langle c \rangle \int_0^\infty \int_0^{\infty'} I(\rho) I(\rho') \rho' d\rho' \delta c(\rho, \tau) \rho d\rho \quad (2.120)
 \end{aligned}$$

Man sieht in der letzten Zeile, daß die Intensitätsverteilung mit ihrer räumlichen Autokorrelation $F(\rho)$ in die Berechnung eingeht:

$$F(\rho) := \int_0^{\infty'} I(\rho) I(\rho') \rho' d\rho' \quad (2.121)$$

Für die vollständige Beschreibung der normierten Signal-Autokorrelation $g^{(2)}(\tau)$ fehlt noch der Mittelwert:

$$\langle S(t) \rangle = 2\pi \langle c \rangle \int_0^\infty I(\rho) \rho d\rho =: 2\pi \langle c \rangle N \quad (2.122)$$

Die Zusammenfassung der Einzelergebnisse 2.120, 2.121 und 2.122 ergibt für $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) := \frac{\langle \delta S(t), \delta S(t + \tau) \rangle}{\langle S(t) \rangle^2} = \frac{1}{\langle c \rangle N^2} \int_0^\infty F(\rho) \delta c(\rho, \tau) \rho d\rho \quad (2.123)$$

Dabei ist $\delta c(\rho, \tau)$ durch Gl. 2.111 gegeben. Im nächsten Unterkapitel wird dieses Resultat konkret für verschiedene Situationen der Signalerzeugung berechnet und diskutiert.

2.4.1 Korrelations-Spektroskopie in zwei Dimensionen

Die Fokussierung des Lasers wird durch ein GAUSSsches Lichtbündel beschrieben. Seine Intensitätsverteilung in der Brennebene lautet:

$$I(\rho) = I_0 \exp[-a^2 \rho^2]$$

Die Integration der Intensität liefert den Normierungsfaktor N zu:

$$N = I_0 \int_0^{\infty} \frac{2a^2 \rho}{2a^2} \exp[-a^2 \rho^2] d\rho = \frac{I_0}{2a^2}$$

Die räumliche Autokorrelation $F(\rho)$ der Intensität ergibt sich mit Hilfe einer quadratischen Ergänzung im Exponenten zu:

$$\begin{aligned} F(\rho) &= I_0^2 \int_0^{\infty} \exp[-a^2 \rho^2] \exp[-a^2 (\rho + \rho')^2] \rho' d\rho' \\ &= I_0^2 \int_0^{\infty} \frac{4a^2 \rho'}{4a^2} \exp \left[-2a^2 \left(\rho' + \frac{\rho}{2} \right)^2 \right] d\rho' \exp \left[-\frac{a^2}{2} \rho^2 \right] = \frac{I_0^2}{4a^2} \exp \left[-\frac{a^2}{2} \rho^2 \right] \end{aligned}$$

Zusammen mit Gl. 2.111 folgt für $g^{(2)}(\tau)$ aus der Gleichung 2.123 in zwei Dimensionen:

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\tau) &= \frac{4a^4}{\langle c \rangle I_0^2} \int_0^{\infty} \frac{I_0^2}{4a^2} \exp \left[-\frac{a^2}{2} \rho^2 \right] \frac{1}{4\pi D\tau} \exp \left[-\frac{\rho^2}{4D\tau} \right] \rho d\rho \\ &= \frac{a^2}{\langle c \rangle 4\pi D\tau} \int_0^{\infty} \rho \exp \left[-\rho^2 \left(\frac{a^2}{2} + \frac{1}{4D\tau} \right) \right] d\rho \\ &= \frac{a^2}{\langle c \rangle 8\pi D\tau} \left(\frac{a^2}{2} + \frac{1}{4D\tau} \right)^{-1} \end{aligned}$$

Durch Multiplizieren von $4D\tau$ des Vorfaktors in die Klammer, erhält man das kompakte Resultat:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{a^2}{\langle c \rangle 2\pi} (2a^2 D\tau + 1)^{-1} \quad (2.124)$$

Die unterschiedlichen Detektionsmethoden wie Ein- oder Zwei-Photonen-Fluoreszenz und CARS, SFG oder SHG werden durch die entsprechende Wahl des Parameters a erfasst, wie im folgenden gezeigt wird.

Korrelationspektroskopie mit Ein-Photonen-Fluoreszenz

Der allgemeinen Konvention folgend wird a durch die skalierte Taille mit der Bezeichnung R des Laserfokus substituiert:

$$a^2 := \frac{2}{R^2} \quad \Rightarrow \quad g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\langle c \rangle \pi R^2} \left(1 + \frac{4D\tau}{R^2} \right)^{-1} \quad (2.125)$$

Im Nenner des Vorfaktors steht das Produkt aus mittlerer Konzentration und Detektionsfläche $A = \pi R^2$, was die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ ergibt. Wie bereits diskutiert, ist der Kontrast $\frac{g(0)}{g(\infty)}$ proportional zum Kehrwert dieser Zahl.

Korrelationspektroskopie mit Zwei-Photonen-Fluoreszenz

Bei der Zwei-Photonen-Fluoreszenz werden zwei Photonen gleichzeitig absorbiert und die Fluoreszenz ist deshalb quadratisch von der Laserintensität abhängig. Das Quadrat einer GAUSSfunktion ergibt wieder eine GAUSSfunktion mit um $\sqrt{2}$ schmalerer Taille. Der Parameter a wird deshalb um den Faktor $\sqrt{2}$ gegenüber der Ein-Photonen-Fluoreszenz erhöht:

$$a^2 := \frac{4}{R^2} \quad \Rightarrow \quad g^{(2)}(\tau) = \frac{2}{\langle c \rangle \pi R^2} \left(1 + \frac{8D\tau}{R^2} \right)^{-1} \quad (2.126)$$

Die Autokorrelation verändert dadurch nicht ihre Form. In der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten muß allerdings der zusätzliche Faktor 2 berücksichtigt werden. Der Vorfaktor enthält die auf die Hälfte reduzierte Detektionsfläche und entspricht deshalb nach wie vor dem Kehrwert der mittleren Teilchenzahl. Der einzige Effekt eines inkohärenten Mehr-Photonen-Prozesses liegt also in der Reduktion der Detektionsfläche und kann wie folgt verallgemeinert werden.

Inkohärente Multi-Photonen-Korrelationspektroskopie

Der inkohärente Prozeß, der der Signalerzeugung dient, soll in der n -ten Potenz von der Laserintensität abhängen. Dann skaliert a^2 mit n :

$$a^2 := \frac{2n}{R^2} \quad \Rightarrow \quad g^{(2)}(\tau) = \frac{n}{\langle c \rangle \pi R^2} \left(1 + \frac{4D(n\tau)}{R^2} \right)^{-1} \quad (2.127)$$

Aufgrund der Reduktion der Detektionsfläche steigt der Kontrast der Autokorrelation mit dem Faktor n an. Gleichzeitig verkürzt sich auch die Verweildauer τ um denselben Faktor. Dies wird im letzten Term der Autokorrelation durch Multiplikation mit n berücksichtigt, so daß sich die berechnete Diffusionskonstante dadurch nicht ändert.

CARS-Korrelationsspektroskopie

CARS ist im Gegensatz zur Fluoreszenz ein kohärenter Prozeß. Das hat Konsequenzen für den in Gl. 2.117 gemachten Ansatz: Dort wird davon ausgegangen, daß die Signale der einzelnen Partikel inkohärent und deshalb voneinander unabhängig sind. Man erhält dann die Gesamtintensität des Signals durch Addition der Einzelintensitäten, was sich in der Integration über das Detektionsvolumen niederschlägt. Im Gegensatz dazu werden in einem kohärenten Prozeß nicht die Intensitäten, sondern die elektromagnetischen Felder vorzeichenrichtig addiert. Bei Phasenanpassung ist das Vorzeichen für alle Felder gleich und die Summe wird maximal. Die Gesamtintensität erhält man dann durch die Quadratur der aufsummierten Felder. Der essentielle Unterschied zwischen kohärentem und inkohärentem Prozess ist mathematisch die Reihenfolge zwischen Summation und Quadratur:

$$\text{inkohärenter Prozeß: } I_{ges} = \sum_{i=1}^n E^2 = n E^2 = n \cdot I \quad (2.128)$$

$$\text{kohärenter Prozeß: } I_{ges} = \left(\sum_{i=1}^n E \right)^2 = (n E)^2 = n^2 \cdot I \quad (2.129)$$

Deshalb ist die Intensität der Anti-STOKES-Linie im CARS-Prozeß bei erfüllter Phasenanpassung proportional zum Quadrat der Wechselwirkungslänge. Dies wurde schon im Unterkapitel 2.2.1 hergeleitet und kann direkt auf die Zahl der streuenden Partikel im Korrelations-Experiment übertragen werden. Die mathematische Behandlung des Kohärenzeffekts wurde von CHENG [29] gezeigt und beinhaltet Autokorrelationen höherer Ordnung. Sie führt an dieser Stelle zu weit und ist für das Experiment nur von geringer Bedeutung. Damit nämlich der Kohärenzeffekt zum Vorschein kommt, müssen sich mehr als ein Partikel gleichzeitig im Fokus des Mikroskops aufhalten. Das aber reduziert andererseits den Kontrast in der Autokorrelation und damit wiederum die Amplitude des Effekts. Dieser tritt also nur bei

einer bestimmten Konzentration deutlich in Erscheinung, was deshalb in der Praxis nur selten der Fall ist. Qualitativ ist der Effekt aber durch ein Gedankenexperiment leicht verständlich: Verdoppelt sich die Zahl der Teilchen im Volumen, nimmt die Signalstärke nicht um das Zweifache sondern um das Vierfache zu (Phasenanpassung stillschweigend vorausgesetzt). Der Anstieg und Abfall der Signalfuktuationen wird dadurch steiler und drückt sich in einem zusätzlichen exponentiellen Abfall in der Autokorrelation aus. Im folgenden wird dieser Effekt jedoch vernachlässigt und nur die Intensitätsabhängigkeit und die Zwei-Farben-Anregung berücksichtigt. Letzteres wird durch die Unterscheidung der beiden Tailen R_{pp} und R_{st} für den *pump/probe*- und den STOKES-Laserstrahl ausgedrückt. Die Intensitätsverteilung der Anregung lautet in der Brennebene:

$$I(\rho) = I_{pp}^2 \cdot I_{st} = I_0 \exp \left[-\frac{4\rho^2}{R_{pp}^2} \right] \exp \left[-\frac{2\rho^2}{R_{st}^2} \right] = I_0 \exp \left[-\frac{2}{R_{pp}^2} \left(2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{st}^2} \right) \rho^2 \right]$$

Daraus folgt für den Parameter a :

$$a^2 := \frac{2}{R_{pp}^2} \left(2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{st}^2} \right)$$

und für die Autokorrelation entsprechend:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\left(2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{st}^2} \right)}{\langle c \rangle \pi R_{pp}^2} \left(1 + 4D\tau \frac{\left(2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{st}^2} \right)}{R_{pp}^2} \right)^{-1} \quad (2.130)$$

Das Verhältnis der beiden Tailen R_{pp} und R_{st} ist proportional zum Kehrwert der Wellenlängen beider Laserstrahlen. Dies wird im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit im Kapitel 3.2.1 ausführlich behandelt. Die Konsequenz ist wie im Fall der inkohärenten Anregung, daß die Form der Autokorrelation nicht betroffen ist, sondern nur die Detektionsfläche.

SFG-Korrelationspektroskopie

Die Argumentation bezüglich des kohärenten Charakters der Signalerzeugung kann ohne Änderung von dem vorigen Kapitel übernommen werden. Lediglich die Zwei-Farben-Anregung findet Eingang in die Berechnung der Autokorrelation und man erhält analog zu CARS für den Parameter a :

$$a^2 := \frac{2}{R_1^2} \left(1 + \frac{R_1^2}{R_2^2} \right)$$

und für die Autokorrelation entsprechend:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\left(1 + \frac{R_1^2}{R_2^2}\right)}{\langle c \rangle \pi R_1^2} \left(1 + 4D\tau \frac{\left(1 + \frac{R_1^2}{R_2^2}\right)}{R_1^2}\right)^{-1} \quad (2.131)$$

SHG-Korrelationspektroskopie

In diesem Abschnitt ist nichts neues hinzuzufügen, da die SHG ein Spezialfall der SFG ist mit $R_1 = R_2$. Der Parameter a wird dadurch identisch mit dem der Zwei-Photonen-Fluoreszenz und die Autokorrelation auch.

2.4.2 Korrelationspektroskopie in anderen Dimensionen

Nach den vorherigen Abschnitten stellt sich die Frage, ob Korrelationspektroskopie nur in zwei Dimensionen möglich ist. Die Antwort ist ein klares Nein. Der einzige Grund für die stiefmütterliche Behandlung des eindimensionalen und des dreidimensionalen Falls ist die elegante Berechnung der Integrale über GAUSSfunktionen in zwei Dimensionen. In der Darstellung der Zylinderkoordinaten steht nämlich im Integranden die nach der Kettenregel erforderliche Nachdifferenzierung des Exponenten:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-a\rho^2] dr^2 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \exp[-a\rho^2] \rho d\rho d\phi = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{2a\rho}{2a} \exp[-a\rho^2] d\rho \\ &= \frac{\pi}{a} \left\{ -\exp[-a\rho^2] \right\}_{\rho=0}^{\rho=\infty} = \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

Die Übertragung auf eine Dimension gestaltet sich nicht sonderlich schwierig, da gilt: $\rho^2 = x^2 + y^2$. Somit folgt:

$$\exp[-a\rho^2] = \exp[-a(x^2 + y^2)] = \exp[-ax^2] \exp[-ay^2] = (\exp[-ay^2])^2$$

Damit ist die Integration in einer Dimension schon berechnet, weil die Quadratur des Integranden sich auf den Wert des Integrals überträgt. Der Wert des Integrals in einer Dimension ist deshalb die Wurzel aus der zweidimensionalen Lösung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-ax^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Analog folgt für drei Dimensionen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-ar^2] dr^3 = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Da in der mathematischen Formulierung der Korrelationsspektroskopie von diesen Integralen rege Gebrauch gemacht wird, ist der zweidimensionale Fall eine Besonderheit. Der Vollständigkeit halber wird hier die Autokorrelation $g^{(2)}(\tau)$ für n Dimensionen angegeben, die sich nach dem soeben gezeigten berechnen läßt:

$$I = I_0 \prod_{i=1}^n \exp[-a_i^2 x_i^2] \Rightarrow g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\langle c \rangle (2\pi)^{\frac{n}{2}}} \prod_{i=1}^n a_i (1 + 2a_i^2 D\tau)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.132)$$

Der dreidimensionale Fall bedarf einer gesonderten Erwähnung, da er in der Literatur häufig anzutreffen ist. Mit den Parametern a_i :

$$a_x^2 = a_y^2 = \frac{2}{R_{xy}^2} \quad \text{und} \quad a_z^2 = \frac{2}{R_z^2}$$

folgt für die Autokorrelation der Ausdruck:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\langle c \rangle \pi^{\frac{3}{2}} R_{xy} \sqrt{R_z}} \left(1 + \frac{4D\tau}{R_{xy}^2}\right)^{-1} \left(1 + \frac{4D\tau}{R_z^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.133)$$

Er trägt der Form des Fokalvolumens eines Mikroskops Rechnung, indem er die größere Ausdehnung entlang der optischen Achse z im Vergleich zu den beiden lateralen Richtungen x und y berücksichtigt. Dies wird aber erst mit Kapitel 3.2.1 der vorliegenden Arbeit verständlich.

Kapitel 3

Experiment

3.1 Das Lasersystem

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise des verwendeten Lasersystems dargestellt. Bevor auf die einzelnen Komponenten eingegangen wird, sollen kurz die Anforderungen an das Gesamtsystems erwähnt werden. Für den Einsatz im CARS-Experiment ist es erforderlich, ausreichend hohe Intensitäten bei zwei verschiedenen Wellenlängen bereitzustellen. Um unterschiedliche Schwingungszustände in Molekülen zu untersuchen, muß zusätzlich eine der beiden Wellenlängen durchstimmbar sein. Ein gepulstes Lasersystem erfüllt die genannten Forderungen. Zum einen wegen seiner hohen Spitzenintensitäten und zum anderen, weil man über die optisch parametrische Verstärkung die Fundamentalwellenlänge des Lasers in einen weiten Frequenzbereich konvertieren kann. Die Arbeit mit gepulsten Lasern setzt allerdings voraus, daß die beiden Laserpulse unterschiedlicher Wellenlänge synchronisiert sind, also einen festen zeitlichen Bezug aufweisen. Außerdem ist es wünschenswert, daß die Bandbreite der verwendeten Laserpulse ungefähr der spektralen Breite der Schwingungsbanden von Molekülen entspricht. Damit ist eine ausreichend hohe spektrale Selektivität gewährleistet ohne unnötige Einbußen in der Signalstärke hinnehmen zu müssen (siehe Unterkapitel 3.1.1). Die Schwingungsbanden sind in kondensierter Phase bei Raumtemperatur spektral ca. 10 cm^{-1} breit, was Pulsdauern von wenigen Pikosekunden entspricht. Ein anderer wichtiger Faktor ist die Repetitionsrate des Lasersystems. Um eine angemessene Statistik des CARS-Signals in einem kurzen Zeitraum zu erhalten, sollte sie entsprechend hoch sein.

Das in dieser Arbeit benutzte Lasersystem ist ein Kompromiß zwischen spektraler Selektivität und hoher Repetitionsrate. Die Laserpulsdauern betragen zwar 100 fs, die Repetitionsrate liegt dafür aber bei 250 kHz. Der Kompromiß wurde aus tech-

nischen Gründen eingegangen, die heute -nur vier Jahre nach der Anschaffung- bereits überholt sind. Das System besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: Ein Femtosekunden-Oszillator liefert den *seed* für einen regenerativen Verstärker. Dieser pumpt einen optisch parametrischen Verstärker (OPA), dessen *signal*-Strahl im Nahinfraroten durchstimmbare ist. Im Experiment wird vor dem OPA ein geringer Teil des Laserstrahls aus dem regenerativen Verstärker abgezweigt und direkt als STOKES-Laserpuls benutzt. Der *signal*-Strahl des OPAs wird frequenzverdoppelt und dient als *pump/probe*-Laserpuls im Experiment. Da beide verwendeten Laserpulse ihrem Ursprung nach aus demselben Oszillator stammen, sind sie perfekt synchronisiert.

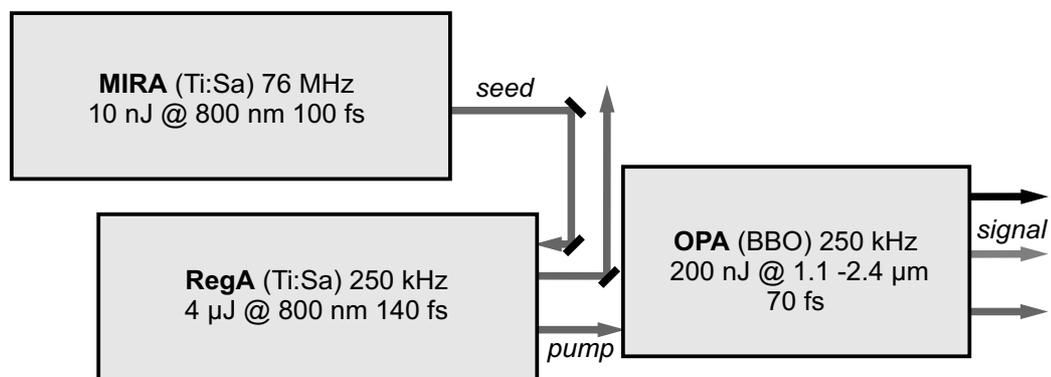


Abbildung 3.1: Das Lasersystem besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: Der Femtosekunden-Oszillator (*MIRA*) *seedet* den regenerativen Verstärker (*RegA*). Beide Laser werden jeweils von einem *intracavity* frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Laser gepumpt (nicht dargestellt). Die verstärkten Laserpulse aus dem *RegA* pumpen den optisch parametrischen Verstärker (*OPA*). Die Energie der dort paarweise erzeugten *signal*- und *idler*-Photonen und damit die Wellenlänge der entsprechenden Laserpulse kann mittels Phasenanpassung durchgestimmt werden.

3.1.1 Gepulster Laserbetrieb und Modenkopplung

Gepulste Laser unterscheiden sich von kontinuierlich emittierenden (*cw*-) Lasern dadurch, daß sie die in dem Lasermedium gespeicherte Energie in Form von kurzen Pulsen abgeben. Das Verhältnis von An-/Aus-Zeit beträgt typischer Weise ca. eins zu 40 Millionen (100 fs Pulsdauer zu 4 μs Zeitabstand zwischen zwei Laserpulsen bei einer Repetitionsrate von 250 kHz). Bei gleicher mittlerer Intensität und damit auch gleicher mittlerer Photonenzahl, ist die Photonendichte im gepulsten Betrieb also 40 millionenfach höher (siehe Abb. 3.2).

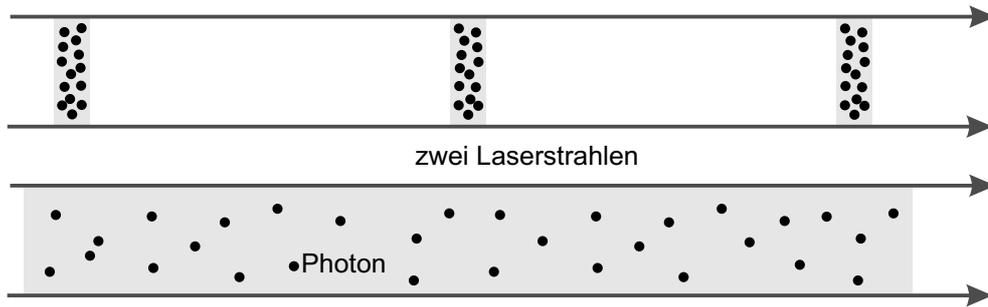


Abbildung 3.2: Ein Vergleich des gepulsten Laserbetriebs (oben) mit einem kontinuierlichen Betrieb (unten) veranschaulicht die erhöhte Photonendichte in den Laserpulsen. Dies ist entscheidend für nichtlineare optische Prozesse.

Die Folgen für optische Prozesse sind einleuchtend. Ihre Intensitätsabhängigkeit spiegelt die Wahrscheinlichkeit wider, daß sich entsprechend viele Photonen zeitlich und räumlich treffen. Die Gesamtwahrscheinlichkeit P für einen Prozeß, der von der Intensität I in der n -ten Potenz abhängt, ist deshalb gegeben durch:

$$P \propto \int_0^{\tau} I^n(t) dt \quad \propto \quad I_0^n \cdot \tau$$

Dabei wird durch das Integral die Zeitdauer τ der Anregung berücksichtigt. In dem folgenden Vergleich soll die Gesamtzahl der Photonen in dem betrachteten Laserpuls unverändert bleiben, um nur den Einfluß der Anregungsdauer zu untersuchen. Die Gesamtzahl N ist gegeben durch:

$$N \propto \int_0^{\tau} I(t) dt \quad \propto \quad I_0 \cdot \tau$$

Betrachtet man also unterschiedlich lange Anregungsdauern, muß man die Intensität durch denselben Faktor F teilen, mit dem man die Anregungsdauer multipliziert:

$$N \propto I_0 \cdot \tau = \frac{I_0}{F} \cdot (F\tau) = const$$

Für die Gesamtwahrscheinlichkeit P_{const} bei gleicher Gesamtzahl N gilt deshalb:

$$P_{const} \propto \left(\frac{I_0}{F} \right)^n \cdot (F\tau) = \frac{I_0^n \cdot \tau}{F^{n-1}} = \frac{P}{F^{n-1}}$$

In einem linearen Prozeß ($n = 1$) ist $P_{const} = P$ unabhängig von der Laserpulsdauer. Nur die mittlere Zahl der Photonen ist entscheidend. Wenige Photonen über einen längeren Zeitraum machen den Prozeß genauso wahrscheinlich, wie viele Photonen über einen entsprechend kürzeren Zeitraum. Der Pulsbetrieb hat hier keine Vorteile gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb (abgesehen von einer besseren Zeitauflösung und evtl. Sättigungerscheinungen). Bei einem nichtlinearen Prozeß dagegen besteht ein Unterschied zwischen beiden Betriebsmodi. Mit um den Faktor F zunehmender Pulsdauer sinkt die Wahrscheinlichkeit mit dem Kehrwert von F^{n-1} , bei einem Zwei-Photonenprozeß ($n=2$) also linear mit der Pulsdauer.

Nun soll gezeigt werden, wie man einen Laser zum Pulsen anregt. In einem Laserresonator der Länge L schwingen bei einem breiten Verstärkungsprofil mehrere Moden in einem Frequenzabstand Δf an. Der Abstand entspringt der Tatsache, daß sich nach der MAXWELLSchen Feldtheorie an den Endspiegeln des Resonators nur Knoten und keine Wellenbäuche bilden dürfen. Der Ortsanteil der n -ten Mode ist deshalb gegeben durch:

$$\mathcal{E}_n(x) = E \sin(kx) \quad \text{mit} \quad k = \frac{n\pi}{L}$$

Der Modenabstand im Frequenzraum ergibt sich damit aus:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \frac{f}{c} \equiv \frac{n\pi}{L} \quad \Rightarrow \quad f = \frac{nc}{2L} \quad \text{zu:} \quad \Delta f = \frac{c}{2L}$$

Diese Moden bilden zwischen den beiden Endspiegeln stehende Wellen aus und interferieren miteinander. Stehen ihre Phasen in einem festen Bezug zueinander, ergibt sich als Frequenz f_{sup} der Superposition aller Moden gerade der Frequenzabstand Δf . Dies kann man so interpretieren, daß ein einzelner Puls mit der Lichtgeschwindigkeit c einen vollständigen Umlauf der Länge $2L$ im Resonator vollzieht. Er benötigt dafür gerade die Zeitspanne $T = f_{sup}^{-1} = \frac{2L}{c}$. Seine Pulsform ist durch die spektrale Intensitätsverteilung der Moden bestimmt. Liegt sie als GAUSSkurve vor, ist aufgrund der FOURIERtransformation auch seine Einhüllende in der Zeitdomäne GAUSSförmig. Die Pulsdauer ist demnach proportional zum Kehrwert der spektralen Breite, wie es in dem Unterkapitel 2.3.3 schon behandelt wurde. Je mehr Moden über der Laserschwelle liegen und anschwingen, desto kürzer ist der Laserpuls.

Der gepulste Betrieb eines Lasers unterscheidet sich von einem Betrieb mit zufälligen Intensitätsfluktuationen dadurch, daß die Phasen der anschwingenden Moden eine feste Beziehung aufweisen, also miteinander gekoppelt sind. Diese Modenkopplung (engl. *modelocking*) kann man auf verschiedene Arten erreichen. Man unterscheidet zwischen *aktiver* und *passiver* Modenkopplung. Bei der aktiven Variante wird

die Güte im Resonator mit der Frequenz f_{sup} moduliert und die einzelnen Moden schwingen deshalb mit der gleichen Phase an. Dafür benutzt man z.B. einen akusto-optischen Modulator, wie er in Kapitel 3.1.3 vorgestellt wird. In der passiven Modenkopplung nützt man eine zufällige Intensitätsfluktuation aus, die durch einen geeigneten Mechanismus in der Rückkopplung des Resonators begünstigt wird. Eingesetzt werden z.B. *sättigbare Absorber*, die oberhalb einer Intensitätsschwelle transparent werden und deshalb nur den Laserpuls transmittieren. Der Femtosekunden-Oszillator, der in dieser Arbeit verwendet wurde, stellt den Pulsbetrieb durch das *KERR-lens modelocking* her. Seine genaue Funktionsweise wird nun im folgenden Unterkapitel erläutert.

3.1.2 Der Femtosekunden-Oszillator

Der kommerzielle Femtosekunden-Oszillator (*MIRA-900-F*, *Coherent Inc.*) erzeugt transformlimitierte Laserpulse mit einem GAUSSförmigen Intensitätsquerschnitt, dem sog. TEM_{00} -Mode. Als *seed* des regenerativen Verstärkers ist die Qualität der Laserpulse entscheidend und nicht ihre Energie von ca. 10 nJ. Da sie um den Faktor 4000 verstärkt werden, machen sich kleinste Unregelmäßigkeiten hinsichtlich des Spektrums, der Pulsdauer und der Intensitätsverteilung im Resultat bemerkbar.

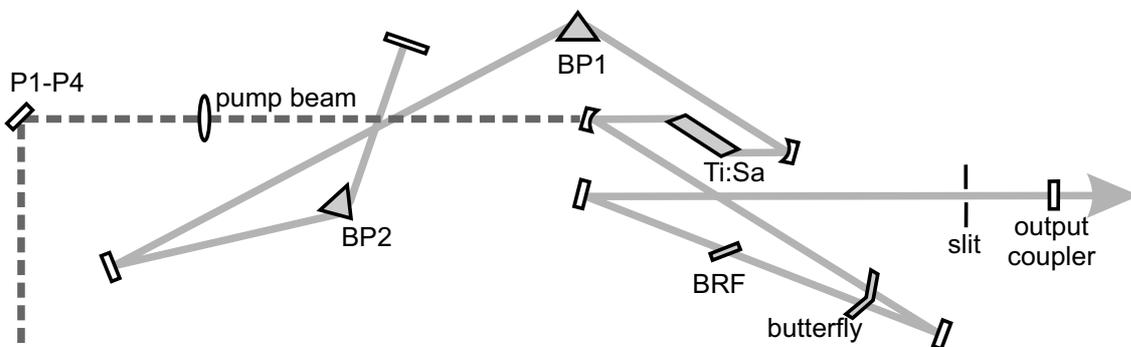


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Oszillators. P1-P4: Einkoppelperiskop für den Pumplaserstrahl; BP1 und BP2: Brewster-Prismen der Kompressionsstrecke; Ti:Sa: Laserkristall; butterfly: Starter des passiven *modelocking*; BRF (birefringent filter): wellenlängenselektiver Filter. Alle Komponenten sind im Strahlengang unter dem BREWSTER-Winkel eingebaut.

Die wichtigsten Komponenten des Lasers werden nun vorgestellt: das Lasermedium, der Pumpmechanismus und der Resonator. In diesem Modell ist das Lasermedium ein mit Titan-Ionen dotierter Saphirkristall (Ti:Sa). Durch die

Wechselwirkungen mit dem Wirtsgitter kommt es zu einer inhomogenen Verbreiterung der Energiezustände der Ionen, was eine spektral breite Fluoreszenz zur Folge hat. Das damit verbundene Verstärkungsprofil ist deshalb geeignet, um entsprechend kurze Laserpulse zu erzeugen. Die Länge des Kristalls von ca. 2 cm limitiert wegen Dispersionseffekten höherer Ordnungen die Pulsdauer auf 100 fs. Der Kristall wird kontinuierlich von einem Nd:YVO₄-Laser (*VERDI 5W, Coherent Inc.*) bei einer Wellenlänge von 532 nm mit einer Leistung von 5 W gepumpt. Dazu wird die Fundamentale des Pumplasers in dessen Resonator mit einem Lithiumtriborat(LBO)-Kristall frequenzverdoppelt. Der Laser selbst wird durch ein glasfasergekoppeltes Laserdiodenmodul optisch gepumpt.

Der Resonator des Femtosekunden-Oszillators ist mehrfach gefaltet und besitzt eine Länge von ca. 2 m, die die Repetitionsrate auf 76 MHz festlegt ($f = \frac{c}{2L}$). Die passive Modenkopplung erfolgt über das *KERR-lens modelocking*. Der Laserkristall selbst dient dabei als KERR-Medium und wirkt durch die *Selbstfokussierung* der Laserpulse wie eine Linse (siehe Kapitel 2.1.4). Im Strahlengang des Resonators ist deshalb im Fokus dieser Linse ein verstellbarer Spalt angebracht, der auf die Strahl-taille des gepulsten Laserbetriebs eingestellt wird. Da der kontinuierliche Betrieb nicht die kritische Leistung für *Selbstfokussierung* erreicht, ist seine Strahl-taille an dieser Stelle größer. Durch den Spalt werden ihm so große Verluste zugefügt, daß er unter die Laserschwelle fällt und vollständig unterdrückt wird. Zum Starten des Pulsbetriebes ist ein *butterfly* in den Strahlengang integriert. Diese Glasplättchen werden durch einen Servo-Motor in Bewegung versetzt und verursachen so die benötigten Intensitätsfluktuationen im Resonator. Ausgehend von einer solchen Fluktuation stellt sich dann der Pulsbetrieb über das passive *modelocking* von selbst ein.

Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion der Laserpulse im Laserkristall wird bei jedem Umlauf mit einer Prismen-Kompressions-Strecke durch anomale Dispersion ausgeglichen (siehe Abb. 3.4). Sie befindet sich in dem Ast des Resonators, dessen Endspiegel voll reflektierend ist. Damit können zwei der vier Prismen durch Spiegelung ersetzt werden. Der benötigte Laufzeitunterschied zwischen den Frequenzgruppen des Laserpulses findet überwiegend innerhalb der Prismen statt und nicht im Raum zwischen ihnen. Indem man eines der beiden Prismen parallel zu seiner Achse verschiebt, bringt man unterschiedlich viel Material in den Strahlengang und gleicht so die zuvor aufgetretene Dispersion wieder aus.

Durch einen doppelbrechenden Wellenlängenfilter kann je nach Einfallswinkel die Zentralwellenlänge der Laserpulse auf Werte zwischen 700 nm und 920 nm variiert werden. Das Maximum des Verstärkungsprofils liegt bei ca. 795 nm. Alle optischen Komponenten stehen im Strahlengang mit ihren Grenzflächen unter dem

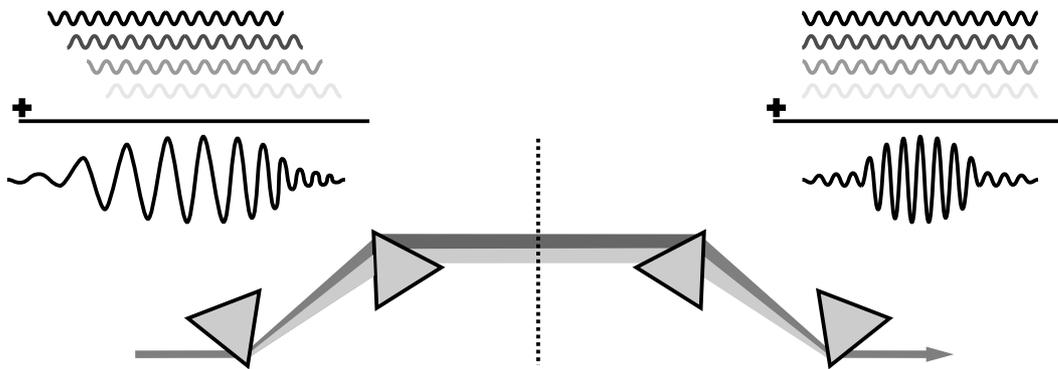


Abbildung 3.4: Die Prismenkompressionsstrecke gleicht die normale Dispersion der Laserpulse im Ti:Sa-Kristall durch Laufzeitunterschiede der einzelnen Frequenzgruppen wieder aus. Der eintretende positiv *gechirpte* Laserpuls (links oben) verläßt die Strecke wieder transformlimitiert (rechts oben). Aufgrund des symmetrischen Aufbaus bezüglich der gestrichelten Linie wird an dieser Achse die linke Hälfte gespiegelt und ersetzt dadurch die rechte Hälfte.

BREWSTER-Winkel. Er ist dadurch bestimmt, daß parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht an der Grenzfläche keine Reflexion erfährt. Bei der Transmission durch die Komponente propagiert Licht dieser Polarisationsrichtung ohne Verluste. Das hat zwei Vorteile: Die Grenzflächen müssen nicht antireflexbeschichtet werden, und der Laserstrahl ist durch die Rückkopplung der bevorzugten Polarisierung in den Verstärkungsprozeß in einem Verhältnis 200:1 linear polarisiert.

3.1.3 Der regenerative Verstärker

Der kommerzielle regenerative Verstärker (*RegA*, *Coherent Inc.*) erhöht die Laserpulsenergie des Oszillators auf ca. $4 \mu\text{J}$ und reduziert die Repetitionsrate auf 250 kHz. Er arbeitet nach dem Verfahren des *chirped pulse amplification* (siehe Abb. 3.6): Um der Zerstörung des Laserkristalls durch die hohen Spitzenintensitäten vorzubeugen, wird bei jedem Umlauf im Resonator die Laserpulsdauer durch Dispersion verlängert. Nach erfolgter Verstärkung werden die Laserpulse anschließend wieder auf ihr FOURIERlimit komprimiert.

Der Verstärker ist ein eigenständiger Laser mit einem Ti:Sa-Kristall als Lasermedium (siehe Abb.3.7). Dieser wird wie der Oszillator kontinuierlich von einem Nd:YVO₄-Laser (*VERDI 10W*, *Coherent Inc.*) bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt, allerdings mit der doppelten Leistung von 10 W. In den Resonator wird jeder 304. Laserpuls aus dem Oszillator eingekoppelt und nach 30 Umläufen wieder ausgekoppelt. Um die gespeicherte Energie im Lasermedium maximal zu nutzen,



Abbildung 3.5: Innenansicht des Laseroszillators *Mira* und des regenerativen Verstärkers *RegA* der Firma *Coherent, Inc.*

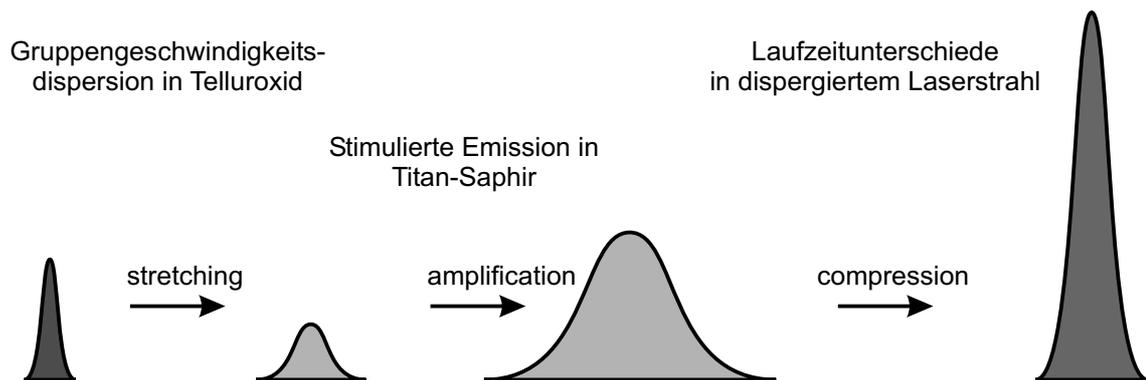


Abbildung 3.6: Das *chirped pulse amplification*-Verfahren verhindert die Zerstörung des Laserkristalls durch zu hohe Intensitäten, indem der Laserpuls vor der Verstärkung zeitlich gestreckt wird. Die reversible Pulsdauerverlängerung wird am Ende wieder annulliert [38].

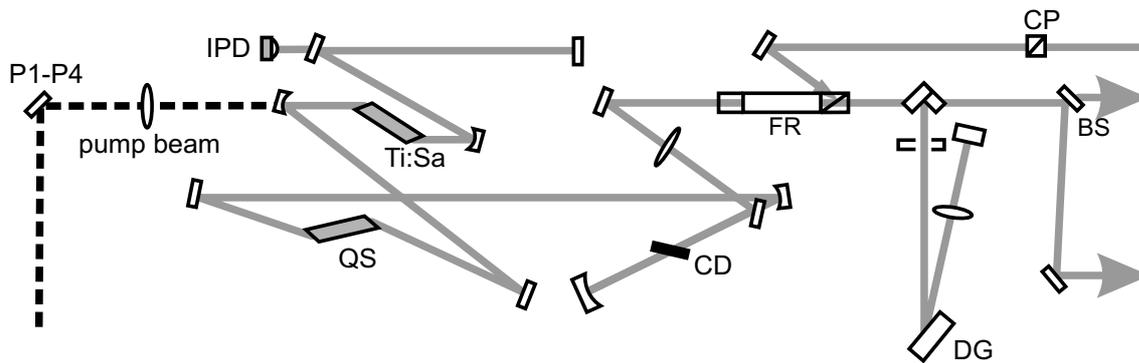


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des regenerativen Verstärkers. P1-P4: Einkoppelperiskop für den Pumplaserstrahl; IPD: Photodiode; Ti:Sa: Laserkristall; QS: *Q-switch* aus TeO₂; CD: *cavity dumper*; FR: FARADAY-Rotator; CP: Polarisator; DG: holographisches Gitter; BS: Strahlteiler.

besitzt der Laser einen *Q-switch*, der in der übrigen Zeit das selbsttätige Lasen unterbindet. In diesem Zeitraum baut sich die Inversion ohne Verluste auf und wird erst zur Verstärkung des nächsten Laserpulses genutzt. Der *Q-switch* besteht aus einem TeO₂-Kristall, der zwei Aufgaben erfüllt. Neben seiner Funktion als optischer Schalter verlängert er bei jedem Umlauf die Pulsdauer durch die außergewöhnlich starke Dispersion seines Materials. Die optische Schaltung wird über seine akusto-optische Modulation erreicht. Mit einem Piezokristall werden Schallwellen im Modulator induziert, die zu periodischen Brechungsindexschwankungen führen. Analog zur BRAGG-Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen wird der Laserstrahl an dem induzierten Gitter in die 1. Ordnung gebeugt (siehe Abbildung 3.8 links). Damit wird genügend Intensität aus dem Resonator herausgestreut, daß dabei die Laserschwelle unterschritten wird. Man spricht deshalb auch von einer *Güteschaltung* des Lasers.

Die Ein-/Auskopplung erfolgt über einen zweiten akusto-optischen Modulator, den *cavity dumper* (siehe Abb. 3.8). Wegen seiner *double pass*-Anordnung ist er im Abstand des Krümmungsradius eines konkaven Endspiegels positioniert. Dadurch trifft die 1. Ordnung des gebeugten Laserstrahls nach Reflexion am Endspiegel wieder mit dem ungebeugten Strahl 0. Ordnung im Modulator zeitgleich zusammen. Eine zweite Beugung am Gitter führt dazu, daß sich im Modulator zwei Strahlen mit gleicher Intensität überlagern, die ausgekoppelt werden sollen. Der erste ist eine Kombination aus 1. und anschließender 0. Ordnung und der zweite aus 0. und anschließender 1. Ordnung. Deswegen ist die Modulation der resultierenden Intensität aufgrund von Interferenz zwischen beiden maximal. Durch geeignete Wahl der Phasenlage der in-

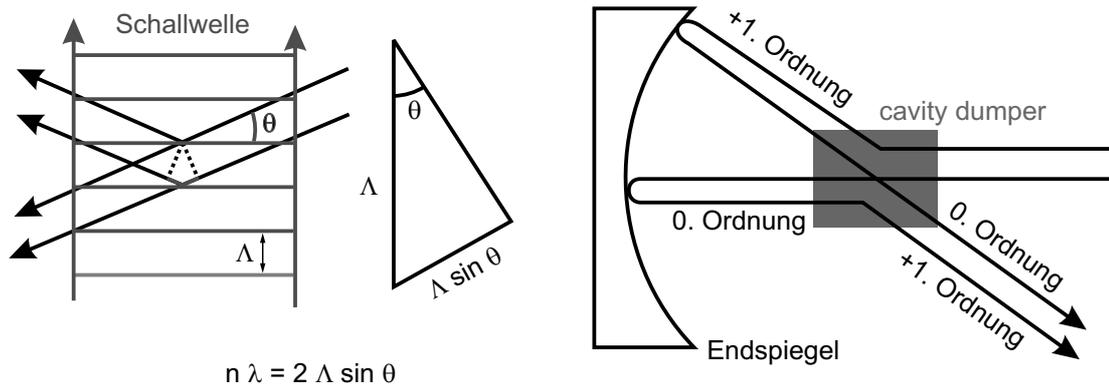


Abbildung 3.8: Links: Funktionsweise des akusto-optischen Modulators. Die Laserphotonen werden durch BRILLOUIN-Streuung an den Phononen des Modulators abgelenkt. Für die Ordnungen der Streuung gilt das analoge BRAGG-Gesetz. Rechts: Durch die *double pass*-Anordnung des *cavity dumper*s wird seine Effizienz auf 75 % erhöht.

duzierten Schallwellen wird die Effizienz der Beugung durch konstruktive Interferenz auf 75 % erhöht. Der Laserstrahl verläßt den Resonator auf demselben Weg wie die Einkopplung. Eine Trennung der beiden Laserstrahlen erfolgt durch eine optische Diode, dem FARADAY-Rotator (siehe Abb. 3.9). Er besteht aus zwei um 45° zueinander verkippten Polaristoren, zwischen denen ein FARADAY-Medium liegt. Der FARADAY-Effekt besteht aus der Polarisationsdrehung einer Lichtwelle, wenn an das Medium ein Magnetfeld parallel zur Ausbreitungsrichtung angelegt wird. Der nichtlinear-optische Effekt sorgt hier für eine Drehung um 45° im Uhrzeigersinn, wenn die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls parallel zum Magnetfeld gerichtet ist und im Gegenuhrzeigersinn bei antiparalleler Ausbreitung. Die Symmetrie bezüglich der Zeitumkehr ist hier also aufgehoben. Die Diode funktioniert nun auf die Weise, daß Licht in einer Richtung ohne Verluste transmittiert wird, während es in entgegengesetzter Richtung durch den zweiten Polarisator geblockt wird. Die optische Diode ist im regenerativen Verstärker so modifiziert, daß der blockende Polarisator durch ein GLAN-LASER-Polarisator ersetzt wurde. Er reflektiert die sonst geblockte Polarisationsrichtung unter einem Winkel nahe 45° . Dadurch werden der ausgekoppelte Laserstrahl von dem eingekoppelten Laserstrahl getrennt. Gleichzeitig wird verhindert, daß Licht zurück in den Oszillator gelangt, dessen Betrieb dadurch destabilisiert würde.

Der verstärkte Laserpuls ist durch die Dispersion im *Q-switch* nach 30 Umläufen auf ca. 30 ps Pulsdauer verlängert worden. In einem Kompressor bestehend aus vier Gittern und zwei Teleskopen wird die Gruppengeschwindigkeitsdispersion ausgeglichen (siehe Abb. 3.10). Zur Einsparung der teuren optischen Komponenten sind an den beiden Symmetrieachsen des Aufbaus zwei Spiegel angebracht, die den Gesamt-

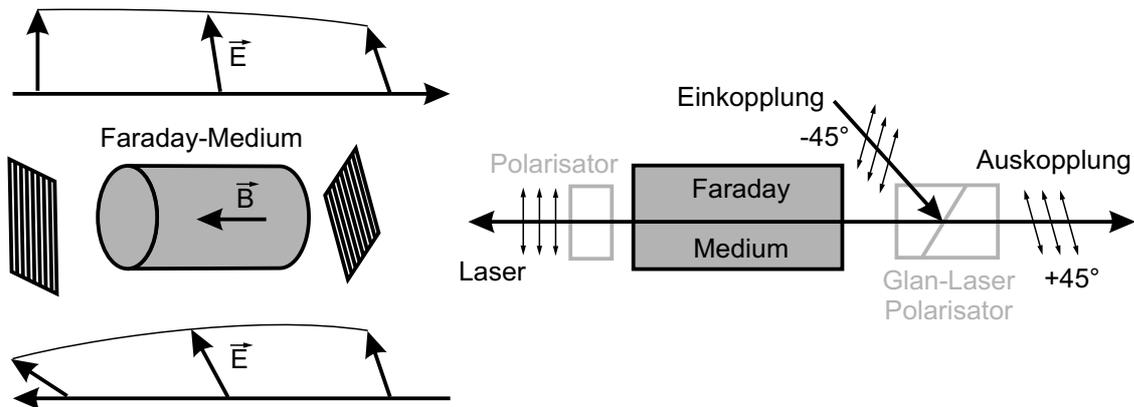


Abbildung 3.9: Links: Der FARADAY-Effekt führt zu einer Drehung der Polarisation des Laserstrahls in Abhängigkeit von seiner Ausbreitungsrichtung. Dadurch wirkt die Anordnung wie eine optische Diode, weil sie Licht nur in einer Richtung transmittiert. Rechts: Eine Modifikation der optischen Diode im regenerativen Verstärker durch den GLAN-LASER-Polarisator. Er trennt den eingekoppelten Laserstrahl von dem ausgekoppelten.

aufbau auf eine Linse und ein Gitter reduzieren. Wegen Dispersionseffekten höherer Ordnungen kann das FOURIERlimit allerdings nicht mehr erreicht werden, so daß sich eine Pulsdauer von 180 fs ergibt.

3.1.4 Der optisch parametrische Verstärker (OPA)

Der kommerzielle optisch parametrische Verstärker (*OPA-9400, Coherent Inc.*) konvertiert die verstärkten Laserpulse in den nahinfraroten Spektralbereich. Je nach Phasenanpassungsparameter des nichtlinearen Kristalls (β -Bariumborat, BBO) läßt sich die Zentralwellenlänge von 1100 nm bis zu 2400 nm durchstimmen (siehe Abb. 3.12).

Die Verstärkung erfolgt in zwei Schritten (siehe Abb. 3.11). Um den ersten Verstärkungsprozeß zu induzieren, werden 25 % der Pumpleistung abgezweigt und in ein Saphir-Plättchen fokussiert. Das so erzeugte Weißlicht wird dann im Kristall mit dem restlichen Pumplicht räumlich und zeitlich überlagert. Sein spektraler Anteil auf der *signal*-Frequenz induziert den Prozeß, bei dem *signal*- und *idler*-Photonen paarweise erzeugt werden. Die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten des *pump*-Laserpulses und des *signal*-Laserpulses im Kristall werden anschließend über zwei getrennte Zeitverzögerungsstrecken ausgeglichen, bevor beide ein zweites Mal in den Kristall fokussiert werden. Die zweite Verstärkung startet nun mit einer so hohen Anfangsintensität des *signals*, daß sie die Sättigung des Kristalls erreicht. Deshalb tragen die Intensitätsschwankungen des Weißlichts, die in diesem Prozeß exponen-

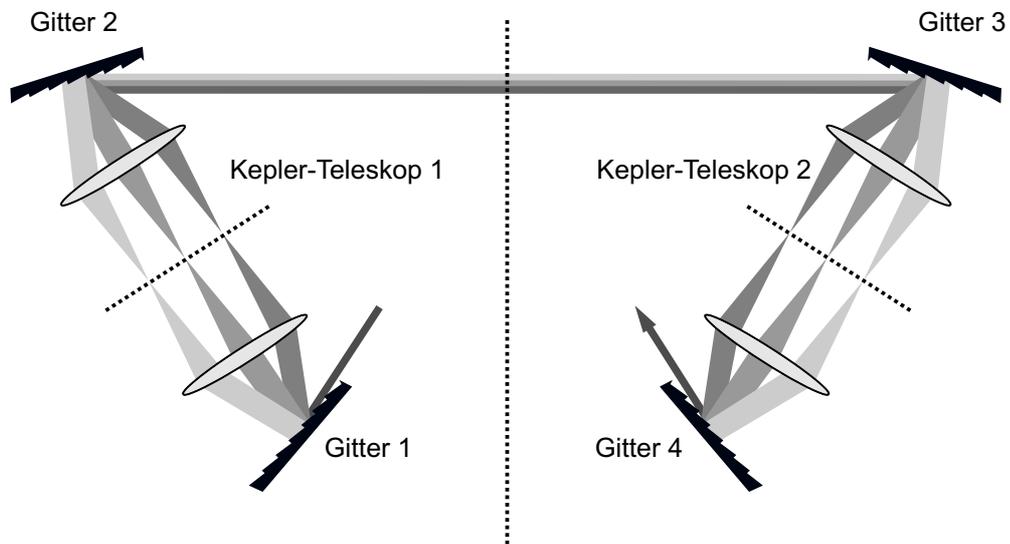


Abbildung 3.10: Der Kompressor besteht aus vier Gittern und zwei KEPLER-Teleskopen. Durch den richtigen Abstand der Gitter von den äußeren Foki der Teleskope kann die im *Q-switch* erfolgte Gruppengeschwindigkeitsdispersion ausgeglichen werden. Der Winkel zwischen Gitternormalen und Teleskopachse bestimmt das Verhältnis von Kompensation zweiter und dritter Ordnung der Dispersion. An den Symmetrieachsen (gestrichelte Linien) sind Spiegel angebracht, die den Aufbau auf eine Linsen-Gitter-Kombination reduzieren.

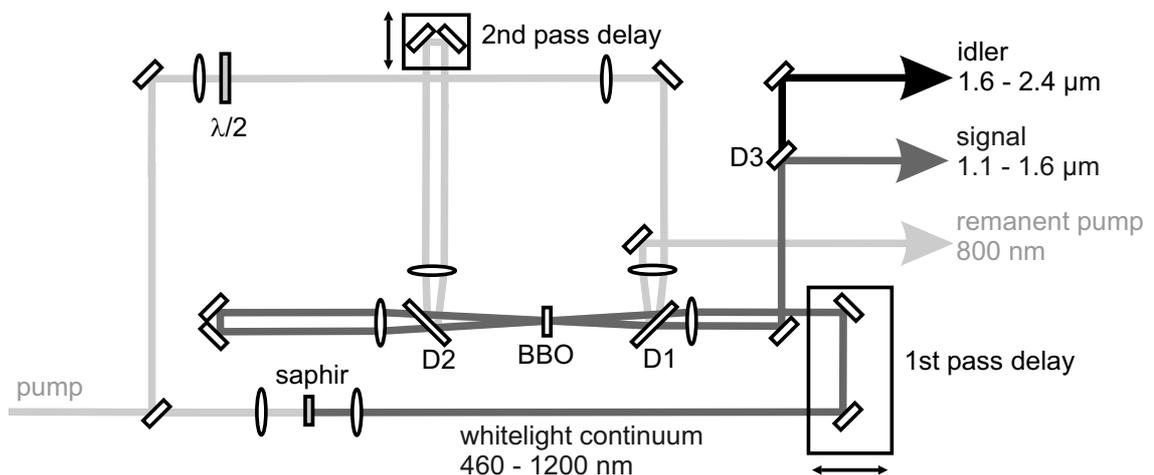


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau des optisch parametrischen Verstärkers. $\lambda/2$: Lambda-Halbe-Platte zur Drehung der Polarisation um 90° ; D1, D2 und D3: Dichroitische Spiegel; 1st und 2nd pass: Zeitverzögerungsstrecken; BBO: nichtlinear-optischer Kristall aus β -Bariumborat; saphir: Saphir-Plättchen, in dem Weißlicht erzeugt wird.

tiell verstärkt werden, nicht zum Rauschen der nachverstärkten Laserpulse bei. Von dem OPA werden drei Laserstrahlen zur Verfügung gestellt, die zuvor durch dichroitische Spiegel voneinander getrennt wurden: Der *signal*-Strahl ist durchstimmbare von 1100 nm bis 1600 nm und der *idler*-Strahl von 1600 nm bis 2400 nm. Ihre Energien betragen ca. 200 nJ und ihre Pulsdauer ca. 70 fs. Der von diesem Prozeß intensitätsgeschwächte *pump*-Strahl hat danach eine Energie von ca. 1 μ J und weist einen Intensitätseinbruch in der Mitte des Spektrums auf.

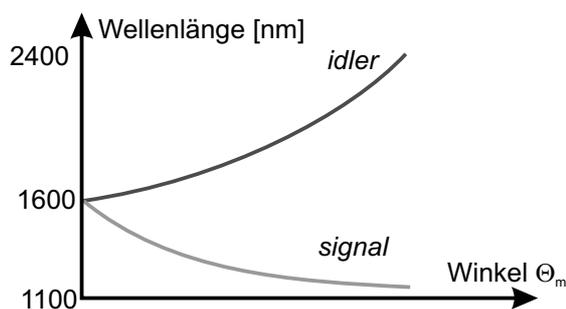


Abbildung 3.12: Die *tuning*-Kurve des OPAs resultiert aus dem Energie- und Impulserhaltungssatz des Verstärkungsprozesses. Auf der Abzisse ist der *phasematching*-Winkel Θ_m aufgetragen, der über die Phasenanpassung parametrisch die Energieaufspaltung zwischen *signal*- und *idler*-Photonen festlegt. Die Summe der beiden Photonenenergien ist gleich der des *pump*-Photons.

3.2 Mikroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde der CARS-Prozeß dazu benutzt, um eine Probe unter einem Mikroskop mit chemischer Information abzubilden. Die chemische Selektivität beruht auf den spektralen Eigenschaften der beteiligten Suszeptibilität $\chi^{(3)}$, die im Resonanzfall das generierte Signal verstärkt (siehe Unterkapitel 2.2.2). Zur Abbildung rastert man die Probe mit den fokussierten Laserstrahlen ab und baut das Gesamtbild aus den einzelnen Punkten pixelweise auf. Eine gleichzeitige Abbildung der gesamten untersuchten Fläche dagegen ist weniger effizient. Der Grund liegt in der nichtlinearen Intensitätsabhängigkeit des Streuprozesses (siehe Unterkapitel 2.2.1). Man kann hier eine analoge Argumentation anführen, die schon den Vorzug gepulster Laser gegenüber *cw*-Lasern in Unterkapitel 3.1.1 gezeigt hat. In der Analogie ersetzt man nur die Pulsdauer durch das Anregungsvolumen. Bei der gleichen durchschnittlichen Intensitätsbelastung der Probe ist demnach der Streuprozess im fokussierten Fall wahrscheinlicher und damit effizienter. Obwohl also das Bild gerastert werden muß, ist die Gesamtaufnahmedauer kürzer, um dieselbe Signal-Photonenzahl zu erhalten als bei einer vergleichbaren Weitfeldaufnahme. Es lassen sich aber noch zwei weitere Gründe für diese Vorgehensweise der Abbildung nennen. Der eine betrifft das räumliche Auflösungsvermögen der Apparatur. Der andere bezieht sich auf die Phasenanpassung der beteiligten Photonen. Da die Ausführung jeweils einen längeren Abschnitt in Anspruch nimmt, soll zuerst mit dem Auflösungsvermögen begonnen werden.

3.2.1 Das Auflösungsvermögen

Gemäß der geometrischen Optik fokussiert eine fehlerfreie Linse parallel einfallendes Licht auf einen singulären Punkt. Damit wäre die Energiedichte an dieser Stelle unendlich groß. Abgesehen von dieser physikalischen Absurdität gibt es einen weiteren triftigen Grund, warum die Realität anders aussieht: die Wellennatur des Lichts. In der Wellenoptik wird die Fokussierung einer ebenen Welle durch eine Linse dadurch erzeugt, daß Wellenzüge von verschiedenen Punkten der Wellenfront ausgehend im Fokus miteinander interferieren, was in Abb. 3.14 rechts dargestellt ist. Der vermeintliche Punkt muß deshalb zumindest in der Größenordnung einer halben Wellenlänge des fokussierten Lichts liegen. In diese Betrachtungsweise gehen zwei wichtige Prinzipien der Lichtausbreitung ein. Das eine ist das HUYGENSSche Prinzip: Man konstruiert eine Wellenfront rekursiv, indem man von der vorhergehenden an jedem Punkt Elementarwellen bildet, deren Superposition die darauffolgende Wellenfront darstellt (siehe Abb. 3.13 links). Damit kann man z.B. das Phänomen der Brechung

an Grenzflächen und die Doppelbrechung in Materialien erklären. Noch elementarer ist das zweite, das FERMATSche Prinzip: Licht nimmt stets den *optisch* kürzesten Weg, das heißt denjenigen, für den die Zeitdauer minimiert wird (siehe Abb. 3.13 rechts). Neben der (Doppel-)Brechung, wird damit die Fokussierung von Licht besonders elegant erklärt. Ein Fokus tritt demnach immer dann auf, wenn Licht, das von einer Wellenfront ausgehend auf verschiedenen Wegen zu einem Punkt gelangt, dafür die gleiche Zeit benötigt (siehe Abb. 3.14 links).

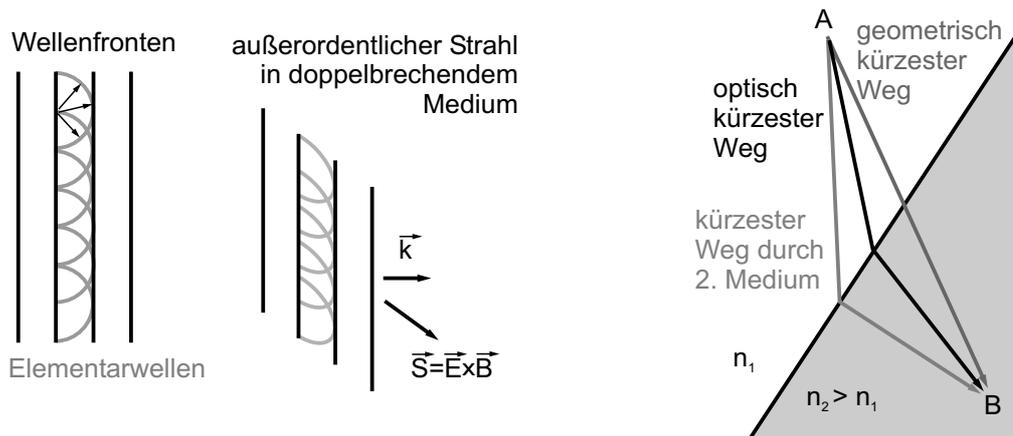


Abbildung 3.13: Links: Das HUYGENSSche Prinzip konstruiert die Wellenfronten rekursiv durch die Superposition von Elementarwellen. Bei der Doppelbrechung wird sichtbar, daß der Wellenvektor \vec{k} in seiner Richtung vom Energiefluß, ausgedrückt durch den POYNTING-Vektor \vec{S} , abweicht. Rechts: Das FERMATSche Prinzip minimiert das Funktional, mit dem die Zeitdauer des Weges ausgedrückt wird. Damit ist der Weg durch seine Endpunkte vorbestimmt.

Mit diesen beiden Prinzipien ausgestattet, konstruiert man nun an der Hauptebene einer Linse die Elementarwellen der einfallenden ebenen Wellenfront. Durch Brechung bewegen sich alle auf einen Punkt, den Fokus, zu. Nach FERMAT benötigen sie bis zum Fokus die gleiche Zeit, so daß sie dort alle die gleiche Phase besitzen und damit maximal konstruktiv interferieren. Die Ausdehnung des Fokus wird umso kleiner, je größer der Raumwinkel ist, aus dem die Wellenzüge eintreffen. Damit wächst nämlich der Gangunterschied zwischen den äußersten Wellenzügen außerhalb des Fokus stärker an und führt dort durch die auftretende destruktive Interferenz zu einem verstärkten Nachlassen der Intensität.

Beschreitet man den umgekehrten Weg vom Fokus der Linse ausgehend, dann verfolgt man ihre Abbildungseigenschaften. Man kann das Objekt in der Fokalebene als Beugungsgitter für das auftreffende Licht auffassen. Denn nach FOURIER kann man jede räumliche Struktur in ihre periodischen Komponenten zerlegen und sich deshalb als Superposition vieler periodischer Gitter mit unterschiedlichen Gitter-

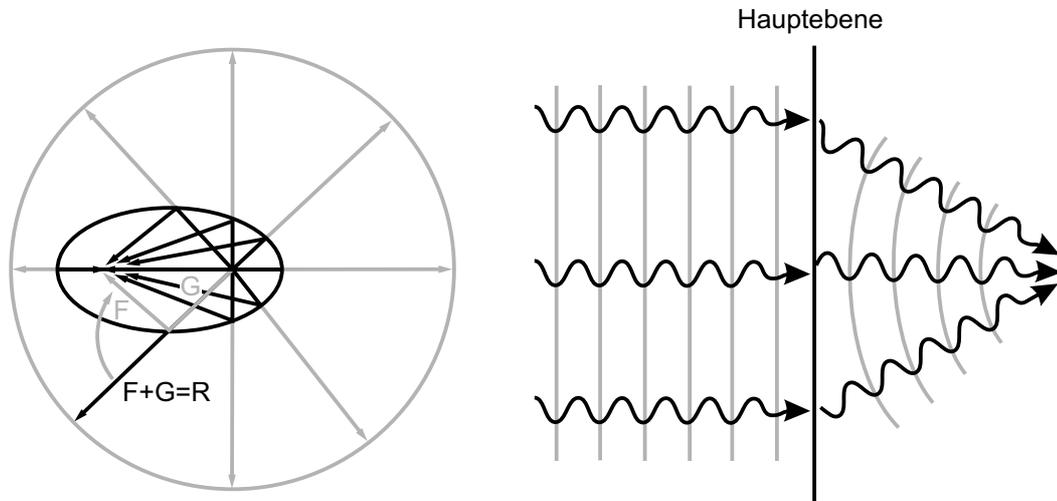


Abbildung 3.14: Links: Die Fokussierung mittels eines ellipsoidalen Spiegels wird nach FERMAT dadurch erklärt, daß alle Lichtstrahlen von einem Brennpunkt ausgehend den gleichlangen Weg $F+G=R$ zurücklegen. Rechts: Der Fokus einer Linse wird durch die konstruktive Interferenz der Wellenzüge hervorgerufen und hat deshalb eine Ausdehnung in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts.

konstanten vorstellen. Das an diesen Gittern ungebeugte Licht 0.Ordnung enthält selbstverständlich keine Information über deren Aufbau und spielt deswegen nur eine untergeordnete Rolle. In erster Linie vermindert es den Kontrast der Abbildung und wird deshalb in der *Dunkelfeld*-Mikroskopie eliminiert. Das unter dem kleinsten Winkel gebeugte Licht 1.Ordnung muß also von dem Öffnungswinkel der Linse erfaßt werden, um eine Abbildung zu ermöglichen. Dieser setzt dem Auflösungsvermögen demnach eine untere Grenze, da der Beugungswinkel θ mit kleiner werdender Gitterkonstante D anwächst ($\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{D}$, für die n -te Ordnung). Geht man von dem Gitter auf einen Einfachspalt über, der wegen der Rotationssymmetrie der Linse als Lochblende realisiert ist, dann kann man das dargestellte Problem mit der FRAUENHOFER-Beugung an einer kreisförmigen Apertur gleichsetzen. Man erhält dort als Abbildung der Blende das sog. AIRY-Muster mit der ersten BESSEL-Funktion J_1 :

$$I(r) = I_0 \left(\frac{2J_1(\gamma r)}{\gamma r} \right)^2 \quad \text{mit: } \gamma \propto \frac{F}{\lambda} \quad (3.1)$$

Die *F-Zahl* F gibt das Verhältnis aus Radius zur Brennweite der Linse an und ist der Tangens des Öffnungswinkels (siehe Abb. 3.15). RAYLEIGH wählte als Kriterium für das Auflösungsvermögen einer Linse den Abstand zweier Punktquellen, deren

AIRY-Muster folgende Übereinstimmung aufweisen: Das globale Maximum des einen Musters fällt mit dem ersten Minimum des anderen zusammen (siehe Abb. 3.15). Danach erhält man für diesen Abstand Δx in der Objektebene den Ausdruck:

$$\Delta x = \frac{1,22\lambda}{2F} \approx \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (3.2)$$

Die numerische Apertur NA ist als das Produkt aus Brechungsindex n des Mediums, in das fokussiert wird, und dem Sinus des Öffnungswinkels α definiert: $NA = n \sin \alpha$. Sie stimmt für kleine Winkel α und $n \approx 1$ näherungsweise mit der F -Zahl überein.

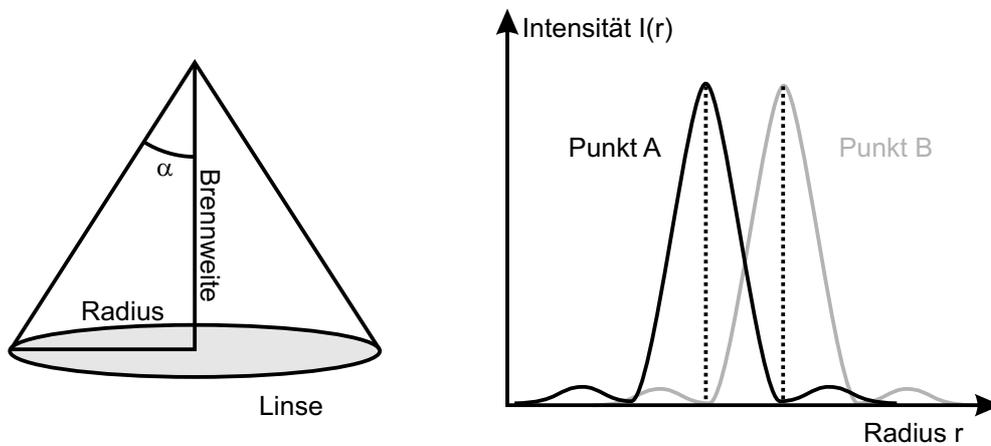


Abbildung 3.15: Links: Geometrische Verhältnisse bei einer Linse. Der Tangens des Öffnungswinkels α wird als F -Zahl bezeichnet. Rechts: Das RAYLEIGH-Kriterium definiert zwei Punktquellen als optisch aufgelöst, wenn ihre AIRY-Muster den dargestellten Abstand haben.

Das quantitative Ergebnis bestätigt die zuvor angestellten qualitativen Überlegungen: Das Auflösungsvermögen wächst mit der Zunahme des Öffnungswinkels und der Fokus hat eine Ausdehnung von ca. der halben Wellenlänge des Lichtes. In der mathematischen Behandlung erweist sich die AIRY-Funktion jedoch als unhandlich und wird deswegen durch eine GAUSS-Funktion angenähert. Man beschreibt die Fokussierung durch ein GAUSSsches Lichtbündel, das in der paraxialen Näherung die lineare Wellengleichung löst und folgende Gestalt hat:

$$\mathcal{E}(\rho, z) = E \frac{R_0}{R(z)} \exp \left[-\frac{\rho^2}{R^2(z)} \right] \exp \left[-\frac{ik\rho^2}{2r(z)} \right] \exp[i\Phi(z)] \quad (3.3)$$

Dabei verkörpert E die Amplitude und $R(z)$ die Taille des GAUSSbündels:

$$R(z) = R_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}$$

$r(z)$ den Radius der Wölbung der Wellenfronten:

$$r(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right)$$

und $\Phi(z)$ die Phase bezogen auf ebene Wellen:

$$\Phi(z) = -\arctan \left(\frac{z}{z_0} \right)$$

Den konfokalen Parameter b definiert man durch den doppelten Abstand vom Fokus, bei dem sich die Taille $R(z)$ auf $\sqrt{2} R_0$ aufgeweitet hat. Alle genannten Parameter sind nochmals in Abbildung 3.16 illustriert.

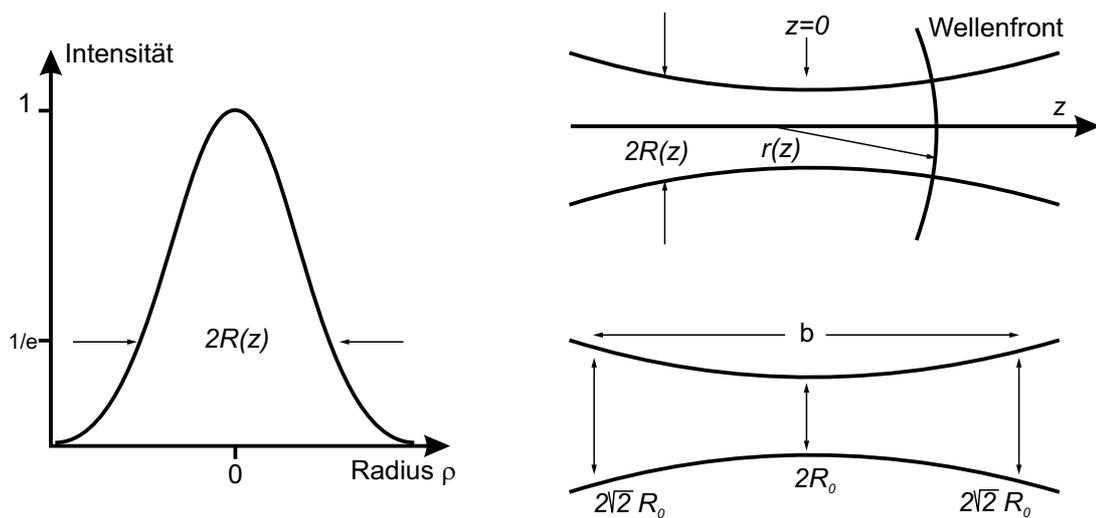


Abbildung 3.16: Die Parameter eines GAUSSschen Lichtbündels. Links: die Intensitätsverteilung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Rechts oben: von der Position z abhängige Taille R und Radius r , der die Wölbung der Wellenfronten beschreibt. Rechts unten: Definition des konfokalen Parameters b .

Für die folgende Diskussion sind die beiden Phasenfaktoren, die die Wölbung und die Phase beschreiben, uninteressant und werden deshalb nicht beachtet. Die Amplitude E muß wegen der Energie-Erhaltung entlang der z -Achse:

$$I(z) = E^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp \left[-\frac{\rho^2}{R^2(z)} \right] d\phi \rho d\rho = E\pi R^2(z) =: const = E\pi R_0^2$$

auf die Taille $R(z)$ normiert werden. Damit ergibt sich eine LORENTZförmige Intensitätsverteilung entlang der z -Achse:

$$I(z) = \left(\frac{ER_0}{R(z)} \right)^2 = \frac{E^2 z_0^2}{z^2 + z_0^2} \quad (3.4)$$

Das fokale Volumen kann man nun so definieren, daß an dessen Rand die Intensität auf den halben Maximalwert abgefallen ist:

$$\frac{E^2 z_0^2}{z^2 + z_0^2} \exp \left[-\frac{\rho^2 z_0^2}{z^2 + z_0^2} \right] = \frac{1}{2} E^2 \Leftrightarrow \frac{\rho^2}{R_0^2} + \left(\frac{z_0^2 + z^2}{z_0^2} \right) \ln \left(\frac{z_0^2 + z^2}{2z_0^2} \right) = 0 \quad (3.5)$$

Diese Fläche kann durch das folgende Ellipsoid approximiert werden:

$$\frac{\rho^2}{R_0^2 \ln 2} + \frac{z^2}{z_0^2} = 1 \quad (3.6)$$

Beide Flächen berühren sich in den Punkten $\pm z_0$ auf der z -Achse und auf dem Kreis in der dazu senkrechten Ebene an der Stelle $z = 0$ mit dem Radius $\rho = R_0 \sqrt{\ln 2}$. Das Ellipsoid allerdings ist in die tatsächliche Fläche eingeschrieben (siehe Abb. 3.17).

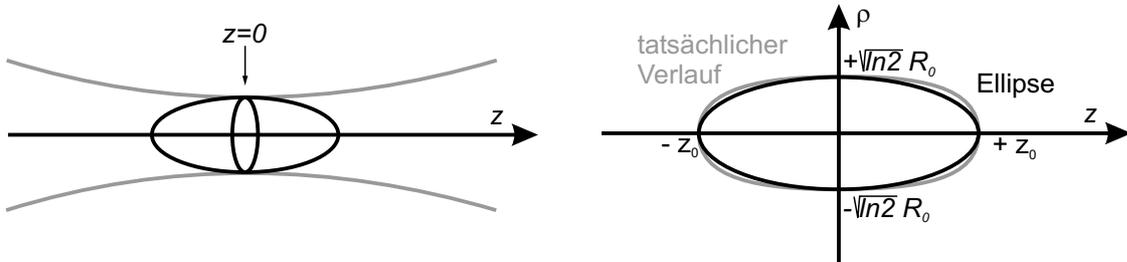


Abbildung 3.17: Das fokale Volumen ist durch die Halbwertsbreite der Intensität definiert und kann durch ein Ellipsoid approximiert werden.

Die Exzentrizität des Ellipsoids entspringt dem Umstand, daß die einfallende Welle den Fokus nur von einer Seite erreicht. Wie bereits gesagt, entsteht er durch die Interferenzen von verschiedenen Elementarwellen. Wichtig für deren Gangunterschied außerhalb des Fokuss ist der Winkel, unter dem sie aufeinandertreffen. Der Gangunterschied wird deshalb maximal für Wegkomponenten, die einander entgegengesetzt sind. Diese Komponenten sind aber nur in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung vorhanden, entlang der optischen Achse nicht.

Im folgenden wird kurz dargelegt, welches Anregungsvolumen sich für den CARS-Prozeß ergibt, wenn die beiden Foki der Laserstrahlen nicht identisch sind, sondern innerhalb der Fokalebene voneinander abweichen. Wie in Unterkapitel 2.2.1 hergeleitet wurde, ist die Signalintensität der erzeugten Anti-STOKES-Linie linear von der Intensität des STOKES- und quadratisch von der des *pump-/probe*-Strahls abhängig. Setzt man ein GAUSSSches Lichtbündel für beide Laserstrahlen an, erhält man für das erzeugte Signal wieder ein solches Bündel, wie im folgenden gezeigt wird. Es genügt dafür, nur die Verbindungslinie zwischen den Foki zu betrachten. Für die Intensitätsverteilung der Anti-STOKES-Linie entlang dieser Achse ergibt sich:

$$\begin{aligned} I_{Ast}(x) &\propto I_{st}(x) \cdot I_{pp}^2(x) \\ &\propto \exp\left[-\frac{(x-x_{st})^2}{R_{st}^2}\right] \exp\left[-\frac{2(x-x_{pp})^2}{R_{pp}^2}\right] \end{aligned}$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß sich die Foki an zwei verschiedenen Stellen x_{st} und x_{pp} in der Fokalebene befinden. Nun führt man den Abstand der beiden Maxima mit $c = |x_{st} - x_{pp}|$ ein und transformiert das Koordinatensystem in die Mitte der beiden. Mit den Abkürzungen für die beiden Tailen $R_{st} =: a$ und $\frac{R_{pp}}{\sqrt{2}} =: b$ folgt:

$$\begin{aligned} I_{Ast}(x) &\propto \exp\left[-\frac{(x-\frac{c}{2})^2}{a^2}\right] \exp\left[-\frac{(x+\frac{c}{2})^2}{b^2}\right] \\ &\propto \exp\left[-\frac{c^2}{a^2+b^2}\right] \exp\left[-\frac{a^2+b^2}{a^2b^2} \left(x - \frac{(a^2-b^2)c}{(a^2+b^2)2}\right)^2\right] \quad (3.7) \end{aligned}$$

Die erste Exponentialfunktion stellt die Amplitude dar. Sie nimmt also exponentiell mit dem Quadrat des Abstands c ab. Dies hebt die kritische Justage der räumlichen Überlagerung der beiden Foki hervor. Der zweite Exponentialausdruck ist wieder eine GAUSSkurve, aber mit veränderter Taille und verschobenem Maximum. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Taille nicht von dem Abstand c beeinflusst wird:

$$R_{Ast} = \frac{ab}{\sqrt{a^2+b^2}}$$

Der Ansatz, die radiale Auflösung dadurch zu verbessern, indem man den Überlapp der beiden Foki verschlechtert, um damit das Anregungsvolumen zu verkleinern,

ist deshalb zum Scheitern verurteilt. Die einzige Konsequenz ist eine exponentielle Abnahme der Signalintensität. Dies zeigt Abbildung 3.19 nochmals anschaulich. Der Ort des Maximums hängt von der Differenz der quadrierten Strahltaillen ab und ist näher an dem schmäleren GAUSSbündel gelegen.

Analoge Überlegungen für die Intensitätsverteilung entlang der z-Achse führen zu demselben Ergebnis, wenn man die LORENTZförmige Verteilung wieder durch eine GAUSSkurve approximiert.

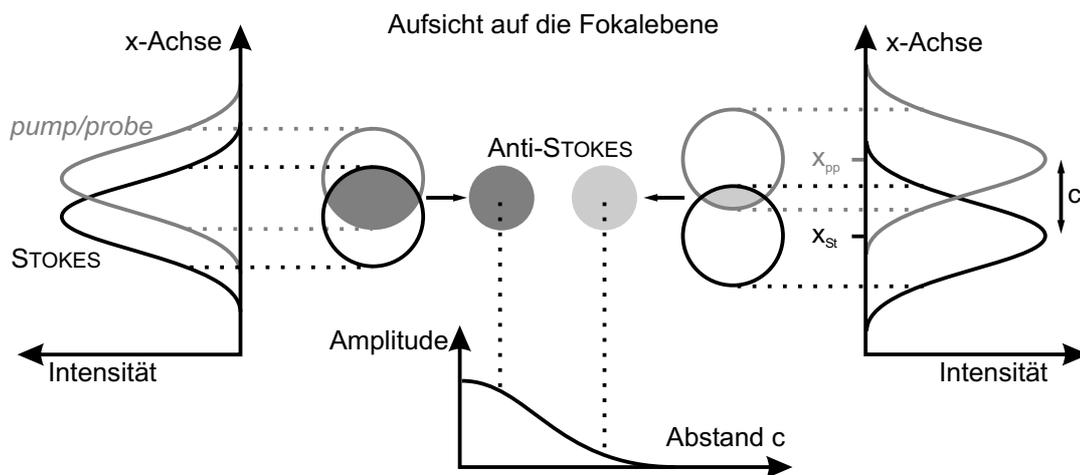


Abbildung 3.19: Weichen die Foki beider Anregungslaserstrahlen voneinander ab, wirkt sich das nur auf die Signalintensität aber nicht auf das Anregungsvolumen aus.

3.2.3 Phasenanpassung im Mikroskop

Die herkömmliche Art eine Phasenanpassung in der CARS-Spektroskopie zu erreichen, besteht darin, die beteiligten Laserstrahlen unter verschiedenen Winkeln auf die Probe zu fokussieren. Weil die Wellenvektoren einen Quader aufspannen, spricht man von *BOX-CARS*. Zwar wird dadurch die Wechselwirkungslänge im Vergleich zur kollinearen Einstrahlung wesentlich reduziert, aber wegen des kleinen Zwischenwinkels bleibt sie in makroskopischen Größenordnungen von einigen $100 \mu\text{m}$. Ein Vorteil dieser Methode ist die räumliche Trennung des erzeugten Anti-STOKES-Strahls von den Anregungs-Laserstrahlen, die den Einsatz von spektralen Filtern vermeidet. Untersucht werden mit dieser Technik beispielsweise heiße Verbrennungsgase oder Flüssigkeiten, welche auf dem Maßstab der Wechselwirkungslänge keine nennenswerten Inhomogenitäten aufweisen.

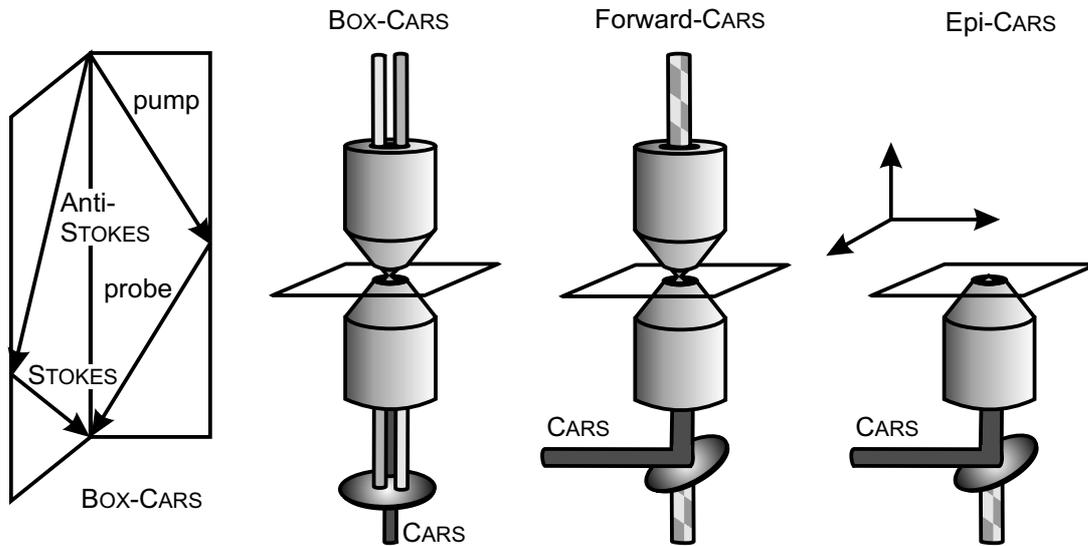


Abbildung 3.20: Verschiedene Anregungsgeometrien in der CARS-Mikroskopie. Links: *BOX-CARS* [15, 39], Mitte: Transmission- oder *F-CARS* [11, 40, 23], Rechts: Epi-Detektion oder *E-CARS* [17].

Im Gegensatz dazu sollen in der CARS-Mikroskopie wesentlich kleinere Strukturen auf der Längenskala von einigen 100 nm aufgelöst werden. Die Verwendung der herkömmlichen Phasenanpassung führt aber zu Einbußen in dem optischen Auflösungsvermögen des Mikroskopobjektivs, weil in diesem Fall die rückwärtige Apertur desselben nicht vollständig ausgefüllt werden kann. Folgende Überlegung löst das vermeintliche Problem: Wie in Unterkapitel 2.1.3 dargelegt wurde, ist die Phasenanpassung ein *makroskopisches* Phänomen. Bei fehlender Anpassung interferieren die an verschiedenen Orten erzeugten Wellen miteinander, was eine periodische Erzeugung und Vernichtung zur Folge hat und eine makroskopische Verstärkung des Signals unterbindet (siehe Abb. 2.2). Unterhalb der Kohärenzlänge l_{koh} ist die Abweichung in der Signalintensität zwischen angepaßter und nicht angepaßter Phase aber nur gering. Bei starker Fokussierung der Laserstrahlen durch ein Objektiv wird diese kritische Länge von der Ausdehnung des Fokalvolumens unterschritten. Die Wechselwirkungslänge ist in diesem Fall zu kurz, als daß eine größere Phasenverschiebung auftreten könnte. Deswegen wurde von Andreas Zumbusch [11] eine kollineare Anregungsgeometrie vorgezogen, wodurch er das CARS-Mikroskop von Duncan [15] mit herkömmlicher Anpassung wesentlich verbesserte. Begrenzt man die Wechselwirkungslänge noch stärker, indem die streuenden Strukturen kleiner als die halbe Wellenlänge sind, dann kann die Phasenfehlanspassung $\Delta\vec{k}$ so groß werden, daß man sogar ein Signal in Rückwärtsrichtung detektiert [17].

3.3 CARS-Korrelations-Spektroskopie

Die Korrelations-Spektroskopie findet eine vielseitige Anwendung. Untersucht wird dabei das Diffusionsverhalten von Partikeln in Lösungen (siehe Abb. 3.21). Daraus kann man unter anderem die Größe der Partikel, die Art der Diffusion und die Viskosität der Lösung bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig Korrelations-Spektroskopie mit einem CARS-Mikroskop betrieben. Die Unterschiede in den drei genannten Techniken beruhen auf dem Kontrastmechanismus, mit dem die Konzentrationsfluktuationen im beobachteten Volumen sichtbar gemacht werden. Die daraus resultierenden Vor- und Nachteile der einzelnen Techniken werden weiter unten in der Diskussion der Ergebnisse behandelt (siehe Unterkapitel 4.2).

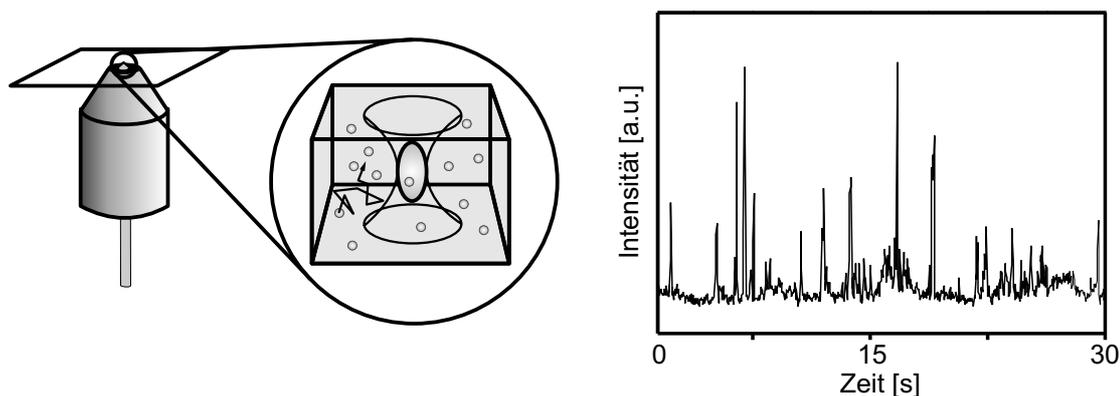


Abbildung 3.21: Klassisches Experiment der Korrelations-Spektroskopie. Die durch das Fokalvolumen diffundierenden Partikel erzeugen ein mit der Zeit fluktuierendes Signal, wie es die Zeitspur rechts zeigt. Das dargestellte CARS-Signal wurde mit in Wasser diffundierenden Polystyrolkugeln ($\varnothing = 528 \text{ nm}$) gemessen.

Das Hauptziel dieses Experiments bestand in einer Machbarkeitsstudie. Die Vorteile der CARS-Mikroskopie - vornehmlich die chemische Selektivität ohne Probenpräparation - sollten erfolgreich auf die Korrelations-Spektroskopie übertragen werden. Dazu mußte gezeigt werden, daß man aus den gewonnenen Meßdaten alle relevanten Parameter der Diffusion erhalten kann. Einerseits muß eine Größenbestimmung der Partikel möglich sein, andererseits soll die Viskosität der Lösung analysiert werden können. Diese beiden Parameter wurden deshalb im Experiment kontrolliert verändert und ihr Einfluß untersucht.

3.3.1 Die Probe

Als Testsystem wurden handelsübliche Polystyrol (PS)-Kugeln verschiedener Durchmesser zwischen 57 nm und 2,130 μm und Polymethylmethacrylat (PMMA)-Kugeln mit dem Durchmesser von 281 nm verwendet. Sie wurden in Suspensionen mit einer Konzentration von 2,5 Gewichtsprozent in destilliertem Wasser ohne Konservierungsmittel von der Firma *Polyscience Europe GmbH* bezogen. Wichtig für die Diffusionsmessungen ist die Dichteanpassung der Partikel an das Lösungsmittel, um sie über einen längeren Zeitraum in einem Schwebezustand zu halten. Ihre Dichte betrug deshalb $\rho = 1,05 \text{ g/ml}$ und entsprach ungefähr derjenigen von Wasser. Für die Messungen wurden die Kugelsuspensionen 20-fach mit HPLC-Wasser verdünnt, um die Teilchenzahl im Fokalkvolumen zu reduzieren und damit dort die Konzentrationsfluktuationen zu erhöhen. Die Viskosität der Lösung wurde durch den Zusatz von Saccharose zu dem HPLC-Wasser verändert. Mit zunehmender Konzentration des Zuckers in der Lösung nimmt deren Viskosität zu und kann tabellarisch nachgeschlagen werden. Sowohl das HPLC-Wasser als auch die Saccharose wurden von der Firma *Sigma Aldrich* bezogen. Zur Messung unter dem Mikroskop wurden zwei Deckgläser ($24 \times 60 \times 0,17 \text{ mm}^3$) der Firma *Marienfeld* mit einem doppelseitigen Klebeband zusammengeklebt. In der Mitte des Klebestreifens wurde mit einem gewöhnlichen Büro-Locher eine zylindrische Aussparung von 7 μl gestanzt, in die die Kugelsuspension vor dem Verschluss durch das zweite Deckglas pipettiert wurde. Diese abgedichtete Probenkammer verhinderte die Verdunstung des Wassers und damit eine Änderung der Viskosität während der Messungen. Zur resonanten Verstärkung des CARS-Signals durch die PS- bzw. PMMA-Kugeln wurden die C-H-Streckschwingungen beider Substanzen ausgewählt. Deshalb wurde zur Kontrolle jeweils ein Spektrum der eingetrockneten Kugeln mit einem kommerziellen RAMAN-Spektrometer (Modell: educational system) der Firma *Kaisers* aufgenommen (siehe Abb. 3.22).

3.3.2 Der optische Aufbau

Der STOKES-Laserpuls hatte eine fixe Wellenlänge von 795 nm. Die Wellenlänge des *pump-/probe*-Laserpulses wurde den Schwingungsbanden bei 3050 cm^{-1} und bei 2950 cm^{-1} entsprechend auf die Werte 640 nm und 644 nm eingestellt. Zur Kontrolle wurden vor jeder Messung Spektren der beiden Laserpulse aufgenommen (siehe Abb. 3.23). Die Strahlführung der Laser wird nun kurz skizziert und ist auch in der Abbildung 3.24 schematisch dargestellt. Als STOKES-Laserstrahl wurde ein Teil der verstärkten Laserpulse aus dem regenerativen Vertsärker benutzt, die durch einen Strahlteiler aus diesem abgezweigt wurden. Um eine hochwertige TEM₀₀-Mode

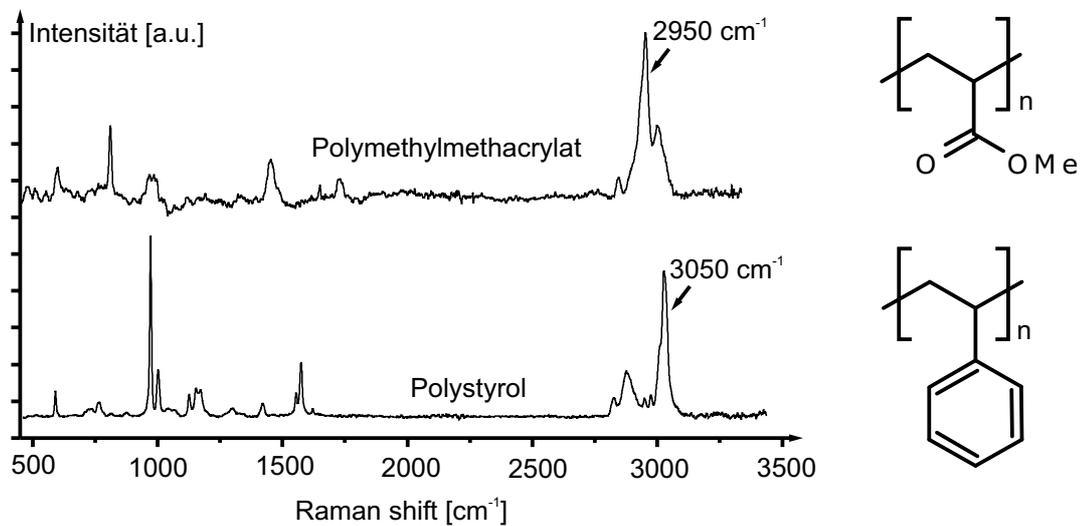


Abbildung 3.22: In den RAMAN-Spektren der untersuchten Substanzen sind die Banden der C-H-Streckschwingungen markiert: bei Polystyrol die *aromatische* und bei Polymethylmethacrylat die *aliphatische*. Rechts sind jeweils die chemischen Strukturformeln beider Substanzen dargestellt.

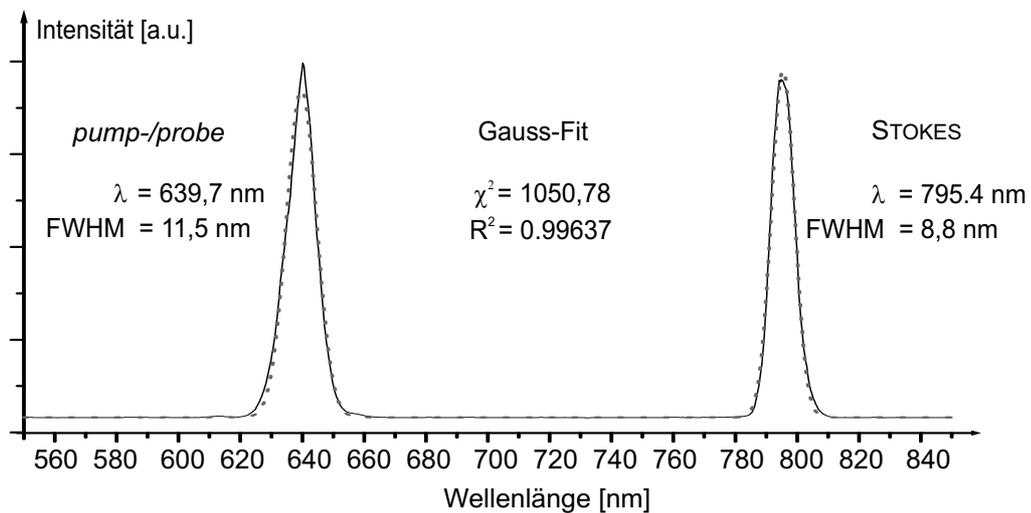


Abbildung 3.23: Die Spektren der Anregungs-Laserpulse wurden mit einem LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus durch GAUSS-Kurven angefitet (gepunktete Linie). Die wichtigsten Fitparameter sind angegeben.

zu erhalten, wurde dieser Laserstrahl durch einen Raumfilter bestehend aus einem KEPLER-Teleskop mit einer Lochblende im Zwischenfokus von anderen Moden be-reinigt. Das Teleskop diente außerdem noch zur Anpassung des Strahlquerschnitts und seiner Divergenz (siehe Unterkapitel 3.2.2 und Abb. 3.18). Bevor der Laserstrahl zur räumlichen Überlagerung mit dem *pump-/probe*-Laserstrahl von einem dichroi-tischen Strahlteiler transmittiert wurde, wurde seine Wegstrecke soweit verlängert, daß ein zeitlicher Überlapp mit den Laserpulsen aus dem anderen Strahl möglich wurde.

Als *pump-/probe*-Laserstrahl diente der *signal*-Laserstrahl aus dem optisch parame-

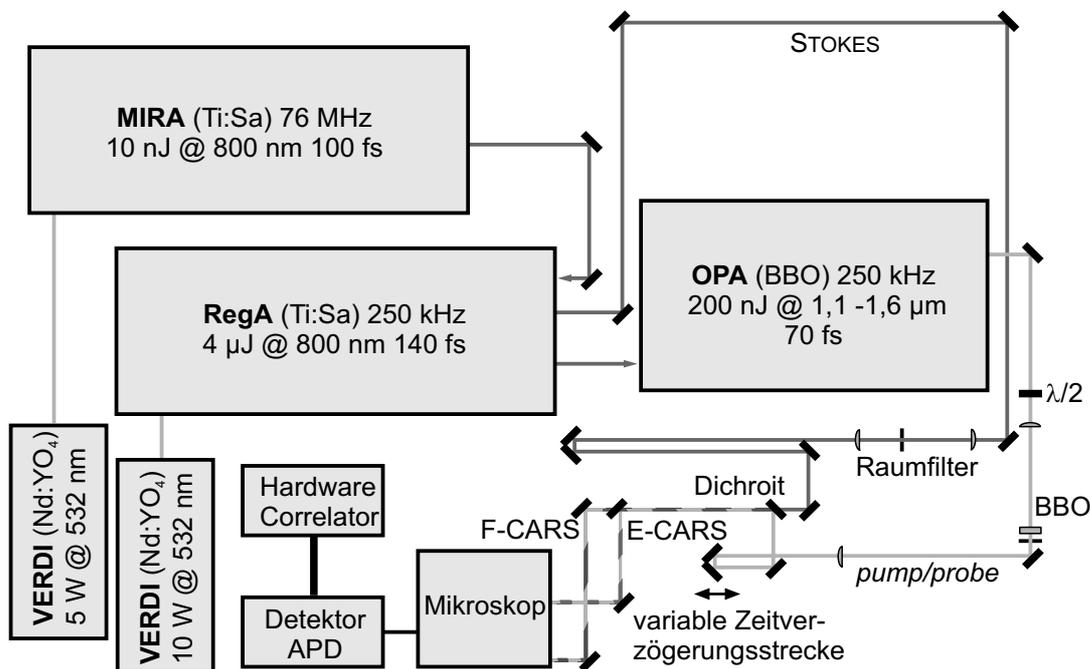


Abbildung 3.24: Der schematisierte optische Aufbau, in dem die Wegstrecken maßstabsgetreu eingezeichnet sind. Die Erläuterung der einzelnen Elemente erfolgt im Text.

trischen Verstärker, nachdem er in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt wurde. Zuvor wurde seine Polarisierung um 90° mit einer $\lambda/2$ -Platte gedreht, damit die zweite Harmonische dieselbe Polarisationsrichtung aufwies wie der STOKES-Laserstrahl. Zur Fokussierung in den Kristall wurde ebenso ein Teleskop benutzt, das wie auch im anderen Strahlengang noch drei weitere Funktionen erfüllte: Neben der Anpassung der Divergenz und des Strahlquerschnitts wurde zur Raumfilterung direkt hinter dem Kristall eine Lochblende eingefügt. Dann wurde eine variable Zeitverzögerungsstrecke eingesetzt, um den zeitlichen Überlapp der Anregungs-Laserpulse zu gewährleisten. Sie bestand aus einem vergoldeten Retroreflektor, der auf einen Translations-tisch mit Mikrometerschraube montiert war. Anschließend wurde die zweite Harmo-

nische aus dem Verdopplungsprozeß von der Fundamentalen durch Reflexionen an zwei dichroitischen Strahlteilern getrennt. Der zweite Strahlteiler diente gleichzeitig zur räumlichen Überlagerung mit dem STOKES-Laserstrahl. Die verwendeten Laserleistungen wurden vor der Einkopplung in das Mikroskop gemessen und betragen typischerweise im zeitlichen Mittel $50 \mu\text{W}$ für den STOKES-Laserstrahl und $100 \mu\text{W}$ für den *pump/probe*-Laserstrahl.

3.3.3 Überlagerung der beiden Anregungs-Laserpulse

Zur Justage der räumlichen Überlagerung dienten die jeweils letzten zwei Spiegel der getrennten Wegstrecken. Die Überlagerung wurde mit einer billigen CCD-Kamera der Firma *Conrad* überprüft, auf der beide Foki im Mikroskop abgebildet wurden. Den zeitlichen Überlapp fand man mit Hilfe einer ultrahellen LED der Firma *RS-Components*, auf die beide Laserstrahlen in einem Behelfsstrahlengang fokussiert wurden. Das Zwei-Photonen-Absorptions-Signal (engl. TPA) im pn-Übergang der Diode wurde nach elektronischer Verstärkung von einem 60 MHz-Oszilloskop der Firma *Tektronix* angezeigt. Wegen seiner nichtlinearen Intensitätsabhängigkeit konnte immer dann ein Zuwachs des Signals beobachtet werden, wenn beide Laserpulse zeitgleich auf die Diode trafen (siehe Abb. 3.25). Der Vorteil einer Diode gegenüber einem vergleichbaren Summenfrequenz-Prozeß in einem Kristall besteht darin, daß die dortigen Parameter der Phasenanpassung und der beteiligten Polarisationen hier unerheblich sind. Man spart sich zusätzlich die spektrale Filterung und den teuren, empfindlichen Detektor. Die Feinjustage des räumlichen und zeitlichen Überlapps wurde zum Schluß anhand des detektierten CARS-Signals vorgenommen.

3.3.4 Das Mikroskop für Epi-Detektion

Beide räumlich und zeitlich überlagerten Laserpulse wurden anschließend in ein Mikroskop eingekoppelt, das von mir entworfen und in der hauseigenen mechanischen Werkstatt von Herrn Straube gebaut worden war. Wegen der Phasenanpassung des CARS-Prozesses wird das Signal hauptsächlich in Vorwärtsrichtung gestreut (siehe Unterkapitel 3.2.3). Deswegen war es notwendig, zwei sich gegenüberliegende Mikroskopobjektive zu benutzen (siehe Abb. 3.26): Das obere diente der Fokussierung der Laserstrahlen, das untere der Kollektion des CARS-Signals. Bei beiden handelte es sich um Planapo-Objektive (Wasserimmersion, 60x, NA 1,2) der Firma *Nikon*. Zur Optimierung des räumlichen Überlapps beider Fokalvolumina, wurde das untere Objektiv auf einen x-y-Tisch mit differentiellen Mikrometerschrauben (6,5 mm Hub,

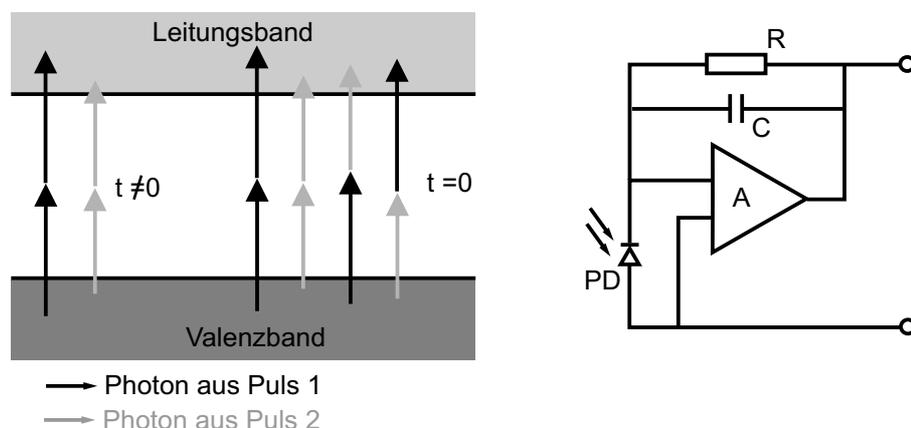


Abbildung 3.25: Links: schematisierte Zwei-Photonen-Absorption. Bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse ($t = 0$) öffnen sich zwei zusätzliche Kanäle für die Absorption. Dies führt zu einem Zuwachs des Diodensignals [41]. Rechts: elektronische Verstärkerschaltung des Diodensignals. PD: Photodiode, C: Kondensator, R: Rückkopplungswiderstand, A: Verstärker. Entscheidend ist das Produkt aus Widerstand und Kondensator, da es die Glättung des Signals bestimmt ($\tau = \frac{2\pi}{RC}$).

grob: $400 \mu\text{m}$ pro Umdrehung, fein: $25 \mu\text{m}$ pro Umdrehung) montiert und konnte zusätzlich in z-Richtung (optische Achse) mit Hilfe eines Fokussier-Ringes (4 mm Hub, $500 \mu\text{m}$ pro Umdrehung) bewegt werden. Das obere Objektiv wurde mit einem Adapter auf den Revolver des kommerziellen Mikroskophubs der Firma *Melles Griot* geschraubt. An diesem Revolver war außerdem noch eine Irisblende befestigt, mit der man - zusammen mit einer zweiten Irisblende am anderen Ende des Tubus - die parallele Ausrichtung der Laserstrahlen zur optischen Achse überprüfen konnte. Zur entsprechenden Justage der Laserstrahlen wurden zwei Spiegel aus dem Einkoppel-Periskop benutzt, die jeweils auf einem Translationstisch montiert waren. So konnte die Lage der Laserstrahlen unabhängig von ihrer Richtung justiert werden. Nach der Kollektion des blauverschobenen CARS-Signals durch das untere Objektiv wurde es von einem dichroitischen Strahlteiler (DC 570) der Firma *AHF analysentechnik AG* seitlich auf eine Avalanche Photodiode (APD, Modell: SPCM AQR-16) der Firma *EG&G* reflektiert. Das transmittierte Anregungslicht dagegen wurde von einer Linse (Brennweite 40 mm) auf eine einfache CCD-Kamera der Firma *Conrad* zur Abbildung der Objektebene fokussiert und ließ so die Überprüfung des räumlichen Überlapps der beiden Anregungslaser zu. Bevor das Signal mit einer Linse (Brennweite 100 mm) auf die $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ große Detektionsfläche der APD fokussiert wurde, wurden noch zusätzlich zwei Bandpassfilter (Chroma HQ 530/50 und Omega 535DF55) der Firma *AHF analysentechnik AG* zur spektralen Filterung eingesetzt.

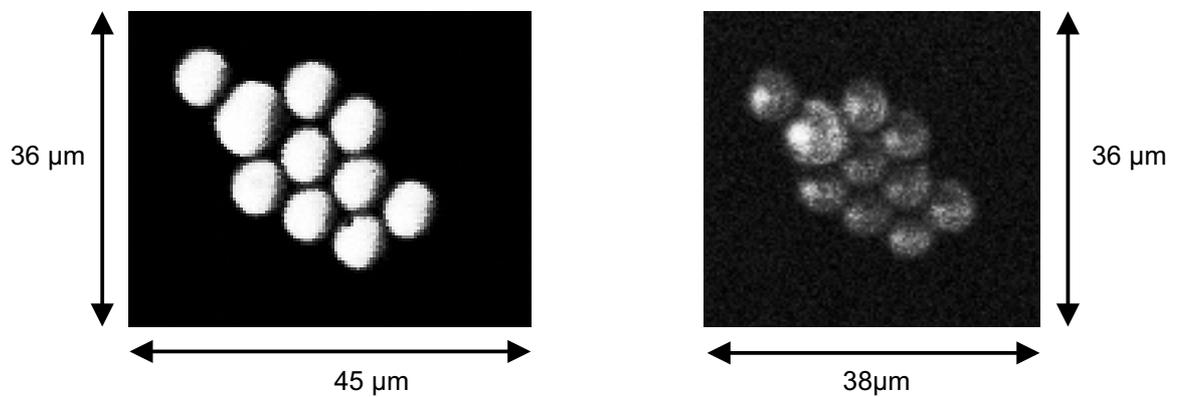


Abbildung 3.26: CARS-Mikroskop nach Eigenkonstruktion. Je nach Wunsch konnte damit CARS in Transmission (F-CARS) oder in Epi-Detektion (E-CARS) betrieben werden. Für das Korrelationsexperiment wurde letzteres bevorzugt. Unter den Photographien sind mit dem Mikroskop aufgenommene CARS-Bilder von derselben Anhäufung von Polystyrolkugeln ($\varnothing = 6 \mu m$) abgebildet: Links mit F-CARS und rechts mit E-CARS aufgenommen. Die Aufnahmedauer betrug 12 s. Das bessere CARS-Signal im linken Bild ist auf den Einfluß der Phasen Anpassung für die im Vergleich zur Wellenlänge großen Streuer zurückzuführen.

Während der Messungen stellte es sich heraus, daß wegen der geringen Größe der diffundierenden Partikel auf die Detektion in Vorwärtsrichtung und damit auf das zweite Objektiv verzichtet werden konnte. Ein Umbau zu einem invertierten Mikroskop erfolgte durch die Entfernung der CCD-Kamera und die Montage eines Spiegels an ihrer Stelle. Mit ihm wurden die Laserstrahlen unterhalb des Dichroiten in das Mikroskop eingekoppelt und von diesem transmittiert, während er weiterhin das Signal reflektierte. Das untere Objektiv diente in diesem Fall sowohl zur Fokussierung der Laserstrahlen als auch zur Kollektion des CARS-Signals in Rückwärtsrichtung (E-CARS). Der Umbau erleichterte die experimentelle Arbeit, da die Justage des Überlapps beider Fokalvolumina wegen der schlechten mechanischen Qualität des Fokussier-Ringes problematisch war. An dieser Stelle soll erwähnt werden, das sowohl der Fokussier-Ring als auch andere mechanische Bauelemente wegen des kompakten Designs von der Firma *Thorlabs* bezogen worden waren.

3.3.5 Unterdrückung der Dunkelzählrate

Die APD lieferte als Einzel-Photonen-Detektor einen TTL-Puls pro detektiertem Photon. Die Dunkelzählrate betrug ca. 60 Ereignisse pro Sekunde und konnte effizient folgendermaßen unterdrückt werden: Das An-/Aus-Verhältnis des verwendeten Lasers war eins zu 40 Millionen (siehe Unterkapitel 3.1.1), so daß man prinzipiell eine um diesen Faktor reduzierte Dunkelzählrate erhalten konnte, wenn die Detektion des Signals nur während der An-Zeit des Lasers erfolgte. Dies wurde durch die elektronische AND-Verknüpfung der TTL-Pulse mit einem sog. Gate-Puls erreicht (siehe Abb. 3.27). Der Gate-Puls wurde mit Hilfe des Laser-Triggers erzeugt und war mit einer elektronischen Verzögerung ausgestattet. Aus technischen Gründen war er allerdings nicht 100 fs sondern 40 ns lang. Obwohl der Unterdrückungsfaktor zwar dadurch nur eins zu 100 betrug, war trotzdem eine ausreichend starke Unterdrückung gewährleistet.

3.3.6 Der Hardware-Autokorrelator

Das auf diese Weise rauschärmere Signal wurde anschließend von einem Hardware-Autokorrelator (Modell: *ALV-5000/E*) der Firma *ALV-GmbH, Langen* ausgewertet. Die aufgenommene Zeitspur des CARS-Signals wurde von ihm als Datenstrom aus

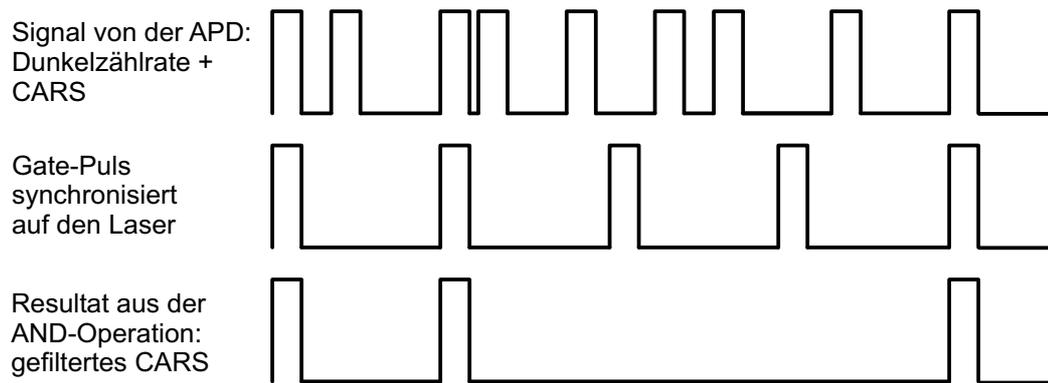


Abbildung 3.27: Zur Reduktion der Dunkelzählrate der APD wird das CARS-Signal mit einem Gate-Puls durch eine AND-Operation herausgefiltert, da dieses nur zeitgleich mit den Laserpulsen auftritt.

Nullen und Einsen interpretiert, indem das Vorhandensein eines TTL-Pulses in einem von ihm vorgegebenen Zeitfenster von 200 ns als Eins gewertet wurde. Dieser Datenstrom durchlief mehrere seriell angeordnete Register. Nach jedem Register wurden zwei bit addiert und zu einem neuen zusammengefaßt. Der Aufwand der Datenverarbeitung wurde so durch die vorgenommene Mittelung von Register zu Register halbiert. Die einzelnen Register wurden wie ein FIFO-Speicher aus 8 Ele-

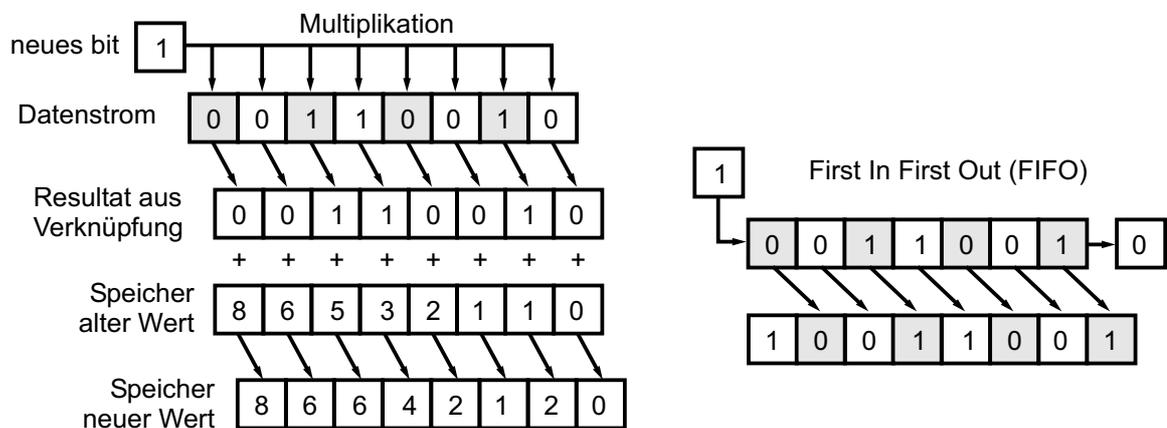


Abbildung 3.28: Links: Die Funktionsweise eines Registers beruht auf bitweisen Operationen angewendet auf den Datenstrom (siehe Text). Rechts: Schematischer Aufbau eines FIFOs.

menten aufgebaut: Das neueste bit wurde in das erste Element geschoben, während das älteste bit an das nächste Register weitergereicht wurde. Vor der Verschiebung wurde es zur Korrelation mit den bereits vorhandenen bits der jeweiligen Elementen

multipliziert. Das Resultat dieser Operation wurde elementweise an einem entsprechenden Speicherplatz zu den zuvor erhaltenen Ergebnissen addiert und die Summe abgespeichert (siehe Abb. 3.28). Die Werte dieser Summen stellen die entsprechenden Werte der Autokorrelation dar und wurden zeitgleich angezeigt. Nach 1000 Sekunden wurden die Messungen in der Regel beendet und die Autokorrelationen in Dateien mit einem speziellen Format abgespeichert. Diese konnten von einem *Lab-View*-Programm, das zu diesem Zweck von mir geschrieben worden war, ausgelesen und mit einem LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus gefittet werden. Die Originaldaten und der passende Fit mit Parametern wurden zur besseren Darstellung im ASCII-Format abgespeichert und anschließend in *Microcal-Origin* importiert.

3.4 Spektral fokussierte CARS-Mikroskopie

Die CARS-Mikroskopie mit Femtosekunden-Laserpulsen leidet unter der geringen spektralen Selektivität aufgrund der großen Laserbandbreiten. Hinzu kommt, daß der Hauptanteil der Laserpuls-Energien nicht den resonanten Anteil des CARS-Signals erzeugt und damit zum chemischen Kontrast beiträgt, sondern den nichtresonanten Anteil verstärkt. Das wiederum beeinträchtigt die Sensitivität der Methode. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit das Konzept der *spektralen Fokussierung* entwickelt, das die gesamte Bandbreite der Laserpulse für die optimale Anregung des untersuchten, schmalbandigen Schwingungszustands nutzt. Dazu mußten die Laserpulse in einem *Stretcher* linear *gechirpt* werden. Überwacht wurde die eingeführte Pulsdauerverlängerung mit einem interferometrischen Autokorrelator. Dieser ist im Gegensatz zu einem Intensitäts-Autokorrelator auf Dispersionseffekte höherer Ordnungen empfindlich und diente deshalb zur Kontrolle der eingeführten Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD).

3.4.1 Der Stretcher

Der *Stretcher* wurde in Kapitel 3.1.3 des regenerativen Verstärkers bereits kurz vorgestellt. Dort wurde er allerdings als Kompressor bezeichnet. Diese Ambivalenz desselben optischen Aufbaus liegt in der Variation eines Parameters begründet, der einerseits zu einer positiven GVD (*Stretcher*) führen kann, andererseits aber auch zu einer negativen GVD (*Compressor*). Die GVD wird durch die zweite Ableitung k_2 des k -Vektors nach der Frequenz beschrieben und wurde in Kapitel 2.3 ausführlich hergeleitet und diskutiert. Der im folgenden vorgestellte *Stretcher* besitzt die GVD [42]:

$$k_2 = -\frac{\lambda^3 d}{2\pi c^2 \Lambda^2 \cos^2(\theta)} \quad (3.8)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, d der Abstand des Gitters zum Fokus der Linse, θ der Winkel zwischen Gitternormalen und optischer Achse der Linse und Λ der Liniennabstand auf dem Gitter. Nach Gleichung 2.94 ist die durch GVD verlängerte Pulsdauer τ gegeben durch:

$$\tau = \tau_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{L_d}\right)^2} \quad \text{mit} \quad \tau_0 = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\Gamma_0}} \quad \text{und} \quad L_d = \frac{1}{2k_2 \Gamma_0} \quad (3.9)$$

Die Bedeutung der verwendeten Symbole wurde bereits in Kapitel 2.3 erklärt, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird. Der mit der GVD verbundene *Chirp*-

Parameter b ist nach Gl. 2.96 gegeben durch:

$$b = \left(\frac{z}{L_d} \right) \frac{\Gamma_0}{1 + \left(\frac{z}{L_d} \right)^2} = \left(\frac{z}{L_d} \right) \frac{2 \ln 2}{\tau^2} \quad (3.10)$$

Nach dieser quantitativen Festlegung der beiden Parameter τ und b durch die GVD 3.8 des *Stretchers* soll der optische Strahlengang beschrieben werden, um die Funktionsweise qualitativ zu verstehen. Der eintreffende Laserstrahl wird an einem holographischen Gitter dispersiert. Durch die spezielle Herstellung (engl. *blazing*) des Gitters wird 76% der Intensität in die negative erste Ordnung gebeugt. Dies erhöht die Transmission des optischen Aufbaus, da die anderen Ordnungen keine weitere Verwendung finden. Verfolgt man eine einzelne Frequenz, dann verlassen alle Strahlen des gesamten auftreffenden Strahlquerschnitts das Gitter unter demselben Winkel. Die parallelen Strahlen werden anschließend mit einer Linse auf einen Spiegel fokussiert. Die Strahlen einer anderen Frequenz werden an dem Gitter ebenso parallel aber um einen anderen Winkel gebeugt, so daß sie von der Linse auf den Spiegel seitlich versetzt fokussiert werden (siehe Abb. 3.29). Dies führt dazu, daß alle spektralen Komponenten des Laserpulses in der Fokalebene der Linse räumlich getrennt werden. Die Kombination aus Gitter und Linse bewirkt somit eine FOURIER-Transformation des Laserpulses aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne an der Stelle des Spiegels. Falls man an der spektralen Filterung des Laserpulses interessiert ist, setzt man in dieser Ebene einen Spalt ein, der ungewollte Frequenzkomponenten blockiert. Von dem Spiegel werden die Strahlen anschließend zurück zur Linse reflektiert. Alle Strahlen einer Frequenz sind nach diesem zweiten Durchgang durch die Linse wieder parallel und treffen auf das Gitter unter demselben Winkel, unter dem sie es ursprünglich verließen. Deshalb werden alle Frequenzen durch die nun folgende zweite Beugung am Gitter zueinander parallel ausgerichtet. Weil der Spiegel allerdings eben ist und nicht konkav gekrümmt, sind die spektralen Frequenzkomponenten nun seitlich versetzt und überlappen räumlich nicht mehr vollständig (siehe Abb. 3.29 rechts). Zur Behebung dieses Fehlers müßte man die Strahlen an dieser Stelle nochmals auf das Gitter zurückreflektieren und den gesamten optischen Aufbau ein zweites Mal durchlaufen. Im *Compressor* des regenerativen Verstärkers ist dies auch der Fall. Weil das Gitter den Strahl dann insgesamt viermal beugt, spricht man von einer *four pass*-Anordnung. In dem hier beschriebenen Experiment wird der seitliche Versatz zugunsten einer höheren Transmission in Kauf genommen. Durch den Verzicht erhält man in der *double pass*-Anordnung eine Transmission des *Stretchers* von 50% anstatt von 25% in der *four pass*-Anordnung.

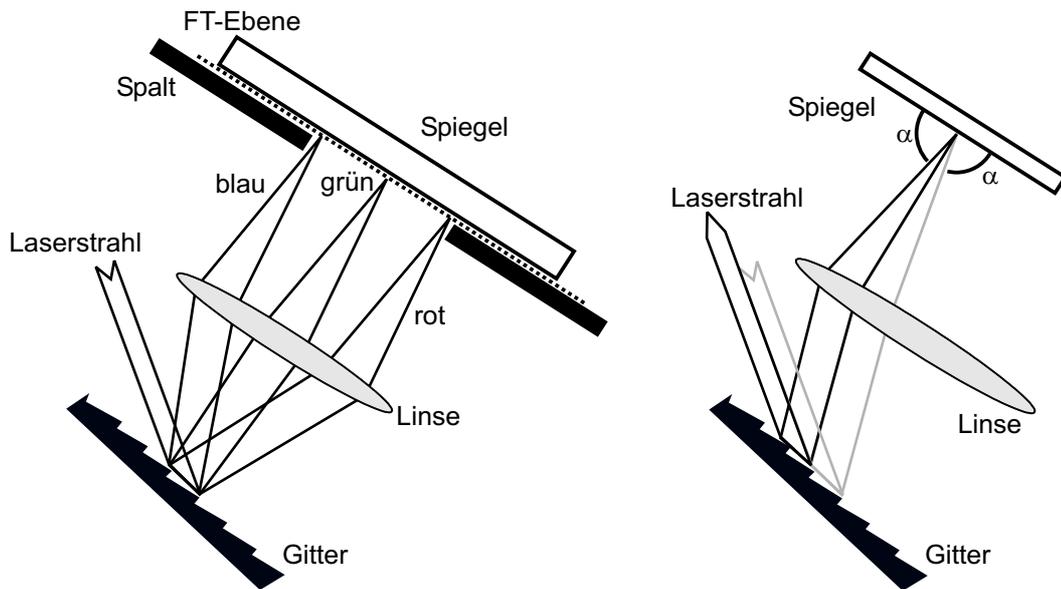


Abbildung 3.29: Funktionsweise eines *Stretchers* bzw. *Compressors*. Links: Die verschiedenen Frequenzkomponenten der Laserpulse werden durch das Gitter dispersiert und von der Linse auf einen Spiegel fokussiert. Rechts: Durch die Reflexion am Spiegel tritt ein seitlicher Versatz zum einfallenden Strahl nach der zweiten Beugung am Gitter auf.

Nach dieser Erläuterung des Strahlengangs soll nun die Funktionsweise beschrieben werden. Dazu denkt man sich statt des Spiegels das Spiegelbild der Anordnung hinzu (siehe Abb. 3.30). Die Linse wird dadurch zu einem KEPLER-Teleskop, das den Strahlquerschnitt auf dem Gitter im Verhältnis 1 : 1 auf sein Spiegelbild abbildet, wenn das Gitter selbst in der äußeren Fokalebene des Teleskops steht. Die Wegstrecke von einem Gitter zu seinem Bild beträgt deshalb genau das Vierfache der Linsenbrennweite. Nach dem FERMATSchen Prinzip, das in Kapitel 3.2.1 vorgestellt wurde, benötigen alle Strahlen bei dieser Abbildung die gleiche Zeitdauer für die Wegstrecke. Deshalb tritt keine Dispersion der Frequenzkomponenten auf und der Laserpuls verläßt die Anordnung in demselben Zustand, den er zuvor hatte. Erst durch eine Veränderung des Abstands zwischen Gitter und Linse werden die Laufzeiten der verschiedenen Frequenzkomponenten dispersiert. Ist der Abstand kleiner als die Brennweite der Linse, führt dies nach Gl. 3.8 zu einer positiven GVD und die Anordnung wird als *Stretcher* bezeichnet. Ist hingegen der Abstand größer als die Brennweite, erhält man eine negative GVD und man spricht von einem *Compressor*. Der Abstand Linse-Gitter ist der anfangs erwähnte Parameter, mit dem man sowohl das Vorzeichen als auch die Größe der GVD variieren kann. Beide Abweichungen des Abstandes von der Brennweite bedingen eine Pulsdauerverlängerung eines ursprünglich FOURIERtransformlimitierten Laserpulses. Deshalb

wird in dieser Arbeit durchweg von *Stretcher* gesprochen, obwohl tatsächlich im Experiment eine negative GVD zur Streckung der transformlimitierten Laserpulse eingeführt wurde. Die übliche Unterscheidung in *Stretcher/Compressor* rührt daher, daß in Materie wegen der elektronischen Resonanzen im UV nur positive GVD im sichtbaren Spektralbereich auftritt. Diese kann mit der negativen GVD des *Compressors* kompensiert und so das FOURIERlimit der *positiv gechirpten* Laserpulse wieder hergestellt werden.

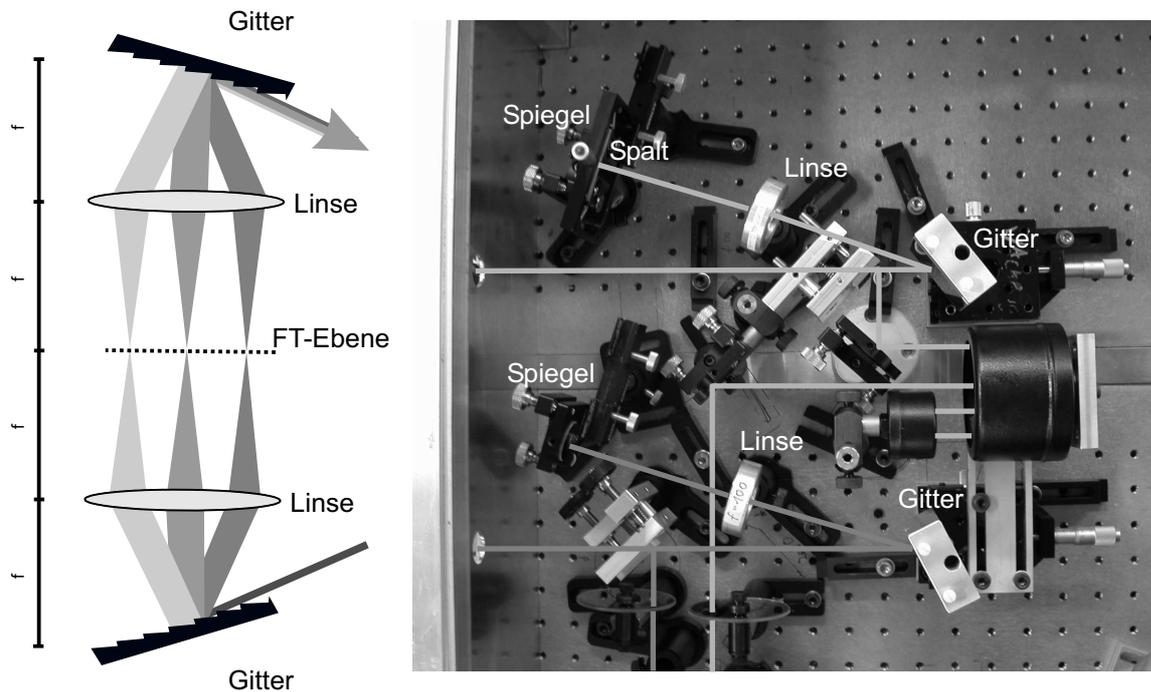


Abbildung 3.30: Links: Aufbau eines *Stretchers* bzw. *Compressors*. Die Teleskoplin- sen mit identischen Brennweiten sind zueinander konfokal angeordnet. In den Außenfoki des Teleskops stehen die beiden Gitter. In diesem Fall verläßt der einfallende Laserpuls den optischen Aufbau ohne hinzugefügte GVD. Rechts ist die zweifache experimentelle Ausführung solcher *Stretcher* in der *double pass*-Anordnung abgebildet.

Abgesehen von der gewollten Einführung einer positiven GVD im Experiment, muß darauf geachtet werden, daß die nächsthöhere Ordnung der Dispersion vermieden oder zumindest möglichst klein gehalten wird. Für die beschriebene Anordnung aus Linse und Gitter lautet die dritte Ordnung k_3 des Wellenvektors k [42]:

$$k_3 = + \frac{3\lambda^4 d}{4\pi^2 c^3 \Lambda^2 \cos^2(\theta)} \left(1 + \frac{\lambda \sin(\theta)}{\Lambda \cos^2(\theta)} \right) \quad (3.11)$$

Die verwendeten Symbole sind identisch mit denen der Gl. 3.8 und wurden dort erklärt. Das Verhältnis von k_2 zu k_3 wird durch den Winkel θ zwischen Gitternormalen und optischer Achse des Teleskopes beeinflusst. Deshalb kann durch geeignete Variation von θ ein Minimum der dritten Ordnung erreicht werden.

3.4.2 Die interferometrische Autokorrelation

Selbstverständlich kann die durch den *Stretcher* hervorgerufene GVD nach den angegebenen Formeln berechnet und auf diese Weise die beiden Parameter τ und b optimiert werden. Allerdings ist eine experimentelle Kontrolle der tatsächlichen Werte wünschenswert. Zu diesem Zweck wird eine interferometrische Autokorrelation der linear gechirpten Laserpulse gemessen, die neben der Pulsdauer auch deren Phaseninformation enthält. Der selbst gebaute Autokorrelator ist dem MICHELSON-Interferometer nachempfunden (siehe Abb. 3.31). Als Strahlteiler dient ein *pellicle beamsplitter*, der aus einer Membran besteht, auf welche die reflektierenden dielektrischen Schichten aufgedampft sind. Der Verzicht auf ein Substrat des Strahlteilers hat mehrere Vorteile: Zum einen werden die Messungen des Chirps nicht durch eine zusätzliche GVD im Substrat verfälscht. Zum anderen tritt kein Phasensprung an der Grenzfläche auf, wenn ein Strahl von der Substratseite kommend an der dielektrischen Schicht reflektiert wird. Außerdem sind die optischen Wege der beiden Arme des Interferometers identisch, so daß der übliche Kompensator in einem der beiden Arme entfällt.

Als Endspiegel des Interferometers werden zwei Retroreflektoren mit einer Aluminiumbeschichtung und einer Abweichgenauigkeit von 30 Bogensekunden verwendet. Die Kombination aus Pellicel-Strahlteiler und Retroreflektor gewährleistet, daß die kombinierten Strahlen mit der optischen Genauigkeit dieser Komponenten ohne zusätzliche Justage parallel sind. Dies ist entscheidend für das Auftreten von Interferenzen und zur exakten Bestimmung der Pulsdauer: Vergegenwärtigt man sich die Längenausdehnung eines 100 fs-Laserpulses von ca. $30 \mu\text{m}$ gegenüber seinem Durchmesser von einigen Millimetern, so ist es einsichtig, daß auch nur ein kleiner Winkel zwischen den beiden Strahlen zu einem verlängerten zeitlichen Überlapp der Laserpulse führt und die Autokorrelation verfälscht. Zur bestmöglichen räumlichen und zeitlichen Überlagerung der Laserpulse aus den beiden Armen des Interferometers ist einer der Retroreflektoren auf drei zueinander senkrechten Translationstischen mit Mikrometerschraube befestigt. Mehr Freiheitsgrade sind bei diesem Aufbau nicht notwendig, um einen vollständigen Überlapp der Laserpulse in Raum und Zeit zu erhalten. Die kombinierten Strahlen werden mit einem sphärischen Aluminiumspiegel auf eine Leuchtdiode der Firma *RS-Components* fokussiert. Das Signal der Zwei-Photonen-Absorption im pn-Übergang der Diode

wird elektronisch nachverstärkt und von einem 60 MHz-Oszilloskop der Firma *Tektronix* angezeigt. Die detaillierte Beschreibung und Funktionsweise des Detektors wurde bereits im Unterkapitel 3.3.3 gegeben.

Um eine fortwährende Messung der Autokorrelation zu erhalten, wird die permanente Längenänderung des einen Interferometerarms durch Montage des Retroreflektors auf einen Baßlautsprecher der Firma *Conrad* bewerkstelligt. Für die hohe Repetitionsrate des Femtosekunden-Oszillators von 76 MHz kann für die treibende Wechselspannung des Lautsprechers das Hausnetz mit einer Frequenz von 50 Hz verwendet werden, nachdem es geeignet heruntertransformiert worden ist. Für die wesentlich niedrigere Repetitionsrate des regenerativen Verstärkers von 250 kHz wird die Wechselspannung eines Funktionsgenerators der Firma *Voltcraft* mit einer eingestellten Frequenz von ca. 1 Hz verwendet.

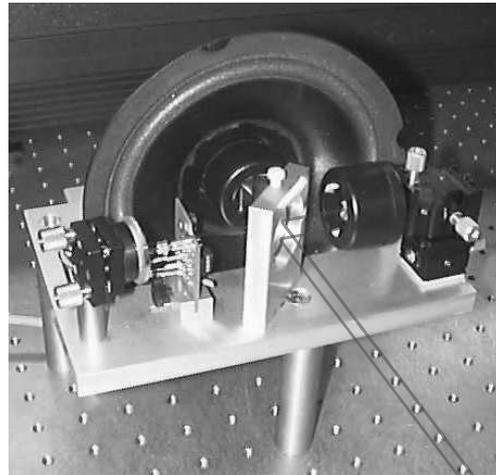
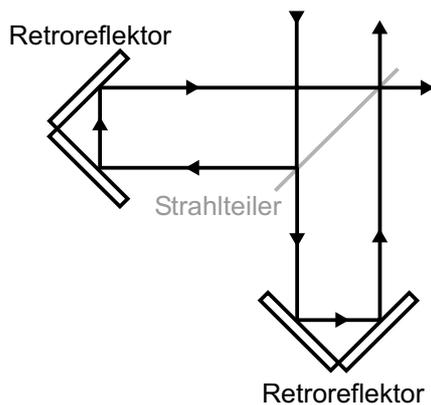


Abbildung 3.31: Eigenbau eines interferometrischen Autokorrelators. Links ist der Strahlengang nach MICHELSON skizziert.

Im folgenden wird die quantitative Auswertung der gemessenen Autokorrelation dargestellt. Im Gegensatz zur Intensitäts-Autokorrelation enthält die interferometrische Autokorrelation auch eine Phaseninformation des Laserpulses. Deshalb ist nur sie dafür geeignet, den vorhandenen Chirp zu bestimmen. Sie lautet:

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}(t - \tau))^4 dt \quad (3.12)$$

Mit \mathcal{E} wird die Amplitude des elektrischen Feldes der Laserpulse bezeichnet. Die Variable τ stellt die Verzögerungszeit der beiden Laserpulse gegeneinander dar. Das

Integral drückt den Überlapp der beiden Laserpulse zu einer definierten Verzögerungszeit τ aus. Die Summenbildung der beiden Felder führt zu Interferenzen. Der Exponent 4 ist die Summe aus zwei Quadraten: einmal die Quadratur des elektrischen Feldes zur Bildung der Intensität und zum anderen die quadratische Intensitätsabhängigkeit des nichtlinearen Nachweis-Prozesses wie der Zwei-Photonen-Absorption. Wegen des zweiten Quadrats nennt man G auch Korrelation zweiter Ordnung. Der Kontrast bezeichnet das Verhältnis der Werte von $G(\tau)$ für $\tau = 0$ und $\tau = \infty$. Im ersten Fall steht im Klammerausdruck $2\mathcal{E}(t)$, was zur vierten Potenz den relativen Wert 16 ergibt. Im zweiten Fall fallen alle Mischterme der Felder weg, so daß sich ein relativer Wert von 2 ergibt. Der Kontrast beträgt deshalb theoretisch das Achtfache des Untergrundes. Zur Berechnung von G nimmt man einen Laserpuls bestehend aus einer GAUSSförmigen Amplitude und einer ebenen Trägerwelle an:

$$\mathcal{E}(t) = \exp \left[-(1 - ib) \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] \exp [i\omega_0 t]$$

Das Symbol τ_p bezeichnet die Pulsdauer, ω_0 die Zentralfrequenz und b den *Chirp*-Parameter. Wie in Kapitel 2.3 hergeleitet wurde, führt der Imaginärteil der Amplitude, ausgedrückt durch b , zu einer zeitabhängigen Phase $\phi(t)$ in der Trägerwelle, so daß man den Laserpuls auch schreiben kann als:

$$\mathcal{E}(t) = E(t) \exp [i(\omega_0 t + \phi)] \quad \text{mit} \quad E(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] \quad \text{und} \quad \phi(t) = b \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2$$

Als erstes soll deshalb die Autokorrelation in dieser Schreibweise des Laserpulses berechnet werden:

$$G(\tau) = A_0(\tau) + 4B_\omega(\tau) + C_{2\omega}(\tau) \tag{3.13}$$

$$= A_0(\tau) + 4\Re \left\{ \tilde{B}(\tau) e^{i\omega_0 \tau} \right\} + \Re \left\{ \tilde{C}(\tau) e^{i2\omega_0 \tau} \right\}$$

$$A_0(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (I^2(t) + 4I(t)I(t-\tau) + I^2(t-\tau)) dt$$

$$\tilde{B}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (I(t) + I(t-\tau)) E(t)E(t-\tau) e^{i(\phi(t-\tau)-\phi(t))} dt$$

$$\tilde{C}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t-\tau)e^{i2(\phi(t-\tau)-\phi(t))} dt$$

Durch die Gliederung der Gl. 3.13 kommen die drei Frequenzkomponenten der Autokorrelation zum Vorschein. Sie haben die Frequenzen 0, ω_0 und $2\omega_0$. Deswegen können prinzipiell die drei Anteile unabhängig voneinander durch eine FOURIER-Transformation der Autokorrelation bestimmt werden. Der Anteil A_0 ist die Intensitätsautokorrelation mit Untergrund, der als einziger keine Phaseninformation enthält. Im Fall eines FOURIERtransformlimitierten Laserpulses ist die FOURIERtransformierte \tilde{C} des Anteils $C_{2\omega}$ die untergrundfreie Intensitätsautokorrelation. Deshalb kann man durch den direkten Vergleich der beiden Anteile A_0 und \tilde{C} auf die Anwesenheit eines *Chirps* schließen. Die Frequenzkomponente B_ω entsteht durch die Interferenzen der Felder und moduliert die Autokorrelation mit der Zentralfrequenz ω_0 des Laserpulses.

Setzt man die Amplitude $E(t)$ und die Phase $\phi(t)$ explizit ein, nimmt die Gl. 3.13 folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} G(\tau) = 1 &+ 2 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{ac}} \right)^2 \right] \\ &+ 4 \exp \left[- \frac{b^2 + 3}{4} \left(\frac{t}{\tau_{ac}} \right)^2 \right] \cos(\omega_0 \tau) \\ &+ \exp \left[- (1 + b^2) \left(\frac{t}{\tau_{ac}} \right)^2 \right] \cos(2\omega_0 \tau) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Zeit τ_{ac} steht dabei mit der Laserpulsdauer in folgender Relation: $\tau_{ac} = \sqrt{2} \tau_p$. Die erste Zeile der Gleichung entspricht dem Anteil A_0 mit dem zahlenmäßigen Untergrund von 1, die zweite Zeile dem Anteil $4B_\omega$ und die dritte Zeile dem Anteil $C_{2\omega}$. Wie man den letzten beiden Zeilen entnimmt, führt der *Chirp*-Parameter b zu einer schmäleren Breite der GAUSSförmigen Einhüllenden der modulierten Anteile. Deshalb kommt in Anwesenheit eines *Chirps* die unmodulierte Intensitätsautokorrelation $A_0(\tau)$ zum Vorschein (siehe Abb. 3.32).

3.4.3 Das *Chirpen* der Laserpulse

In diesem Unterkapitel wird der optische Aufbau beschrieben, mit dem das Experiment der *spektralen Fokussierung* durchgeführt wurde. Als STOKES-Laserstrahl

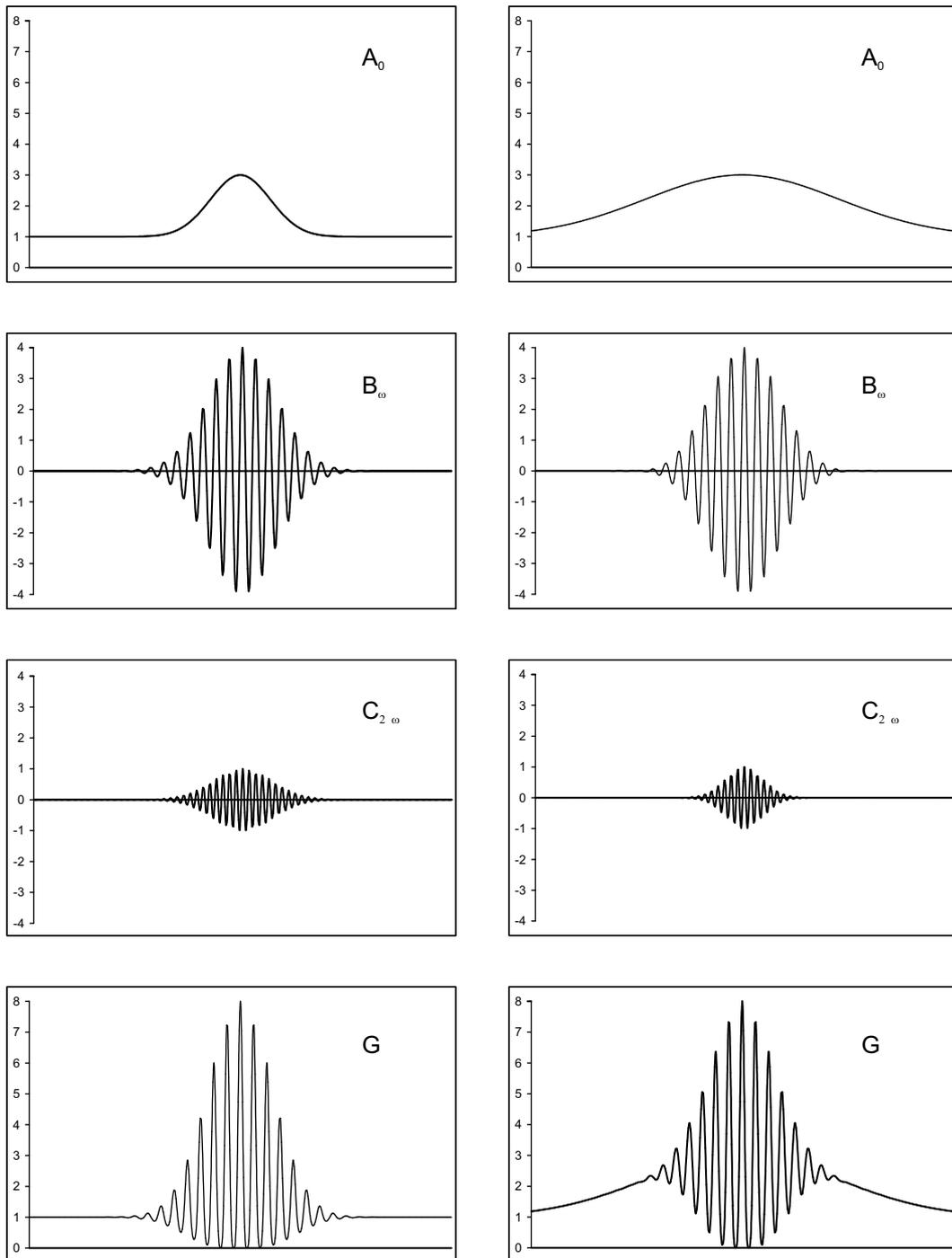


Abbildung 3.32: Dargestellt ist die Aufspaltung einer interferometrischen Autokorrelation G in ihre Frequenzkomponenten A_0 , B_ω und $C_{2\omega}$. Links: im FOURIER-Limit. Rechts: im *gechirpten* Fall.

wurde ein Teil der verstärkten Laserpulse aus dem regenerativen Verstärker benutzt, die durch einen Strahlteiler aus diesem abgezweigt wurden. Um eine hochwertige TEM₀₀-Mode zu erhalten, wurde dieser Laserstrahl durch einen Raumfilter bestehend aus einem KEPLER-Teleskop mit einer Lochblende im Zwischenfokus von anderen Moden bereinigt. Anschließend wurden die Laserpulse durch einen *Stretcher* linear negativ gechirpt (siehe Abb. 3.30). Dessen holographisches Reflexionsgitter hatte die Strichzahl von 1800 gr/mm und dessen Linse eine Brennweite von 100 mm. Die Größe des *Chirps* konnte über den Abstand Linse-Gitter stufenlos eingestellt werden. Hierzu war das Gitter auf einem Translationstisch mit Mikrometerschraube montiert. Die Überwachung des erzeugten *Chirps* erfolgte durch die Messung interferometrischer Autokorrelationen der Laserpulse mit dem selbst gebauten Autokorrelator. Die Minimierung der Dispersion höherer Ordnungen wurde durch die Drehung der Linse im *Stretcher* erreicht, was einer Winkeländerung der Gitternormalen zur Teleskopachse entspricht. Sowohl die Funktionsweise des *Stretchers* als auch die Messung der Autokorrelation wurde in den beiden vorangegangenen Unterkapiteln ausführlich dargestellt und soll deshalb hier nicht wiederholt werden. Nach dem *Stretcher* wurde die Polarisation des STOKES-Laserstrahls um 90° mit einer $\lambda/2$ -Platte gedreht. Danach wurde seine Laufzeit über eine computergesteuerte Zeitverzögerungsstrecke variiert. Sie bestand aus einem Translationstisch, auf dem ein vergoldeter Retroreflektor montiert war und der von einem Gleichstrommotor (Typ: M.223.21) der Firma *Physik Instrumente* bewegt wurde. Die Verzögerungsstrecke war mit einem Längenmeßgerät (Modell: MT25) der Firma *Heidenhain* ausgestattet und erlaubte eine auf 100 nm genaue Positionierung. Dies entspricht einer Zeitaufösung von 0,3 fs. Zum Schluß wurde der STOKES-Laserstrahl mittels eines dichroitischen Strahlteilers mit dem *pump-/probe*-Laserstrahl räumlich überlagert, bevor beide in das Mikroskop eingekoppelt wurden.

Als *pump-/probe*-Laserstrahl diente der *signal*-Laserstrahl aus dem optisch parametrischen Verstärker, nachdem er in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt wurde. Letzterer befand sich zu diesem Zweck im Zwischenfokus eines KEPLER-Teleskops. Zuvor wurde die Polarisation des *signal*-Laserstrahls um 90° mit einer $\lambda/2$ -Platte gedreht. Nach Erzeugung der zweiten Harmonischen wurden deren Laserpulse durch einen *Stretcher* linear negativ gechirpt. Dessen holographisches Reflexionsgitter hatte die Strichzahl von 1800 gr/mm und dessen Linse eine Brennweite von 100 mm. Die Vorgehensweise entsprach derjenigen mit dem STOKES-Laserstrahls, ebenso wie die Kontrolle durch die Messung interferometrischer Autokorrelationen. Zur Anpassung der Wegstrecken beider Laserstrahlen wurde der *pump-/probe*-Laserstrahl schließlich über eine feste Zeitverzögerungsstrecke (bestehend aus einem vergoldeten Retroreflektor) gelenkt und durch die Reflexion an zwei dichroitischen Strahlteilern spektral von der Fundamentalen der Frequenzverdopplung bereinigt. Der letzte Di-

chroit diente gleichzeitig zur räumlichen Überlagerung mit dem STOKES-Laserstrahl. Die zeitliche und räumliche Überlagerung der beiden Anregungs-Laserpulse erfolgte entsprechend der Vorgehensweise in Unterkapitel 3.3.3.

3.4.4 Das Mikroskop für Detektion in Transmission

Gegenüber dem Korrelationsexperiment wurden einige Änderungen an dem selbstgebauten Mikroskop vorgenommen (siehe Abb. 3.33). Wie sich dort herausstellte, war die Mechanik des unteren Objektivs mangelhaft (siehe Unterkapitel 3.3.4), die Detektion in Rückwärtsrichtung (Epi-CARS) aber erfolgreich. Deshalb wurde das Mikroskop-Modell *Axiocvert 200* der Firma *Zeiss* zu einem CARS-Mikroskop umgebaut, indem alle nicht benötigten optischen Komponenten entfernt und dafür seine Funktionsfähigkeit erweitert wurde. In dem Filter-Revolver des Mikroskops waren drei verschiedene dichroitische Strahlteiler angebracht, die den gesamten Spektralbereich von 1000 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} lückenlos abdeckten. Wegen der größeren räumlichen Ausdehnung der mikroskopierten Proben kam in diesem Experiment Epi-CARS allerdings nicht in Betracht. Stattdessen erfolgte die Detektion diesmal in Transmission (Forward-CARS). Zu diesem Zweck wurde das selbstgebaute Mikroskop auf das kommerzielle aufgesetzt (siehe Abb. 3.33). Die Einkopplung und Fokussierung der Laserstrahlen wurde mit dem oberen Teil des Eigenbaus bewerkstelligt, während für die Kollektion und Detektion des Signals das kommerzielle Mikroskop benutzt wurde. Sowohl zur Fokussierung als auch zur Kollektion kamen zwei Planapo-Objektive (Wasserimmersion, 60x, NA 1,2) der Firma *Nikon* zum Einsatz. Das kommerzielle Mikroskop hatte zwei seitliche Ausgänge. An dem rechten wurde ein Würfelbaustein der Firma *Thorlabs* angeflanscht, in dem einer der erwähnten Dichroiten aus dem Filter-Revolver befestigt wurde und der die Anregungs-Laserstrahlen auf eine einfache CCD-Kamera der Firma *Conrad* reflektierte. Zur Abbildung der Objektebene fokussierte die Tubuslinse des Mikroskops die Laserstrahlen auf die Kamera. Das von dem Dichroiten transmittierte Signal wurde von einer in xy-Richtung verstellbaren Linse der Brennweite 100 mm auf eine APD (Modell: SPCM AQR-16) der Firma *EG&G* als Einzel-Photonen-Detektor fokussiert. In diesem Fall wurde zuvor die Tubuslinse aus dem Strahlengang entfernt und dafür zwei Bandpassfilter (HQ 590/120 M und HQ 540/120 M) der Firma *AHF analysetechnik AG* zur spektralen Filterung des CARS-Signals eingesetzt.

Am linken Ausgang des Mikroskops wurde das Spektrometer-Modell *SpectraPro 150* der Firma *Roper Scientific* angeflanscht, das mit zwei Reflexionsgittern der Strich-

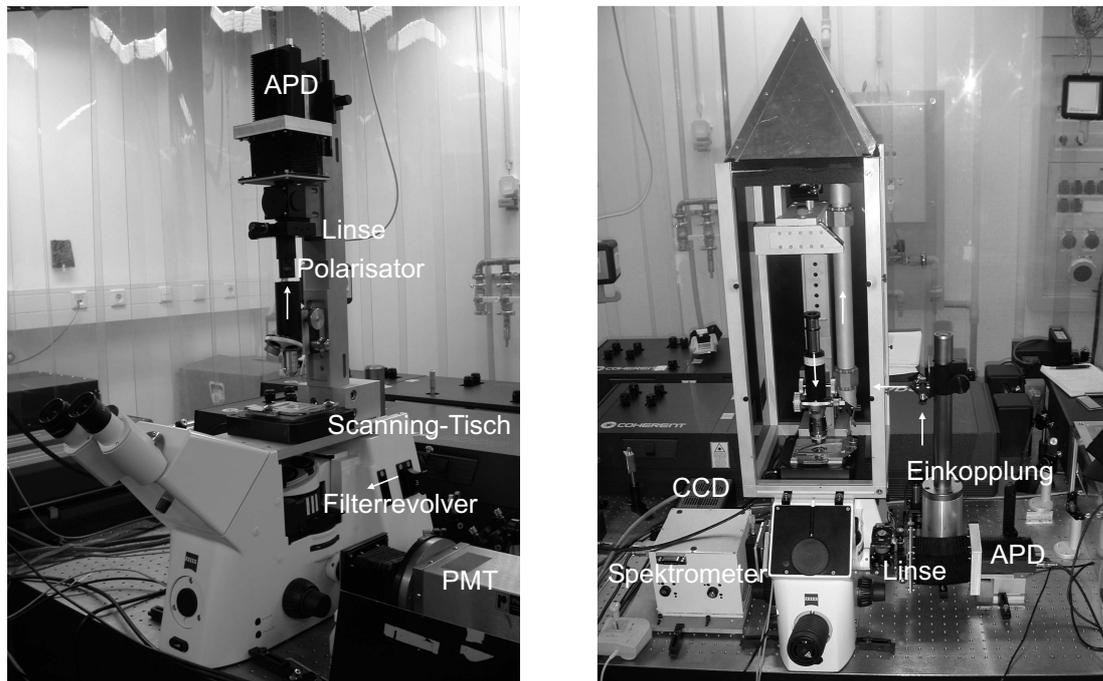


Abbildung 3.33: Das umgebaute Mikroskop in zwei verschiedenen Varianten und mit unterschiedlichen Detektoren. Dazu wurde auf das kommerziellen Zeiss-Mikroskop der Eigenbau aufgesetzt. Sowohl F-CARS wie auch E-CARS waren möglich. Links: Einkopplung der Laser von unten. Rechts: Einkopplung der Laser von oben.

zahl 1200 gr/mm und 600 gr/mm ausgestattet war. Für das hier beschriebene Experiment wurde das zuletzt genannte Gitter verwendet. Die Fokussierung auf den Eintrittsspalt, der während den Messungen in der Regel $150\ \mu\text{m}$ geöffnet war, erfolgte durch die Tubuslinse des Mikroskops. Ein einzelner Bandpassfilter (HQ 540/120 M) reichte zur Vorfilterung des CARS-Signals aus. Zur Aufnahme der Spektren kam das CCD-Kamera-Modell *EEV 512x512 FT* der Firma *Princeton Instruments* zum Einsatz, das von dem Controller-Modell *MicroMAX* derselben Firma gesteuert wurde. Als Software zur Steuerung der Kamera und des Spektrometers wurde das Programm *WinSpec32* benutzt.

3.4.5 Getriggerte und gepufferte Datenerfassung

Die TTL-Pulse der APD wurden von dem Einzelereignis-Zähler *SR 400* der Firma *Stanford Research* verarbeitet. Er war mit zwei Zählern A und B ausgestattet. Mit dem Zähler B wurde die Zählrate der APD kontrolliert, um eine Überbelastung ihres Verstärkers zu vermeiden. Neben der Dunkelzählrate erhöhte vor allem

Programmen gesteuert, die von mir in *LabView* geschrieben worden waren. Allen gemeinsam war die getriggerte und gepufferte Datenerfassung. Mit jedem Trigger des *SR 400* wurde eine Abtastung der Eingangskanäle gestartet und die mit dem *A/D-Wandler* digitalisierten Daten über einen *DMA*-Kanal auf einen Puffer-Speicher des PCs übertragen. Dies geschah unabhängig von dem laufenden Programm, das die Daten in einer Schleife aus dem Speicher las und sie zur Verfügung stellte. Durch diese Vorgehensweise war gewährleistet, daß die Meßdaten unabhängig von der Auslastung des PCs in Echtzeit und ohne Verluste erfaßt wurden.

3.4.6 Die Probe

Die mit der *spektralen Fokussierung* erzielte spektrale Selektivität sollte an einem geeigneten Probenmolekül demonstriert werden. Vor allem aus zwei Gründen fiel die Wahl auf Nitroprussid ($\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2+}$): Erstens hat das Molekül biologische Relevanz, weil es in der medizinischen Behandlung von Herzinfarkten als hypotensives Agens eingesetzt wird. Zweitens ist es aus spektroskopischer Sicht ideal, um das spektrale Auflösungsvermögen der Anregung zu bestimmen, da es drei schmale Banden bei 2173 cm^{-1} (A_1), 2159 cm^{-1} (A_1) und 2142 cm^{-1} (E) aufweist [43]. Alle drei beruhen auf den Streckenschwingungen der Cyanid-Gruppen. Die Abstände zwischen den Banden betragen 14 cm^{-1} und 17 cm^{-1} . Damit sind sie in einem herkömmlichen Femtosekunden-Experiment nicht einzeln auflösbar. Die Probe wurde für mikroskopische Zwecke zu einem Preßling aus $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallen zusammen mit KBr geformt. Dessen Dicke betrug nicht mehr als $500\text{ }\mu\text{m}$. Ein Ramanspektrum und die chemische Struktur zeigt Abb. 3.35.

3.4.7 Messung einer CARS-Kreuzkorrelation

Eine CARS-Kreuzkorrelation besteht darin, die zwei Anregungs-Laserpulse zeitlich gegeneinander zu verzögern und dabei das CARS-Signal mit einer APD aufzuzeichnen (siehe Abb. 3.36). Zur Messung einer solchen Korrelation wurde die computergesteuerte Zeitverzögerungsstrecke über die serielle Schnittstelle des PCs angesprochen. Das Steuerungsprogramm arbeitete mit einer Rück-Kopplungsschleife und startete die Erfassung der Daten erst, nachdem die angefahrne Position auch tatsächlich erreicht worden war. Die kleinstmögliche Schrittweite in diesem Verfahren betrug $10\text{ }\mu\text{m}$, was einer Zeitauflösung von 33 fs entsprach. Die Einstellungen der Parameter des *SR 400* wurden von demselben Programm über die andere serielle Schnittstelle des PCs an das Gerät übermittelt. In jeder Position wurden während

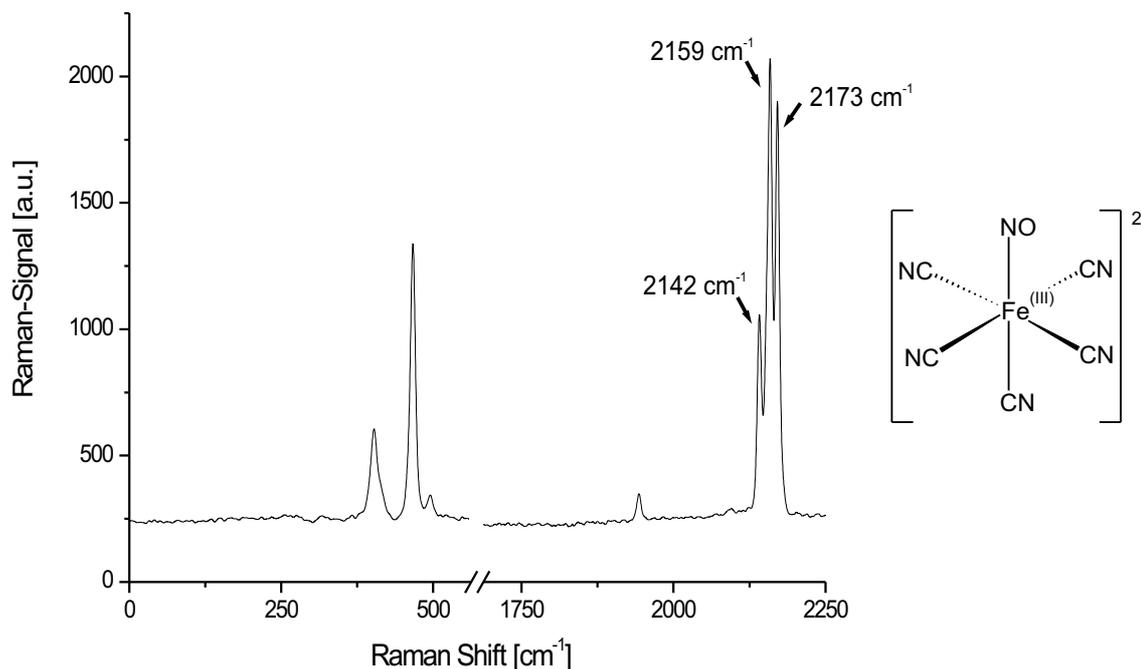


Abbildung 3.35: Das Ramanspektrum von Nitroprussid mit den drei markierten schmalen Banden. Rechts daneben ist die Strukturformel abgebildet.

einer vorgegebenen Integrationszeit die Daten erfaßt und daraufhin die nächste Position angefahren. Abschließend wurden die tatsächlichen Positionen (und nicht ihre Vorgaben) zusammen mit den entsprechenden Zählwerten der APD im ASCII-Format abgespeichert.

3.4.8 Messung eines CARS-Spektrogramms

Ein CARS-Spektrogramm ist im wesentlichen dasselbe wie eine CARS-Kreuzkorrelation mit dem Unterschied, daß hier das CARS-Signal spektral aufgelöst detektiert wird (siehe Abb. 3.37). Dazu wurde die APD durch ein Spektrometer mit angeschlossener CCD-Kamera ersetzt, das sich am anderen Ausgang des Mikroskops befand. Die Steuerung der Zeitverzögerungsstrecke erfolgte, wie im vorigen Unterkapitel beschrieben, mit einem *LabView*-Programm. Da die CCD-Kamera allerdings von dem kommerziellen Programm *WinSpec32* gesteuert und ausgelesen wurde, mußte die Kamera extern von dem ersten Programm hardwaremäßig getriggert werden. Dabei stellte die Belichtungszeit der Kamera ein weiteres Problem dar: Die Kamera besaß keinen *shutter*. Während des *high levels* des externen Triggers wurden ein Spektrum nach dem anderen mit einer einstellbaren Belichtungszeit auf-

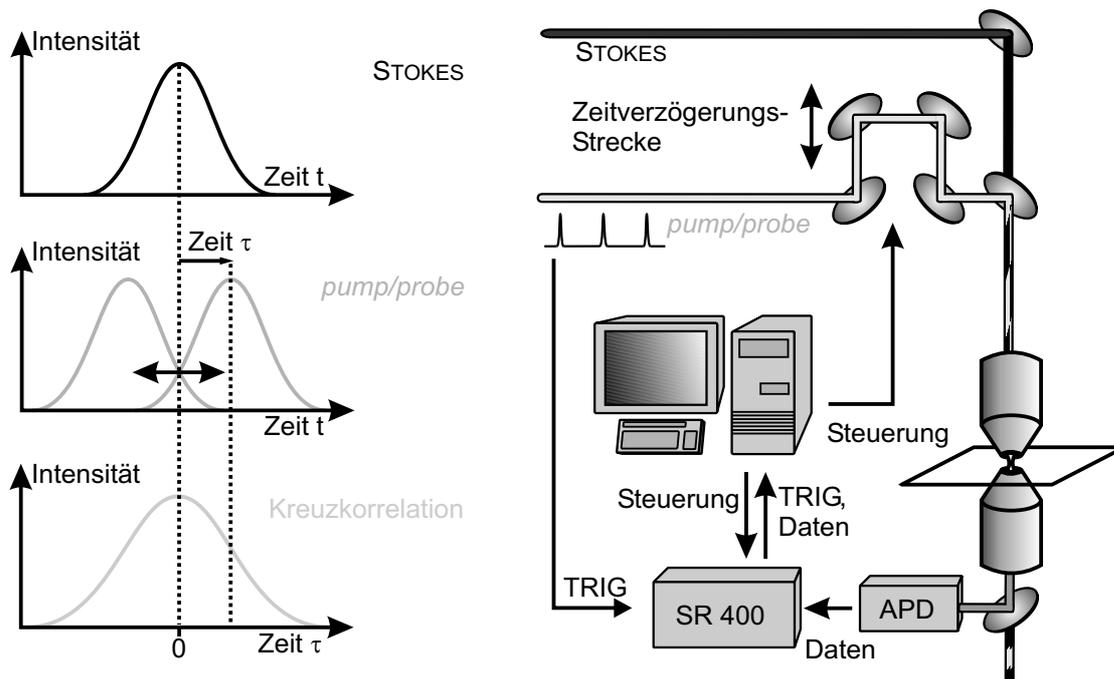


Abbildung 3.36: Messung einer CARS-Kreuzkorrelation. Links: Eine Zeitverzögerung zwischen beiden Anregungslaserpulsen führt zu einer Abnahme des CARS-Signals, die den Verlauf der Kreuzkorrelation bestimmt. Rechts: Schematisierter experimenteller Aufbau.

genommen. Während des *low levels* des Triggers wurde die Kamera jedoch weiterhin belichtet. Deshalb wurde die Länge des Triggers so gesetzt, daß zwei Spektren pro Position aufgenommen wurden. Das erste von beiden diente dem *cleaning* und wurde später verworfen. Bei längeren Belichtungszeiten wurden 9 Spektren pro Position aufgenommen, um die Totzeit der Apparatur bedingt durch das *cleaning* auf $\frac{1}{9}$ zu reduzieren. Das kommerzielle Programm speicherte die aufgenommenen Spektren als Film in einem speziellen Format ab. Deshalb wurde von mir ein *LabView*-Programm geschrieben, das dieses Format einlesen konnte und die *cleanings* entfernte. In der zweiten Variante des *cleanings* wurden die verbleibenden acht Spektren einer Position zusätzlich zu einem neuen Spektrum aufaddiert. Abschließend wurden die Spektren der einzelnen Positionen in Tabellenform im ASCII-Format abgespeichert.

3.4.9 Mikroskopische Aufnahme eines CARS-Bildes

Zur mikroskopischen Aufnahme eines CARS-Bildes wurde die APD als Detektor eingesetzt und die untersuchte Probe über den Fokus der Anregungs-Laserstrahlen gerastert (siehe Abb. 3.38). Dazu wurde sie auf einem Nanopositionier-Tisch (Type:P-

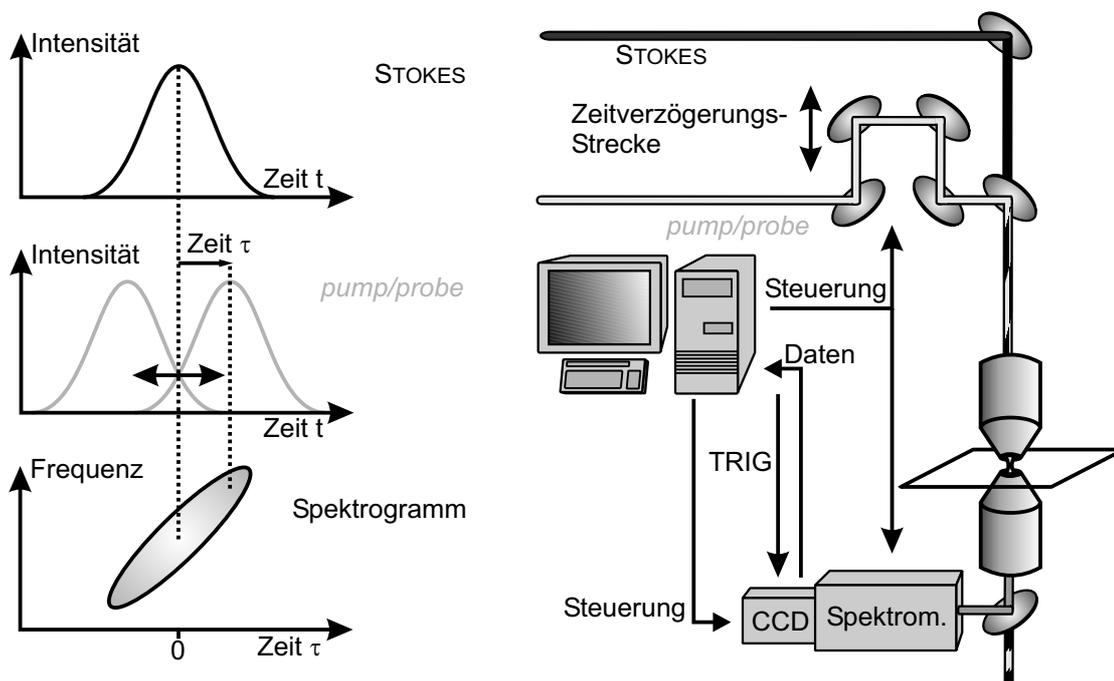


Abbildung 3.37: Messung eines CARS-Spektrogramms. Links: Das Spektrogramm entspricht einer frequenz aufgelösten Kreuzkorrelation. Rechts: Schematisierter experimenteller Aufbau.

517.3CL) der Firma *Physik Instrumente* mit einem geeigneten Probenhalter befestigt. Der Tisch konnte in alle drei Raumrichtungen bewegt werden: In x- und y-Richtung um $100 \mu\text{m}$ und in z-Richtung entlang der optischen Achse der beiden Mikroskop-Objektive um $20 \mu\text{m}$. Die Bewegung wurde durch die Längenänderung von Piezokristallen hervorgerufen. Wegen der Hysterese dieser Längenänderung wurde die tatsächliche Bewegung mit kapazitiven Sensoren gemessen. Sie erlaubten über eine Rück-Kopplung an das Kontrollgerät eine auf 10 nm genaue Positionierung. Neben der getriggerten und gepufferten Datenerfassung wurde zur Rasterung der Probe auch die Kontrolle des Positionier-Tisches getriggert und gepuffert. In dem dazu erstellten *LabView*-Programm wurde ein Ausschnitt aus dem $100 \mu\text{m}^2$ Bereich mit der Maus ausgewählt und die räumliche Auflösung eingegeben. Das Programm berechnete die entsprechenden Spannungswerte für die serpentin förmige Rasterung und übergab dieses *array* der Datenerfassungskarte. Nun wurde mit jedem Trigger des *SR 400* nicht nur der Zählwert eingelesen, sondern auch die beiden Spannungen für die x- und y-Position an das Kontrollgerät des Positionier-Tisches ausgegeben. Damit war gewährleistet, daß die Aufnahme unabhängig von der Auslastung des PCs in Echtzeit und ohne Verluste an Daten erfolgte. Das Programm stellte einen *browser* zur Verfügung, in dem die Aufnahmen angezeigt

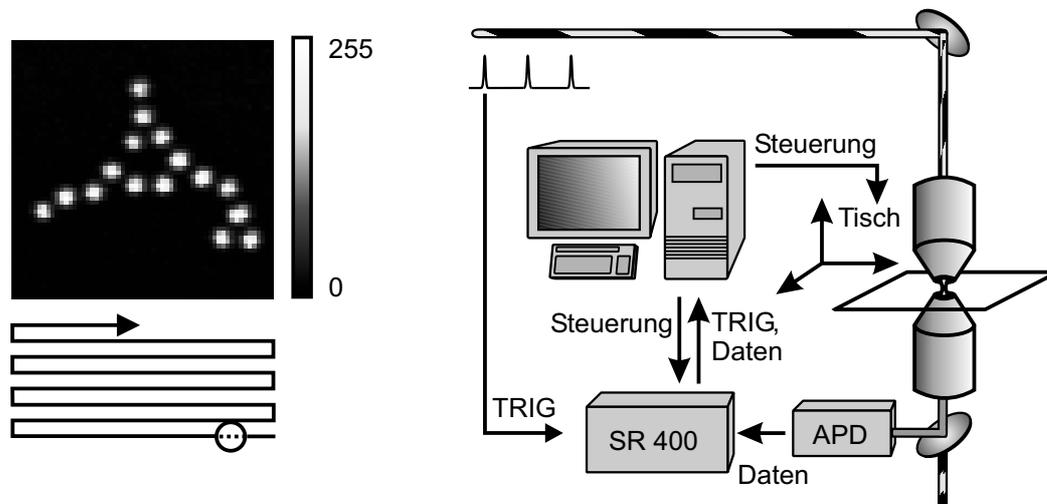


Abbildung 3.38: Die mikroskopische Aufnahme eines CARS-Bildes. Links: Zur Aufnahme eines CARS-Bildes wird die untersuchte Probe serpentinenförmig über den gemeinsamen Fokus der Anregungslaserstrahlen gerastert. Rechts: Schematisierter experimenteller Aufbau.

wurden (siehe Abb. 3.39). Per Mausklick wurde das ausgewählte Bild vergrößert dargestellt. In diesem konnte mit der Maus ein neuer Ausschnitt für die nächste Aufnahme ausgewählt werden, wobei automatisch die Lage des ursprünglichen Bildes in dem Gesamtbereich berücksichtigt wurde. Außerdem konnte per Mausklick in der vergrößerten Darstellung ein Intensitätsprofil erstellt werden, das inklusive Lage abgespeichert werden konnte. Des Weiteren wurden Aufnahmen, die über einen längeren Zeitraum in bestimmten Zeitabständen erfolgen sollten, automatisiert und vom Programm selbständig ausgeführt. Die Datenaufnahme selbst konnte über das Internet mit einem üblichen Browser wie *Netscape* mitverfolgt werden.

Die Archivierung der Daten wurde ebenfalls von dem Programm übernommen: Jede Aufnahme wurde mit einem *header* versehen, in dem alle Parameter der Aufnahme wie Auflösung, Integrationszeit und Datum/Uhrzeit festgehalten wurden. Außerdem war es möglich, einen eigenen Kommentar an die Aufnahme anzufügen. Die entsprechende Datei wurde im ASCII-Format automatisch in einen Ordner des Erstellungsdatums abgespeichert. Neben der Datenerfassung konnten mit dem Programm auch ältere Aufnahmen geöffnet und bearbeitet werden. Darüberhinaus war der Export einer Aufnahme im *bitmap*-Format implementiert.

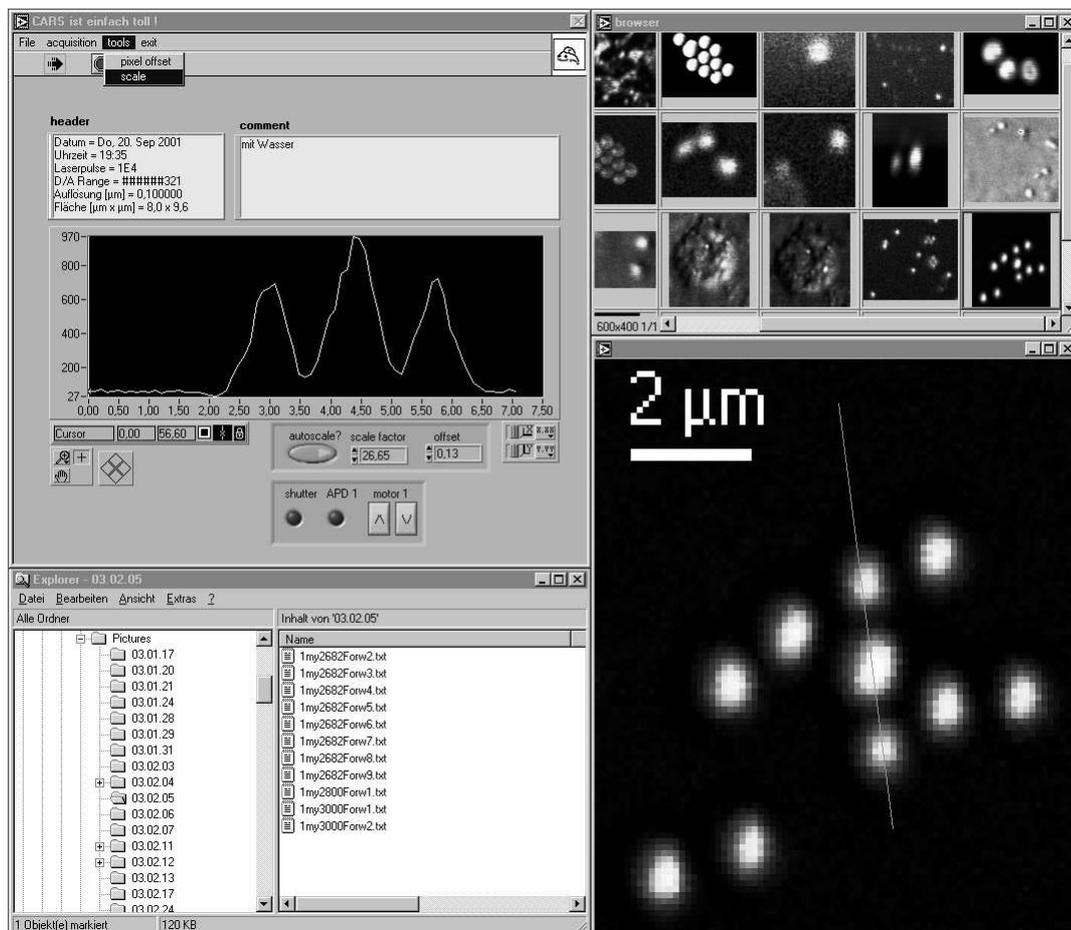


Abbildung 3.39: Screenshot der graphischen Benutzeroberfläche (GUI) des Steuerprogramms zur Aufnahme von CARS-Bildern. Im linken, oberen Fenster werden neben dem *header* und dem Kommentar auch ein Profil des aktuell angezeigten CARS-Bildes dargestellt. Dieses wird nach Mausklick im *browser* (rechts oben) darunter geöffnet. Links unten ist die automatisierte Archivierung der Daten im Windows-Explorer sichtbar.

Kapitel 4

Diskussion der Ergebnisse

4.1 Spektral fokussierte CARS-Mikroskopie

Spektral hochauflösende Spektroskopie wird in der Regel mit schmalbandigen Lasern betrieben. In der nichtlinearen Spektroskopie ist neben der Bandbreite aber auch die Pulsdauer des Lasers entscheidend. Wie im Unterkapitel 3.1.1 dargestellt, nimmt die Wahrscheinlichkeit P eines nichtlinearen Prozesses der n -ten Ordnung mit um den Faktor F zunehmender Pulsdauer wie folgt ab: $P \propto F^{-n+1}$. Die Pulsdauer eines Laserpulses ist nun mit seiner Bandbreite über die FOURIER-Transformation reziprok verknüpft, was sich im Pulsdauer-Bandbreite-Produkt äußert (siehe Unterkapitel 2.3.2). Deswegen ist man darum bemüht, einen Kompromiß zwischen spektraler Auflösung und Effizienz des Prozesses zu finden. Eine optimale Anregung des untersuchten Zustands erreicht man, wenn die Bandbreite des Laserpulses an die spektrale Breite des Quantenzustands angepaßt ist. Jedoch variieren die spektralen Breiten der Zustände von Quantensystem zu Quantensystem und auch innerhalb eines Quantensystems. Ein gepulstes Lasersystem ist dagegen nicht so flexibel, weil für die breite Palette von einigen zehn Femtosekunden bis hin zu einigen zehn Piko-sekunden Pulsdauer verschiedene Varianten der Modenkopplung eingesetzt werden müssen. Sie unterscheiden sich wesentlich und können deshalb nicht ohne weiteres gegeneinander ausgetauscht werden. Im Gegensatz dazu erlaubt die hier vorgestellte *spektrale Fokussierung* die optimale Anregung ausgehend von einem breitbandigen Laserpuls durch die Variation eines einzigen Parameters, dem *Chirp*.

In der *spektralen Fokussierung* tritt ein paradoxes Phänomen auf: Je größer die Bandbreite der verwendeten Laserpulse, desto besser die erzielte spektrale Auflösung. Gemeint ist damit, daß die Auflösung nicht nur relativ zur Bandbreite des Laserpulses sondern auch absolut besser ist, je breitbandiger der benutzte

Laser ist.

Um die beschriebenen Effekte verstehen zu können, soll zuerst das zugrundeliegende Prinzip erklärt werden: Bei einer Zwei-Photonen-Anregung ist das Anregungsprofil $I(\omega)$ durch die Faltung der beiden Laserpulse gegeben:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(\omega_1) \cdot I_2(\omega_2) d\omega \quad (4.1)$$

Nimmt man eine GAUSSförmige Intensitätsverteilung der beiden Laserpulse mit den Bandbreiten $\Delta\omega_1$ und $\Delta\omega_2$ an, folgt damit für die spektrale Auflösung $\Delta\omega$:

$$\Delta\omega = \sqrt{\Delta\omega_1^2 + \Delta\omega_2^2} \quad (4.2)$$

Dieser Sachverhalt wird in Abb. 4.1 veranschaulicht und hat folgende Ursache: In einem transformlimitierten Laserpuls sind alle Frequenzkomponenten zeitgleich vorhanden. Deshalb kommt jede mögliche Kombination zwischen den Frequenzen der beiden Laserpulse für die Zwei-Photonen-Anregung in Frage.

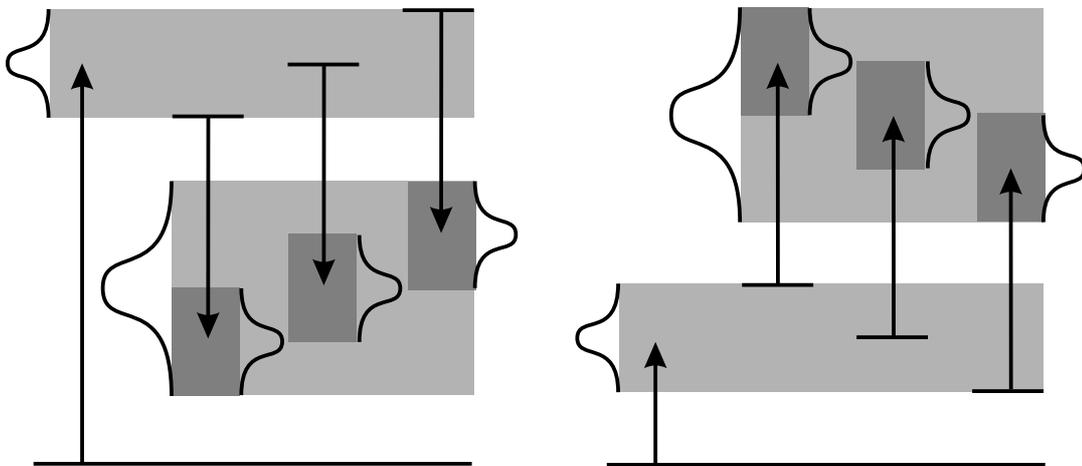


Abbildung 4.1: Die spektrale Auflösung einer Zwei-Photonen-Anregung ist durch die Faltung der beteiligten Laserpulse gegeben. Links: Anregung über die Differenz der Photonenenergien. Rechts: Anregung über die Summe der Photonenenergien.

Das Prinzip der *spektralen Fokussierung* nutzt dagegen den Umstand, daß in einem linear *gechirpten* Laserpuls die einzelnen Frequenzkomponenten zu unterschiedlichen Zeiten präsent sind: Im *positiv* gechirpten Fall folgen die höheren Frequenzen den niedrigeren und im *negativen* Fall umgekehrt. Dies hat zur Folge, daß die *momentane* Frequenz $\omega(t)$ eines gechirpten Laserpulses nach Gl. 2.90 mit der Zeit

linear steigt ($b > 0$) bzw. fällt ($b < 0$): $\omega(t) = \omega_0 + 2bt$

Dadurch ist zu jedem Zeitpunkt nur eine beschränkte Anzahl an Kombinationen zwischen den Frequenzen der beiden Laserpulse möglich (siehe Abb. 4.2). Dies

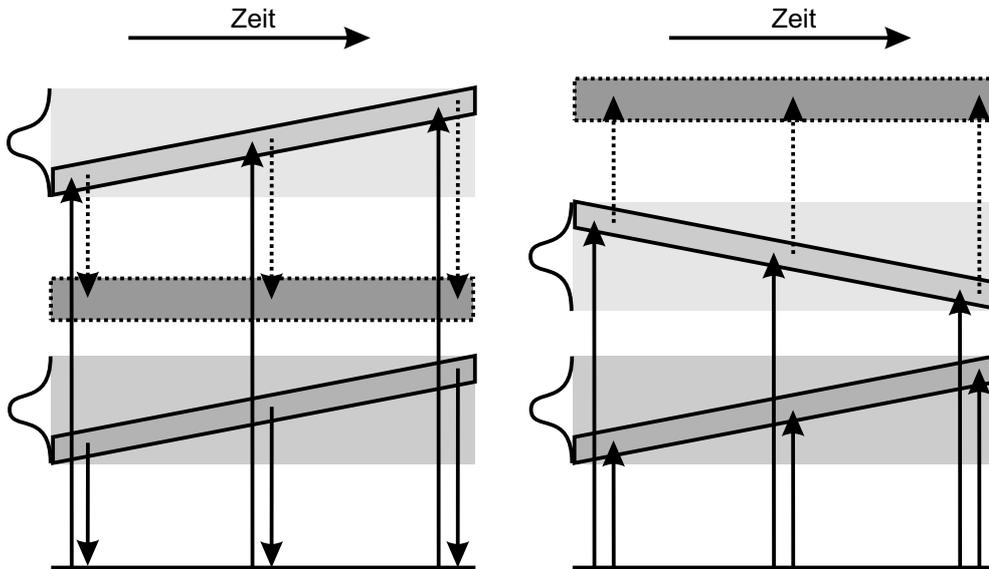


Abbildung 4.2: In einem linear *gechirpten* Laserpuls sind seine Frequenzkomponenten über die Pulsdauer verteilt. Bei einer Zwei-Photonen-Anregung führt dies zu einem schmalbandigeren Anregungsprofil als im transformlimitierten Fall der Abb. 4.1.

reduziert die Bandbreite des Anregungsprofils und verbessert damit die spektrale Auflösung. Es ist sogar möglich, daß die Bandbreite des Anregungsprofils die Bandbreiten der einzelnen Laserpulse unterschreitet. Durch die Zwei-Photonen-Anregung erhält man in diesem Fall eine bessere spektrale Auflösung als es durch eine Ein-Photonen-Anregung realisiert werden könnte.

Wie in Kapitel 2.3.3 hergeleitet wurde, ist die *momentane* Bandbreite $\Delta\tilde{\omega}_i$ eines linear gec chirpten Laserpulses nach Gl. 2.98 um den Streckungsfaktor F_i gegenüber der transformlimitierten Bandbreite reduziert. Deshalb folgt für die *momentane* spektrale Auflösung $\Delta\tilde{\omega}$ in diesem Fall:

$$\Delta\tilde{\omega} = \sqrt{\Delta\tilde{\omega}_1^2 + \Delta\tilde{\omega}_2^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\omega_1}{F_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\omega_2}{F_2}\right)^2} \quad (4.3)$$

Sind beide Streckungsfaktoren identisch ($F_1 = F_2 =: F$), wird die Auflösung gleichfalls um diesen Faktor gegenüber der Verwendung von transformlimitierten Laserpulsen verbessert:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\Delta\omega}{F}$$

Eine triviale Rechnung zeigt in diesem Fall, daß ab einem Streckungsfaktor $F = \sqrt{2}$ die Bandbreite der benutzten Laser von der spektralen Auflösung $\Delta\tilde{\omega}$ unterschritten wird. Für die *relative* Verbesserung der momentanen Auflösung ist deshalb der Faktor F entscheidend. Er kann durch Messung der verlängerten Pulsdauer τ bestimmt werden, wenn die transformlimitierte Pulsdauer τ_0 oder die transformlimitierte Bandbreite $\Delta\omega_0$ bekannt ist. Denn es gilt nach der Definition von F in Gl. 2.98:

$$\tau = F \cdot \tau_0 \quad \Rightarrow \quad F = \frac{\tau}{\tau_0} \equiv \tau \Delta\omega_0$$

Für den *absoluten* Wert der momentanen Auflösung spielt der Faktor F allerdings keine Rolle, wie es in Unterkapitel 2.3.3 erörtert wurde: Es ist unerheblich, wie kurz ein Laserpuls ursprünglich war, nachdem er auf die Pulsdauer τ gestreckt worden ist. Es gilt nämlich für die momentane Bandbreite $\Delta\tilde{\omega}_i$ eines gechirpten Laserpulses mit der verlängerten Pulsdauer τ_i nach Gl. 2.99 auch:

$$\Delta\tilde{\omega}_i = \frac{1}{\tau_i}$$

Sind die verlängerten Pulsdauern beider Laserpulse identisch ($\tau_1 = \tau_2 =: \tau$), folgt damit für die *absolute* (momentane spektrale) Auflösung:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\sqrt{2}}{\tau}$$

4.1.1 Die Pulsdauer τ

Sowohl um die *relative* Verbesserung als auch die *absolute* spektrale Auflösung zu bestimmen, wurden die Pulsdauern mit einem selbstgebauten interferometrischen Autokorrelator gemessen (siehe Unterkapitel 3.4.2). In Abbildung 4.3 ist als Beispiel die Autokorrelation des Femtosekunden-Oszillators abgebildet. Obwohl keine Längenmessung der Interferometerarme vorgenommen wurde, konnte der Laufzeitunterschied zwischen beiden bestimmt werden. Seine Kenntnis ist notwendig, um die Zeiteichung der Autokorrelation zu erhalten. Er wurde über die Interferenzen der Autokorrelation berechnet: Nach Gl. 3.14 ist der zeitliche Abstand zweier Maxima durch das Inverse der Zentralfrequenz ω_0 gegeben. Aufgrund der permanenten

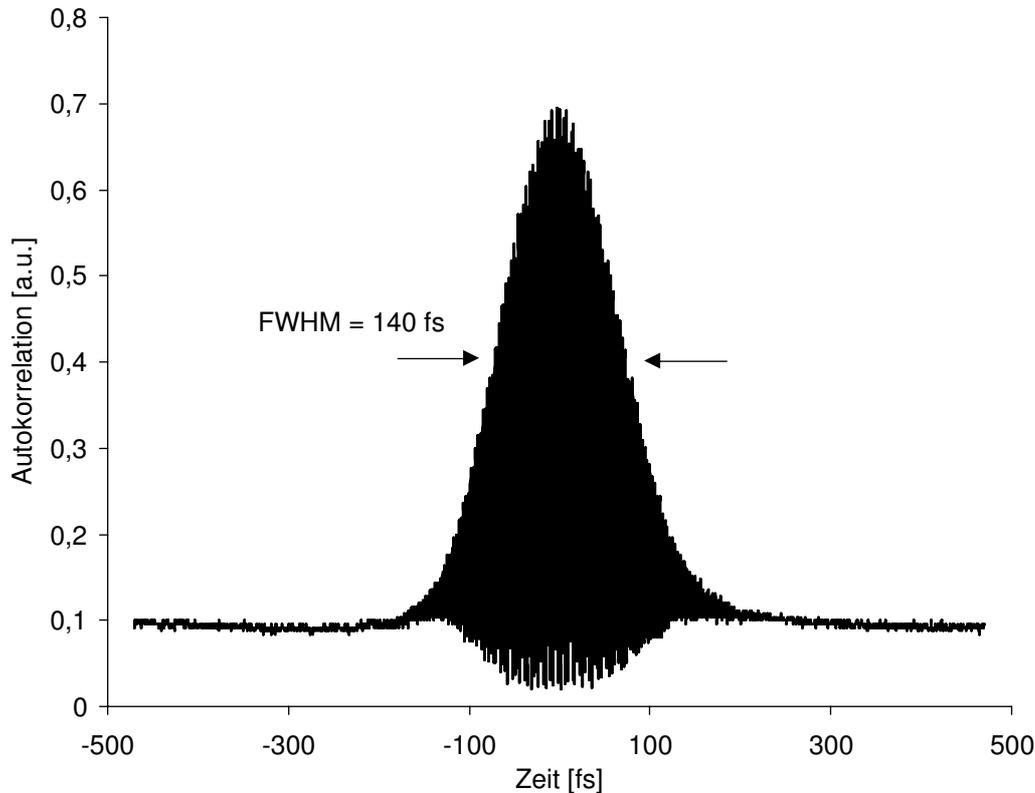


Abbildung 4.3: Interferometrische Autokorrelation des Femtosekunden-Oszillators.

Längenänderung des einen Interferometerarmes durch die Bewegung des Lautsprechers entsprach diese einem Zeitunterschied in der Oszilloskopanzeige. Zwar waren die Ränder der Autokorrelation durch die sinusoidale Bewegung des Lautsprechers verzerrt, an der Stelle der Interferenzen jedoch konnte eine lineare Längenänderung mit der Zeit festgestellt werden. Zur Eichung wurde der Zeitunterschied zwischen den zentralen 10 Maxima gemessen. Er betrug $58,0 \mu\text{s}$ (siehe Abb. 4.4). Damit folgt für die mittlere Differenz $\Delta_{max} = 5,80 \mu\text{s}$ zwischen zwei Maxima. Mit der gemessenen Halbwertsbreite (FWHM) der Autokorrelation von $306 \mu\text{s}$ und der Zentralwellenlänge $\lambda_0 = 798 \text{ nm}$ ergibt sich für τ_{ac} entsprechend:

$$\tau_{ac} = \frac{\text{FWHM} [\mu\text{s}]}{\Delta_{max} [\mu\text{s}]} \cdot \frac{\lambda_0 [\text{nm}]}{c [\text{ms}^{-1}]} \cdot 10^6 \text{ fs} \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow \tau_{ac} = \frac{306 \cdot 798 \cdot 10^6}{5,80 \cdot 3,00 \cdot 10^8} \text{ fs} = 140 \text{ fs}$$

Der Kontrast von 1 zu 7 in der gemessenen Autokorrelation kommt nahe an die

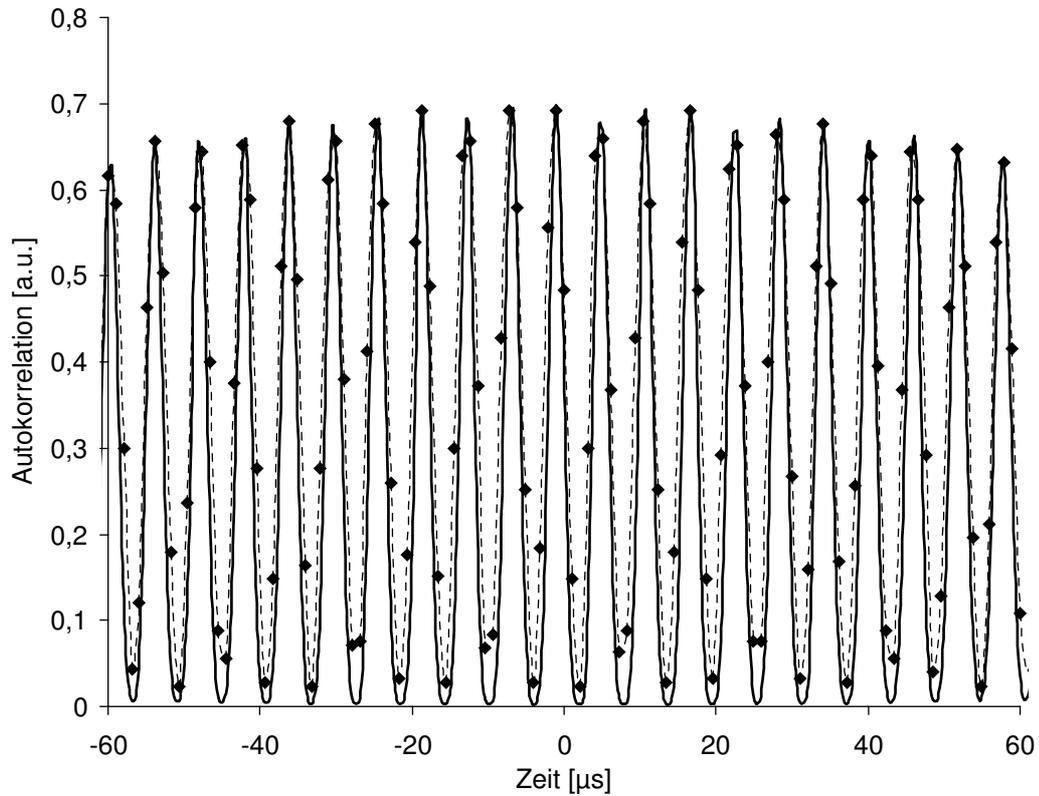


Abbildung 4.4: Zentraler Ausschnitt der Autokorrelation aus Abb. 4.3, der zur Zeichnung herangezogen wurde. Die dargestellten $120 \mu\text{s}$ entsprechen nach Gl. 4.4 einer Verzögerung von $\Delta\tau = 55 \text{ fs}$. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an die Daten gemäß Gl. 3.14.

theoretische Vorhersage von 1 zu 8 heran und bestätigt die gute Qualität der Messung. Mit der gemessenen Bandbreite der Laserpulse von $\Delta\lambda = 12 \text{ nm}$, kann man nun ihr Pulsdauer-Bandbreite-Produkt zahlenmäßig wie folgt berechnen:

$$\Delta f = 3,00 \cdot 10^5 \frac{\Delta\lambda[\text{nm}]}{\lambda_0^2[\text{nm}^2]} \text{ THz} \quad (4.5)$$

$$\tau_p = \frac{\tau_{ac}[\text{fs}]}{\sqrt{2}} \text{ fs} \quad (4.6)$$

$$\Rightarrow \Delta f [\text{THz}] \cdot \tau_p [\text{fs}] \cdot 10^{-3} \geq 0,441 \quad (4.7)$$

Setzt man die gemessenen Werte in diese Formeln ein, erhält man für den Wert des Produkts:

$$\Delta f = 3,00 \cdot 10^5 \frac{12}{(798)^2} \text{ THz} = 5,65 \text{ THz}$$

$$\tau_P = \frac{140}{\sqrt{2}} \text{ fs} = 99,0 \text{ fs}$$

$$\Rightarrow \Delta f \cdot \tau_P = 5,65 \cdot 99,0 \cdot 10^{-3} = 0,559 \quad (= 1,27 \cdot 0,441)$$

Die Laserpulse des Femtosekunden-Oszillators sind nur um den Faktor 1,27 größer als ihr FOURIER-Limit, also fast transformlimitiert.

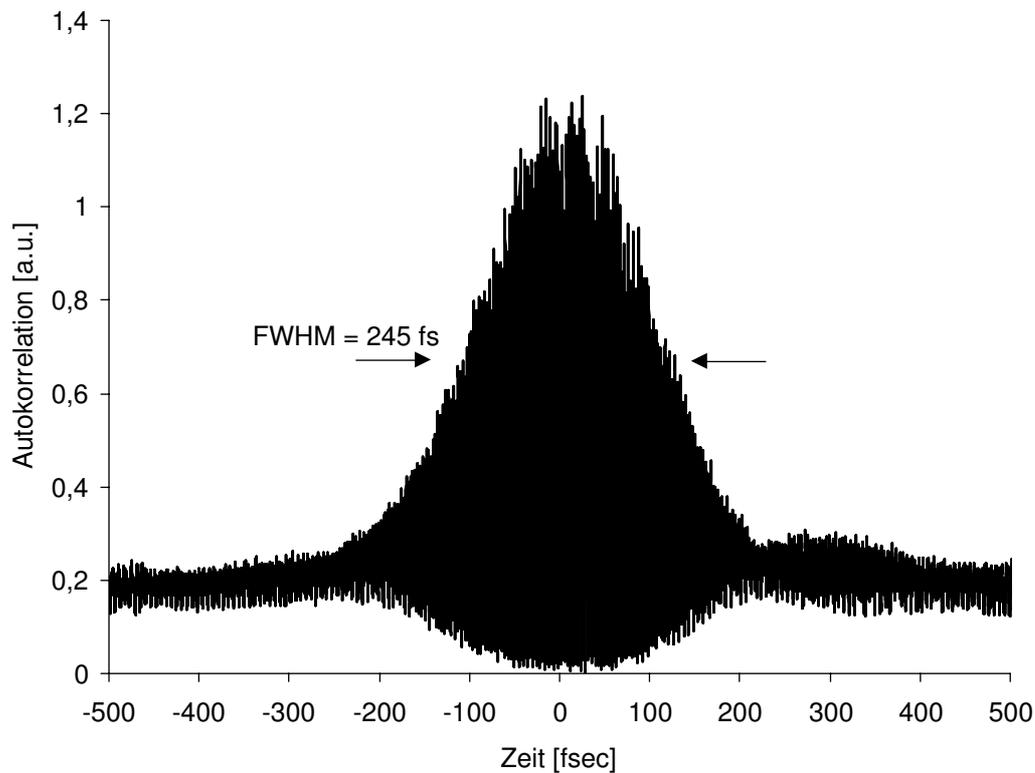


Abbildung 4.5: Die Autokorrelation des regenerativen Verstärkers.

Im Gegensatz dazu weichen die nachverstärkten Laserpulse des regenerativen Verstärkers stärker von ihrem FOURIER-Limit ab. Eine gemessene Autokorrelation ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die Abweichung zeigt der folgende Wert des Produkts, der mit denselben Formeln 4.5, 4.6 und 4.7 berechnet wurde:

$$\text{für:} \quad \Delta\lambda = 9 \text{ nm}, \quad \lambda_0 = 798 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \tau_{ac} = 245 \text{ fs}$$

$$\text{ergibt sich:} \quad \Delta f \cdot \tau_P = 4,24 \cdot 173 \cdot 10^{-3} = 0,734 \quad (= 1,66 \cdot 0,441)$$

Der schlechtere Wert für das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt hat seine Ursache in der Art der Streckung der Laserpulse, die für das *chirped pulse amplification*-Verfahren notwendig ist (siehe Unterkapitel 3.1.3). Sie wird mit dem *Q-switch* aus TeO_2 durch seine außergewöhnlich starke Dispersion eingeführt. Leider ist damit auch Dispersion höherer Ordnungen verbunden, die durch den Kompressor nicht vollständig kompensiert werden kann. In der Autokorrelation wird sie als zusätzliche Modulation in den Flanken sichtbar (siehe rechte Flanke in Abb. 4.5).

Für das hier beschriebene Experiment wurden die fast transformlimitierten Laserpulse des regenerativen Verstärkers und der zweiten Harmonischen des *signal*-Lasertrahls aus dem OPA in einem *Stretcher* zeitlich gestreckt. Als Beispiel soll hier eine Autokorrelation der zweiten Harmonischen gegeben werden, die eine volle Halbwertsbreite von 1050 fs aufweist (siehe Abb. 4.6). Die transformlimitierte Pulsdauer wurde dagegen zu $\tau_0 = 70$ fs gemessen. Sie wurde in diesem Fall um den Faktor $F = 10,6$ auf den Wert $\tau = 742$ fs verlängert.

Deutlich zu sehen ist der Frequenzanteil A_0 der Autokorrelation, der die mit Un-

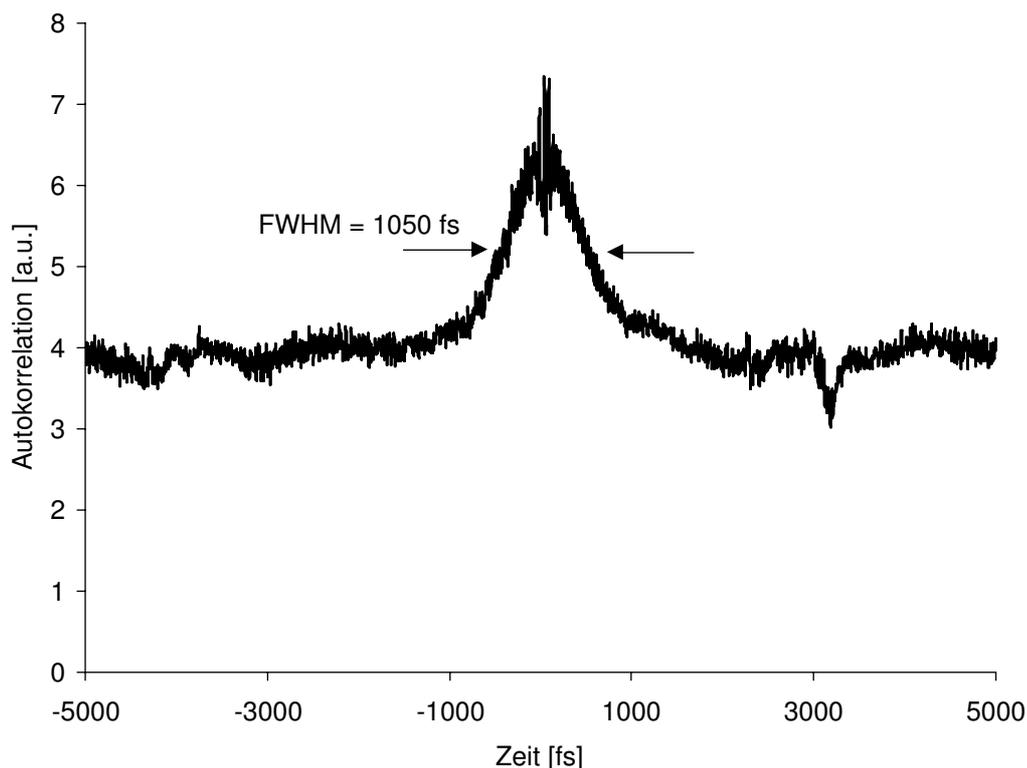


Abbildung 4.6: Die Autokorrelation der linear geschirpten *pump/probe*-Laserpulse.

tergrund behaftete Intensitätsautokorrelation verkörpert (siehe hierzu Gl. 3.14 und

Abb. 3.32). Er sorgt für das Erscheinen der unmodulierten Flanken. Es fällt außerdem der schwache Kontrast auf. Ein Zahlenwert läßt sich hier aber nicht angeben, da dazu noch ein unbekannter Untergrund abgezogen werden müßte. Die Reduktion des Signals kann direkt auf die zu Anfang dieses Kapitels erwähnte Effizienz des nichtlinearen Prozesses zurückgeführt werden. Sie sinkt im genannten Verhältnis mit zunehmender Laserpulsdauer.

Da im Experiment allerdings wesentlich längere Pulsdauern erreicht wurden, mußten diese wegen des zunehmend schwächeren Kontrasts ab einem Wert von $\tau \approx 5$ ps auf eine andere Art gemessen werden. Hierzu wurde eine CARS-Kreuzkorrelation aufgenommen, wie sie in Unterkapitel 3.4.7 beschrieben wurde. Die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation τ_{cr} beträgt aufgrund der Intensitätsabhängigkeiten von den beiden Anregungs-Laserpulsen:

$$\tau_{cr} = \sqrt{\frac{1}{2} \tau_{pp}^2 + \tau_{st}^2} \quad (4.8)$$

Das Symbol τ_{pp} steht hier für die Pulsdauer des *pump/probe*-Lasers, τ_{st} für die des STOKES-Lasers. Um die gegenseitige Beeinflussung der beteiligten Pulsdauern in der Kreuzkorrelation zu minimieren, wurden zur Bestimmung der jeweils einen die jeweils andere auf ihr FOURIER-Limit reduziert. Beträgt nämlich eine Pulsdauer nur einen Bruchteil der anderen, dann kann sie in der Berechnung sogar vernachlässigt werden. Zur Abschätzung des gemachten Fehlers sei ein Zahlenbeispiel gegeben: Für $\tau_{pp} = 0,65 \cdot \tau_{st}$ weicht τ_{cr} nur um 10% von τ_{st} ab und liegt im Bereich der Meßgenauigkeit. Die tatsächlichen Unterschiede in den Pulsdauern lagen bei mindestens einer Größenordnung.

Bis zu diesem Punkt der Diskussion wurde nur auf die Laserpulsdauer τ als wesentlichen Parameter für das Experiment eingegangen. Im nächsten Unterkapitel soll deshalb der zweite essentielle Parameter, nämlich der *Chirp* diskutiert werden.

4.1.2 Der *Chirp*-Parameter b

Die in Gl. 4.3 gegebene spektrale Auflösung $\Delta\tilde{\omega}$ gilt nur *momentan*, also für jeden einzelnen Zeitpunkt während der Zwei-Photonen-Anregung. Sie darf nicht auf die spektrale Auflösung der gesamten Anregung verallgemeinert werden. Hierzu ist es sinnvoll, sich ein Gedankenexperiment vorzustellen, bei dem die Chirp-Parameter b_1 und b_2 der beiden Anregungs-Laserpulse nicht identisch sind. Es ist in Abbildung 4.7 veranschaulicht.

Die Folge ist, daß die *momentanen* Frequenzen $\omega_i(t)$ der beiden Anregungs-Laserpulse nicht mit derselben Geschwindigkeit ansteigen bzw. abfallen. Dadurch

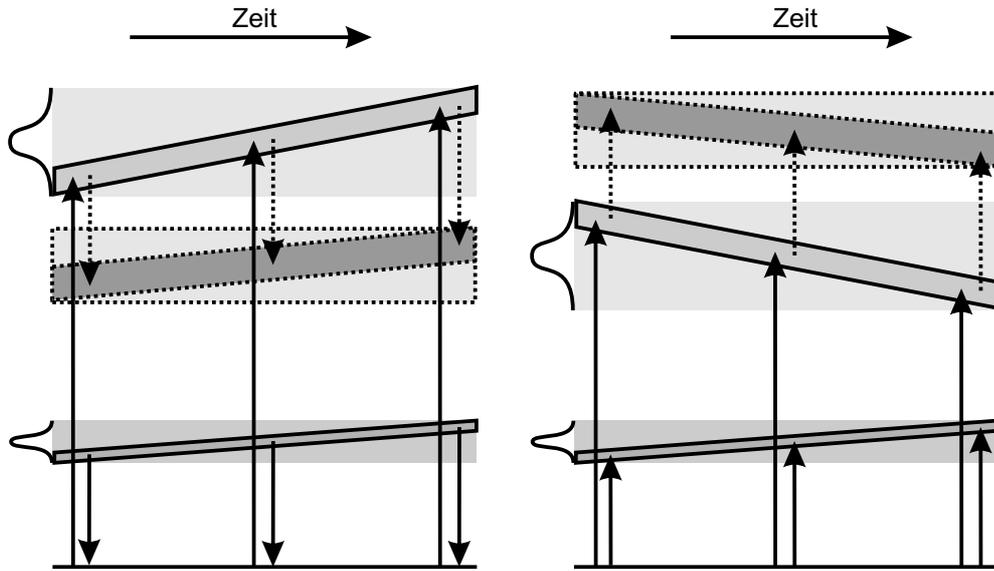


Abbildung 4.7: Zwei-Photonen-Anregung mit nicht identischen *Chirp*-Parametern b_1 und b_2 .

ist aber die Differenz bzw. die Summe der beiden nicht über die gesamte Anregungsdauer konstant. Wie aus der Abbildung 4.7 ersichtlich ist, führt das zu einem breiteren Anregungsprofil gegenüber dem Fall identischer *Chirp*-Parameter, der in Abb. 4.2 dargestellt ist. Deshalb ist es in der Realisierung des Experiments von zentraler Bedeutung, den *Chirp*-Parameter ebenfalls zu kontrollieren. Nur bei identischem *Chirp* gilt die *momentane* spektrale Auflösung auch für die gesamte Zwei-Photonen-Anregung.

Der *Chirp*-Parameter kann nach Gl. 2.97 durch den Streckungsfaktor F oder die Laserpulsdauern τ und τ_0 ausgedrückt werden:

$$b = 2 \ln 2 \frac{\sqrt{F^2 - 1}}{\tau_0^2 F^2} \approx \frac{2 \ln 2}{\tau \tau_0} \quad \text{für } F \gg 1 \quad (4.9)$$

Sollen beide *Chirp*-Parameter b_i übereinstimmen, dann muß für große Streckungsfaktoren F_i nach obiger Gl. 4.9 näherungsweise folgende Relation erfüllt sein:

$$\frac{\tau_{pp}}{\tau_{st}} = \frac{\tau_{0st}}{\tau_{0pp}} \quad (4.10)$$

Die verlängerten Pulsdauern τ_{pp} und τ_{st} der beiden Anregungs-Laserpulse stehen dann in einem umgekehrten Verhältnis zueinander als ihre ursprünglich transform-

limitierten Pulsdauern τ_{0pp} und τ_{0st} .

Im durchgeführten Experiment war eine spektrale Auflösung von $\Delta\tilde{\nu} = 3 \text{ cm}^{-1}$ angestrebt worden. Die entsprechende Pulsdauer kann nach Gl. 4.7 für Δf und mit der Relation $\Delta f = c \cdot \Delta\tilde{\nu}$ zahlenmäßig wie folgt berechnet werden:

$$\tau = \frac{0,147}{\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]} \cdot 10^{-5} \text{ fs} \quad (4.11)$$

Für $\Delta\tilde{\nu} = 3 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich somit eine Pulsdauer τ :

$$\tau = \frac{0,147}{3} \cdot 10^5 \text{ fs} = 4900 \text{ fs} = 4,90 \text{ ps}$$

Der schmalbandigere STOKES-Laserpuls wurde auf diese Pulsdauer $\tau_{st} = 4,9 \text{ ps}$ gestreckt. Für den *pump/probe*-Laserpuls berechnet man nach Gl. 4.10 eine Pulsdauer von:

$$\tau_{pp} = \frac{\tau_{0st}}{\tau_{0pp}} \cdot \tau_{st} = \frac{173 \text{ fs}}{70,0 \text{ fs}} \cdot 4,90 \text{ ps} = 12,1 \text{ ps}$$

Mit den verlängerten Pulsdauern $\tau_{st} = 4,9 \text{ ps}$ und $\tau_{pp} = 12,1 \text{ ps}$ war es gewährleistet, daß beide Anregungs-Laserpulse denselben *Chirp*-Parameter aufwiesen und damit die spektrale Auflösung im Experiment den bestmöglichen Wert erreichte. Nachdem die Pulsdauern mit dem Verfahren bestimmt worden waren, das im vorigen Unterkapitel 4.1.1 beschrieben wurde, wurde zur Kontrolle noch eine CARS-Kreuzkorrelation mit beiden verlängerten Pulsdauern gemessen. Sie ist in Abbildung 4.8 wiedergegeben. Die gemessene Halbwertsbreite von $\tau_{cr} = 10,5 \text{ ps}$ stimmt gut mit der Berechnung nach Gl. 4.8 überein:

$$\tau_{cr} = \sqrt{\frac{1}{2} \tau_{pp}^2 + \tau_{st}^2} = \sqrt{\frac{1}{2} (12,1)^2 + (4,90)^2} \text{ ps} = 9,86 \text{ ps}$$

In derselben Abbildung wird noch zum Vergleich eine CARS-Kreuzkorrelation gezeigt, die mit den nahezu transformlimitierten Laserpulsen gemessen wurde. Auch ihre Halbwertsbreite von $\tau_{cr} = 178 \text{ fs}$ stimmt mit dem berechneten Wert gut überein:

$$\tau_{cr} = \sqrt{\frac{1}{2} \tau_{0pp}^2 + \tau_{0st}^2} = \sqrt{\frac{1}{2} (70,0)^2 + (173)^2} \text{ fs} = 180 \text{ fs}$$

Bei dieser Kreuzkorrelation fällt der längere Abfall zu negativen Zeiten im Vergleich zu positiven Zeiten auf. Er ist durch die nicht kompensierte Dispersion höherer Ordnung des STOKES-Laserpulses bedingt.

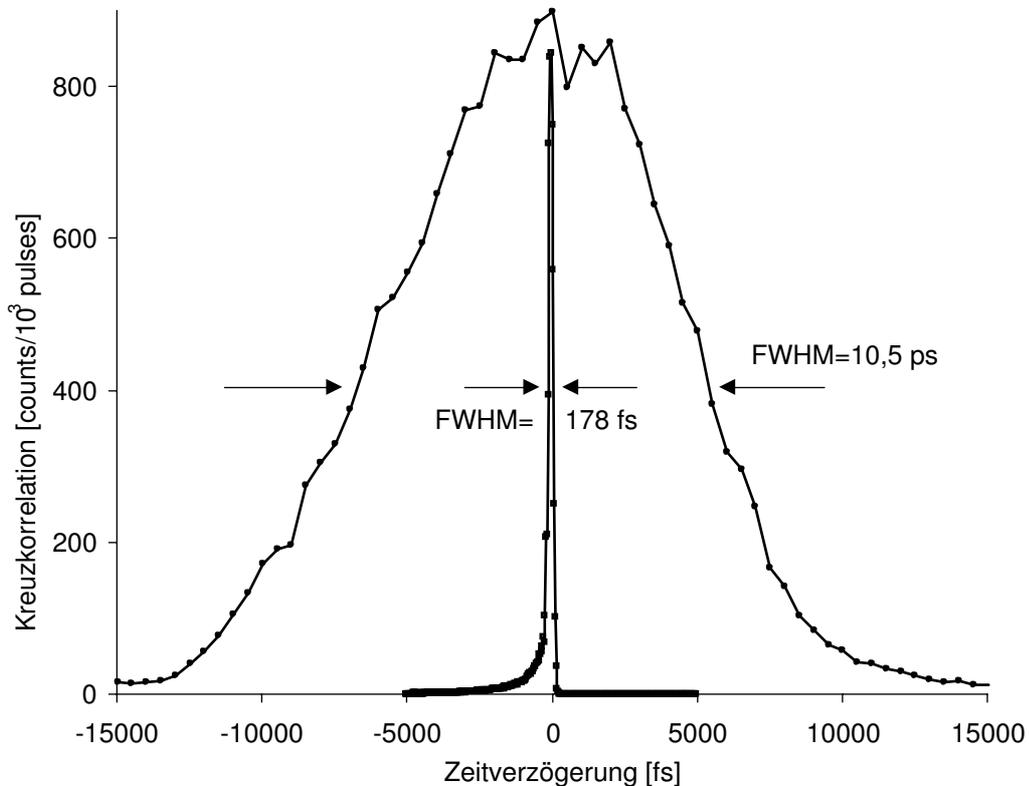


Abbildung 4.8: Vergleich zweier CARS-Kreuzkorrelationen. Die kürzere wurde mit den transformlimitierten Laserpulsen gemessen, die längere mit den Pulsdauern $\tau_{st} = 4,9$ ps und $\tau_{pp} = 12,1$ ps.

4.1.3 Das CARS-Spektrogramm

Das CARS-Spektrogramm ist eine frequenz aufgelöste Kreuzkorrelation der beiden Anregungs-Laserpulse. Man darf es trotz der Ähnlichkeit nicht mit dem Spektrogramm eines Laserpulses verwechseln, das in Unterkapitel 2.3.3 verwendet wurde. Das CARS-Signal wird erzeugt, indem ein zweites Photon aus dem *pump/probe*-Laserpuls an dem spektroskopierten Zustand gestreut wird. Durch die inelastische Streuung wird seine Energie um die eines Schwingungsquants erhöht. Das deshalb blauverschobene CARS-Signal wird dann spektral aufgelöst detektiert. Auf der einen Achse des Spektrogramms wird nun die Wellenlänge des CARS-Signals aufgetragen, auf der anderen Achse die Zeitverzögerung zwischen den beiden Anregungs-Laserpulsen. In Abbildung 4.9 wird beispielhaft ein solches Spektrogramm dargestellt, das im Deckglas, also nichtresonant, erzeugt wurde.

Das wesentliche Resultat dieser Messung ist die lineare Abhängigkeit der Zentral-

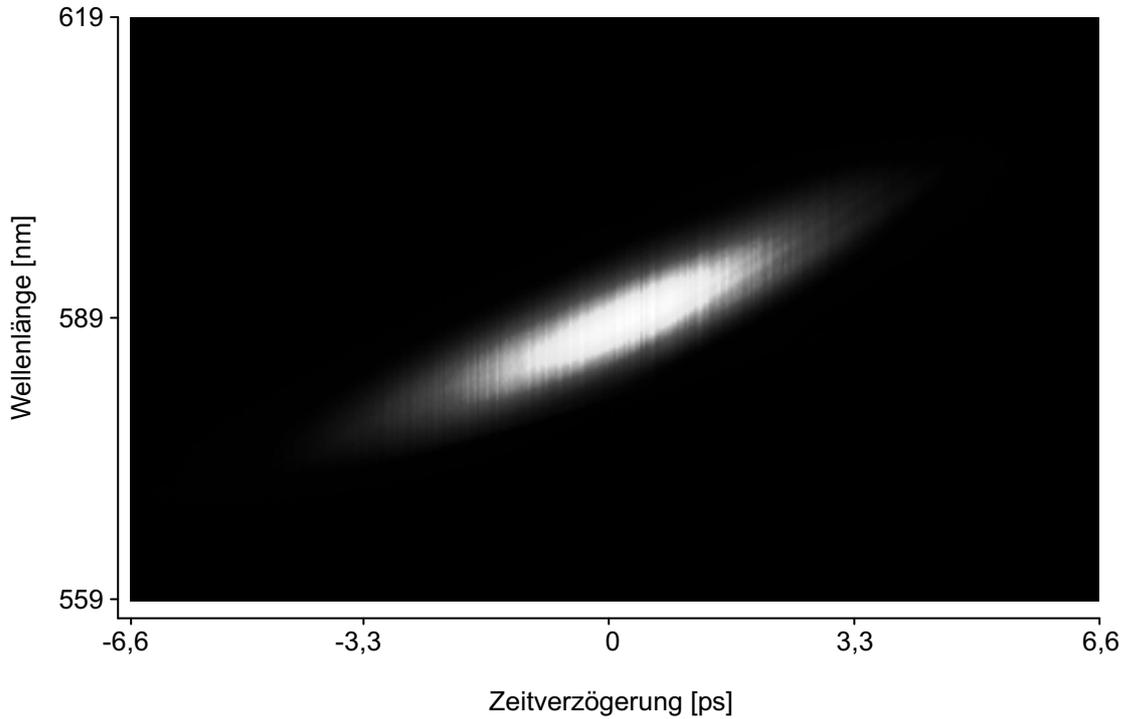


Abbildung 4.9: Nichtresonantes CARS-Spektrogramm, das durch Fokussierung in ein Deckglas erzeugt wurde.

wellenlänge des CARS-Signals von der Zeitverzögerung τ . Obwohl die Wellenlänge reziprok zur Frequenz ist, kann man die Linearität der ersten Größe auf die zweite näherungsweise übertragen, da es sich nur um eine kleine Änderung $\Delta\lambda(\Delta\tau)$ handelt und deswegen der lineare Zusammenhang gilt, der schon in Gl. 4.5 zur Bandbreitenberechnung der Laserpulse benutzt wurde:

$$\Delta f = -\frac{c}{\lambda_0^2} \cdot \Delta\lambda \quad \text{für} \quad \Delta\lambda \ll \lambda_0$$

Die Erklärung für den linearen Anstieg wird durch folgende Berechnung des spektral aufgelösten CARS-Signals $I_{CARS}(\omega, \tau)$ gegeben. Ausgangspunkt ist die *momentane* Intensitätsverteilung, die anschließend über die Zeit t integriert wird. Sie besteht aus der zeitlichen Komponente $I_{CARS}(t)$ multipliziert mit einer spektralen Komponente $I_{CARS}(\omega)$. Die Komponente $I_{CARS}(t)$ ist das Produkt aus den um die Zeit τ verschobenen Anregungs-Laserpulsen:

$$I_{CARS}(t) = I_{pp}^2 I_{st} \exp \left[-\frac{(t + \frac{\tau}{2})^2}{\frac{1}{2}\tau_{pp}^2} \right] \exp \left[-\frac{(t - \frac{\tau}{2})^2}{\tau_{st}^2} \right]$$

$$\begin{aligned}
&= I_{pp}^2 I_{st} \exp \left[-\frac{\tau^2}{\frac{1}{2}\tau_{pp}^2 + \tau_{st}^2} \right] \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}\tau_{pp}^2 + \tau_{st}^2}{\frac{1}{2}\tau_{pp}^2 \cdot \tau_{st}^2} \left(t - \frac{\tau}{2} \cdot \frac{\tau_{st}^2 - \frac{1}{2}\tau_{pp}^2}{\tau_{st}^2 + \frac{1}{2}\tau_{pp}^2} \right)^2 \right] \\
&=: A \cdot \exp \left[-\left(\frac{t - \tilde{t}_0}{e} \right)^2 \right] \tag{4.12}
\end{aligned}$$

In der zweiten Zeile wurde für die Umformung Gl. 3.7 benutzt. In der dritten Zeile wurden die Amplitudenfaktoren in dem Symbol A zusammengefaßt. Die Definition der Symbole \tilde{t}_0 und e ergibt sich aus einem Vergleich mit der zweiten Zeile.

Für die zweite Komponente $I_{CARS}(\omega)$ soll zuerst die *momentane* CARS-Frequenz ω_{cars} berechnet werden. Mit den *momentanen* Frequenzen der beiden Laserpulse $\omega_i(t) = \omega_{0i} + 2bt$ folgt:

$$\begin{aligned}
\omega_{cars}(t) &= 2\omega_{pp} \left(t + \frac{\tau}{2} \right) - \omega_{st} \left(t - \frac{\tau}{2} \right) = 2\omega_{0pp} - \omega_{0st} + 2bt + 3b\tau \\
&= \omega_{0cars} + 2bt + 3b\tau
\end{aligned}$$

Dies ergibt für die spektrale Intensitätsverteilung:

$$I_{CARS}(\omega) = \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_{cars}(t))^2}{\Delta\tilde{\omega}^2 + \Delta\omega_{pp}^2} \right]$$

Dabei wurde für die Bandbreite berücksichtigt, daß das CARS-Signal eine Faltung ist aus dem Anregungsprofil $I(\omega)$ mit der Breite $\Delta\tilde{\omega}$ und dem *pump/probe*-Laserpuls mit der Breite $\Delta\omega_{pp}$. Der Zähler kann noch geeignet umgeformt werden:

$$(\omega - \omega_{CARS})^2 = 4b^2 \left(t - \frac{\omega - \omega_{0cars}}{2b} - \frac{3}{2}\tau \right)^2$$

Damit kann $I_{CARS}(\omega)$ auch geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}
I_{CARS}(\omega) &= \exp \left[-\frac{4b^2}{\Delta\tilde{\omega}^2 + \Delta\omega_{pp}^2} \left(t - \frac{\omega - \omega_{0cars}}{2b} - \frac{3}{2}\tau \right)^2 \right] \\
&=: \exp \left[-\left(\frac{t - t_0^*}{d} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

Jetzt kann man die Intensitätsverteilung des CARS-Spektrogramms angeben:

$$I_{CARS}(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{CARS}(t) \cdot I_{CARS}(\omega) dt$$

$$\begin{aligned}
&= A \int_{-\infty}^{+\infty} \cdot \exp \left[- \left(\frac{t - \tilde{t}_0}{e} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{t - t_0^*}{d} \right)^2 \right] dt \\
&= A \cdot \exp \left[- \frac{(t_0^* - \tilde{t}_0)^2}{d^2 + e^2} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) dt \\
&= \tilde{A} \cdot \exp \left[- \frac{\left(\omega - \omega_{0cars} - \tilde{b} \tau \right)^2}{\Delta \tilde{\omega}^2 + \Delta \omega_{pp}^2 + 2b^2 \frac{\tau_{pp}^2 \cdot \tau_{st}^2}{\tau_{st}^2 + \frac{1}{2} \tau_{pp}^2}} \right] \quad (4.13)
\end{aligned}$$

Die gesuchte lineare Proportionalitätskonstante \tilde{b} lautet:

$$\tilde{b} = b \left(3 + \frac{\tau_{st}^2 - \frac{1}{2} \tau_{pp}^2}{\tau_{st}^2 + \frac{1}{2} \tau_{pp}^2} \right) \quad (4.14)$$

Man erkennt außerdem an Gl. 4.13, daß die Halbwertsbreite des CARS-Signals größer ist als die spektrale Auflösung $\Delta \tilde{\omega}$.

4.1.4 Die CARS-Kreuzkorrelation

Die CARS-Kreuzkorrelation entspricht der Aufnahme eines Spektrums. Durch die Zeitverzögerung τ zwischen den beiden Anregungs-Laserpulsen ändert sich deren zentrale Differenzfrequenz nach folgender Gleichung:

$$\omega_{diff} = \omega_{0pp} - \omega_{0st} + 2b \tau \quad (4.15)$$

Damit können verschiedene molekulare Schwingungszustände je nach Zeitverzögerung abgefragt werden. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 4.10 veranschaulicht. Die Intensitäts-Einhüllende des Spektrums ist aufgrund der Kreuzkorrelation eine zeitliche Faltung der beiden Laserpulse und lautet:

$$I_{CARS}(\tau) \propto |\chi^{(3)}|^2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} I_{pp}^2(t) \cdot I_{st}(t + \tau) dt \propto I_{0pp}^2 I_{0st} \exp \left[- \frac{\tau^2}{\tau_{st}^2 + \frac{1}{2} \tau_{pp}^2} \right] \quad (4.16)$$

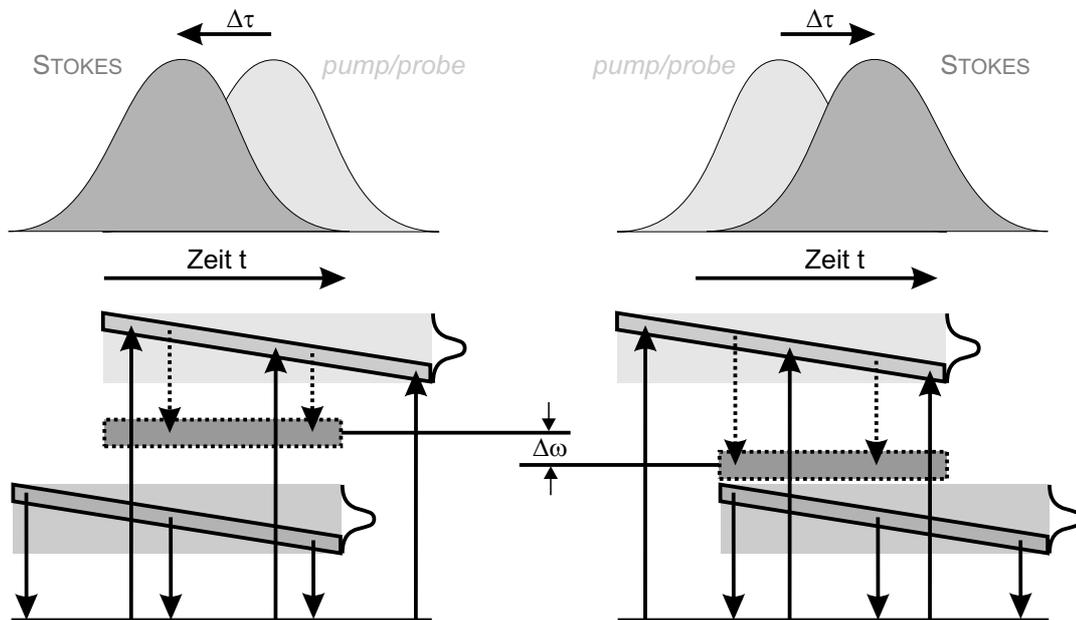


Abbildung 4.10: Mit der Zeitverzögerung τ verschiebt sich die abgefragte Schwingungsfrequenz ω_{vib} . Eine Kreuzkorrelation kann deshalb als Aufnahme eines Spektrums interpretiert werden.

Stimmt die Differenzfrequenz mit einer molekularen Schwingungsfrequenz überein, wird das CARS-Signal resonant verstärkt, wie es in Unterkapitel 2.2.2 dargelegt wurde. Dies wurde im Experiment exemplarisch am Nitroprussid-Molekül gezeigt und ist in Abb. 4.11 dargestellt. Deutlich sind die beiden Schwingungsbanden bei 2173 cm^{-1} und bei 2159 cm^{-1} zu erkennen. Die dritte Bande bei 2142 cm^{-1} ist allerdings nur als Schulter zu sehen. Das kann mehrere Gründe haben: Erstens unterscheidet sich ein CARS-Spektrum von einem RAMAN-Spektrum durch seine kohärente Natur. Deshalb können Interferenzen zwischen benachbarten Banden auftreten und so die Signal-Amplitude modulieren. Eine detaillierte Diskussion über diesen Effekt wurde bereits in Unterkapitel 2.2.2 gegeben. Zweitens befindet sich die Bande bei einer so großen Zeitverzögerung, daß der zeitliche Überlapp der Laserpulse verschwindend gering war und deshalb die Anregungs-Intensität nicht ausreichend gewesen sein könnte. Die Banden wurden mit Absicht nicht in das Zentrum der Kreuzkorrelation durch die passende Wahl der Laserwellenlängen gelegt. Der Grund wird allerdings erst im nächsten Unterkapitel verständlich und auch dort angeführt.

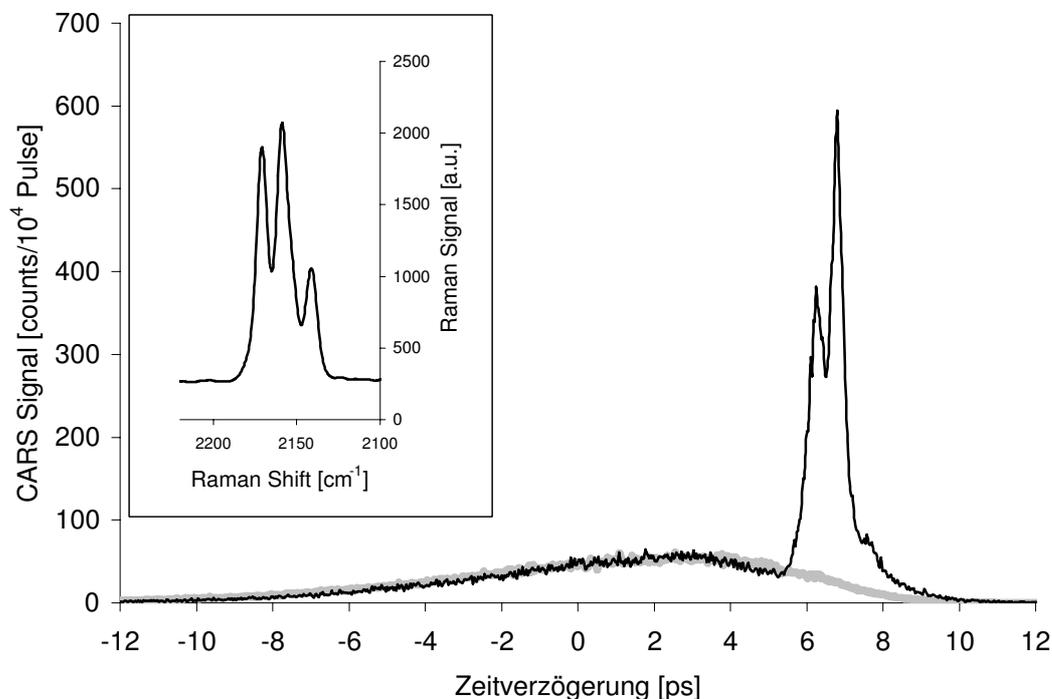


Abbildung 4.11: CARS-Kreuzkorrelationen, aufgenommen in einem Nitroprussid-Preßling an der Stelle des KBr (grau) und der Nitroprussid-Kristallite (schwarz). Die Stellen sind in der Abb. 4.13 mit offenen Quadraten markiert. Inset: Ausschnitt aus einem Ramanspektrum von Nitroprussid mit den entsprechenden Banden.

4.1.5 Mikroskopische Aufnahme eines CARS-Bildes

Zur Demonstration der erzielten spektralen Auflösung wurden Bilder einer Anhäufung von Nitroprussid-Mikrokristalliten in einem Preßling aufgenommen. Der chemische Kontrast in der CARS-Mikroskopie beruht auf der spektralen Selektivität des CARS-Prozesses und ist durch die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität gegeben. Ihr Resonanzverhalten spiegelt das Schwingungsspektrum eines Moleküls wider. Wie im vorigen Kapitel gezeigt werden konnte, wurde das CARS-Signal in der Kreuzkorrelation resonant verstärkt, wenn durch die passende Zeitverzögerung die Differenzfrequenz der Laserpulse mit einem molekularen Schwingungsübergang übereinstimmte. Für die Aufnahme der CARS-Bilder wurden zwei verschiedene Zeitverzögerungen gewählt:

Einmal wurde die Zeitverzögerung auf $\tau = 7$ ps eingestellt, bei der die Differenz-

frequenz mit der Schwingbande bei 2159 cm^{-1} übereinstimmte (siehe Abb. 4.11). Das andere Mal wurde der maximale zeitliche Überlapp der Laserpulse bei $\tau = 2\text{ ps}$ gewählt. Damit konnte ausgeschlossen werden, daß der schwache Kontrast nicht auf einen geringen zeitlichen Überlapp der Laserpulse zurückzuführen ist. Deshalb wurden die Wellenlängen der Laserpulse mit Absicht so eingestellt, daß sich keine Resonanz bei dieser Zeitverzögerung befand. Die Aufnahmen werden in der Abbildung 4.13 wiedergegeben. Entlang der Pfeile wurden Profile erstellt, die den starken chemischen Kontrast aufgrund der resonanten Verstärkung durch die Cyanid-Bande hervorheben (siehe Abb. 4.12).

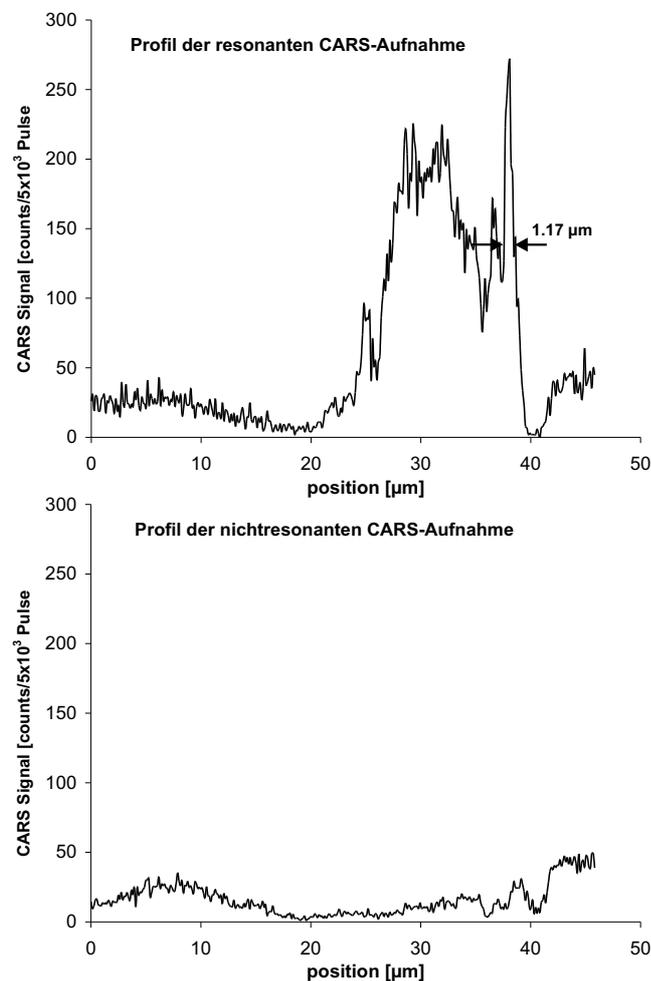


Abbildung 4.12: Oben wird ein Profil gezeigt, das an der gleichen Stelle der Anhäufung von Nitroprussid-Mikrokristalliten erstellt worden ist wie das unten dargestellte. Der Unterschied besteht in der resonanten Verstärkung durch die Cyanid-Bande, die im oberen Fall für den ausgeprägten chemischen Kontrast verantwortlich ist.

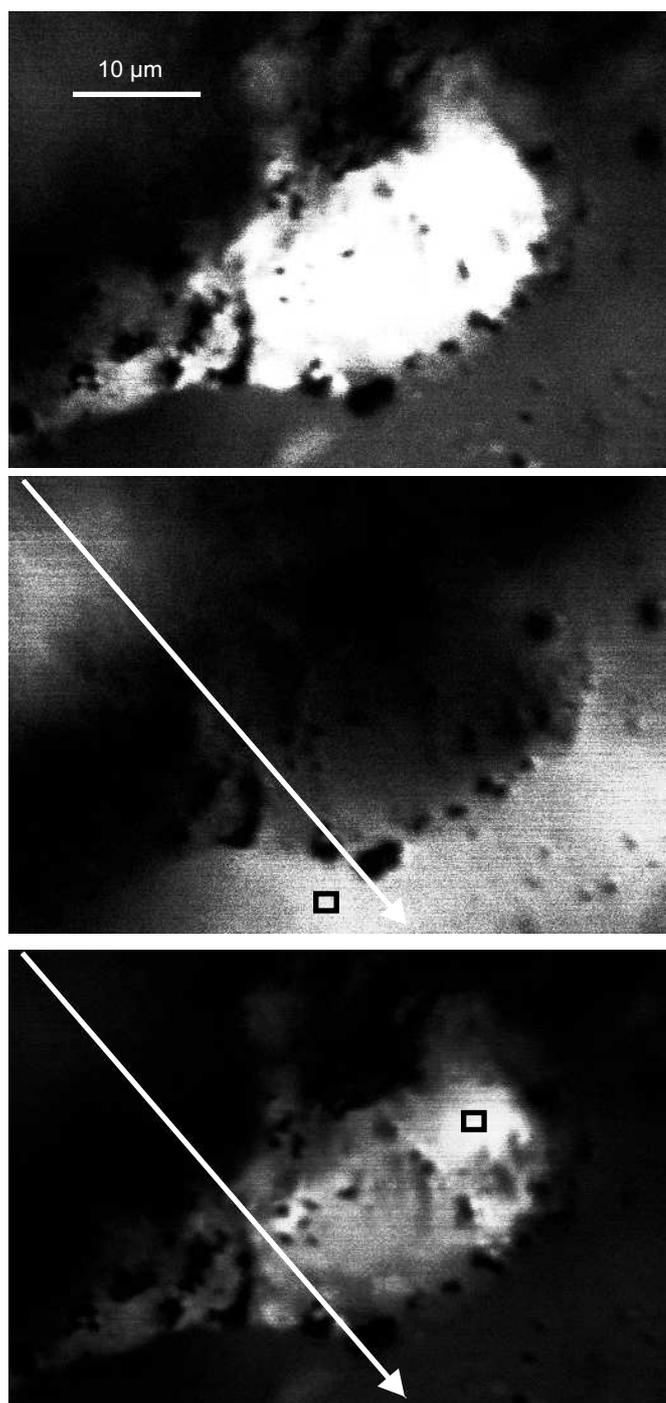


Abbildung 4.13: Drei CARS-Aufnahmen derselben Anhäufung von Nitroprussid-Mikrokrystalliten. Oben: Resonante Verstärkung des CARS-Signals durch die Cyanid-Bande bei 2159 cm^{-1} . Mitte: Nichtresonante CARS-Aufnahme mit dem besten zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse. Unten: Kontrastreichere Version des obersten Bildes aufgrund einer anderen Intensitätsskalierung der Darstellung. Die offenen Quadrate markieren die Stellen für die Kreuzkorrelationen, die Pfeile diejenigen der Profile.

4.2 CARS-Korrelations-Spektroskopie

Die Korrelations-Spektroskopie befaßt sich mit dem Diffusionsverhalten von Partikeln in Lösungen. Sie hat bereits eine breite Anwendung in der dynamischen Lichtstreuung [44] und in der Fluoreszenz-Mikroskopie [26] gefunden. In der vorliegenden Arbeit wurde sie erstmalig auf die CARS-Mikroskopie erweitert [13]. Die Unterschiede in den drei genannten Techniken beruhen auf dem Kontrastmechanismus, mit dem die Konzentrationsfluktuationen im beobachteten Volumen detektiert werden. In der Lichtstreuung verwendet man dazu die MIE-Streuung der Partikel. In der Fluoreszenz-Mikroskopie benutzt man fluoreszierende Marker an den Partikeln, wenn man sich nicht sogar auf die Untersuchung der Farbstoffe selbst beschränkt. In der CARS-Mikroskopie dient das durch die Partikel resonant verstärkte Anti-STOKES-Signal dazu, ihren Weg durch das Fokalvolumen zu verfolgen.

Der herausstechende Vorteil der Lichtstreuung beruht auf der simplen experimentellen Realisierung. Man benötigt lediglich einen Laser, dessen Strahl auf eine Küvette fokussiert wird, und einen empfindlichen Photodetektor. Deshalb wird diese Methode standardmäßig für die Bestimmung von Partikelgrößen eingesetzt. Allerdings ist es schwierig verschiedene Partikelklassen in einer Probe zu unterscheiden, weil der Streuquerschnitt nicht ausreichend spezifisch ist. Dies führt direkt zum Vorteil der Fluoreszenz-Methode. Die Farbstoffe können spezifisch an bestimmte Partikelklassen gebunden werden und erlauben dadurch eine Unterscheidung. Ein weiterer Vorteil ist die Nachweisempfindlichkeit, die es erlaubt sogar einzelne Farbstoffmoleküle zu untersuchen. Deren Photophysik beeinflusst zusätzlich die Signalfuktuationen und kann deshalb mit dieser Methode studiert werden. Die CARS-Mikroskopie reicht zwar nicht an die Sensitivität der Fluoreszenz heran, hat aber den entscheidenden Vorteil, daß die Partikel wie mit der Lichtstreuung ohne Markierung beobachtet werden können. Das Schwingungsspektrum der Partikel erlaubt dennoch die chemische Selektivität durch diese Mikroskopie-Methode.

Ziel des hier vorgestellten Experiments war eine Machbarkeitsstudie, die gezeigt hat, daß sich die CARS-Mikroskopie für die Korrelations-Spektroskopie eignet. Deswegen lag das Hauptinteresse an der richtigen Bestimmung der wesentlichen Parameter eines Korrelations-Experiments: die Größe der untersuchten Partikel und die Viskosität der Lösung. Beide Parameter nehmen Einfluß auf den gemessenen Diffusionskoeffizienten D , wie es in der EINSTEIN-STOKES-Relation festgehalten ist:

$$D = \frac{kT}{3\pi d\eta} \quad (4.17)$$

Da die der Diffusion zugrundeliegende BROWNSche Molekularbewegung durch die Stöße mit den Lösungsmittel-Molekülen hervorgerufen wird, ist der Term für die

thermische Energie kT im Zähler verständlich. Die Diffusion wird andererseits durch Reibung gehemmt. Das schlägt sich im Nenner in Form der Viskosität η der Lösung und dem Durchmesser d der Partikel nieder. Gleichung 4.17 gilt für sphärische Partikel, wie sie im Experiment verwendet wurden.

Die Autokorrelationsfunktion lautet für das CARS-Signal nach Gl. 2.130:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\left(2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{St}^2}\right)}{\langle c \rangle \pi R_{pp}^2} \left(1 + 4D\tau \frac{\left(2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{St}^2}\right)}{R_{pp}^2}\right)^{-1}$$

Sie wird durch Einführung einer effektiven Taille R_{eff} des Beobachtungsvolumens übersichtlicher:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\langle c \rangle \pi R_{eff}^2} \left(1 + \frac{4D\tau}{R_{eff}^2}\right)^{-1} \quad \text{mit} \quad R_{eff}^2 := \frac{R_{pp}^2}{2 + \frac{R_{pp}^2}{R_{St}^2}} \quad (4.18)$$

Drei Parameter gehen in diese Gleichung ein: die Diffusionskonstante D , die effektive Taille R_{eff} und die mittlere Konzentration $\langle c \rangle$. Zur Bestimmung von D ist es also nötig, das Beobachtungsvolumen und damit R_{eff} zu spezifizieren.

4.2.1 Größenbestimmung der Partikel

Zur Demonstration der Größenbestimmung wurde eine Serie von Messungen mit Partikeldurchmessern von $d = 110$ nm, 202 nm, 281 nm und 528 nm durchgeführt. Die gemessenen Autokorrelationen sind in Abb. 4.14 dargestellt. Zum besseren Vergleich der Diffusionszeiten τ_d wurde der Kontrast der Autokorrelationen auf eins normiert, so daß die Amplitude $g^{(2)}(0)$ mit dem konstanten Offset für alle Kurven zwei ergibt. Mit einem LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus wurden die Daten mit der folgenden Abwandlung der Gl. 4.18 angefitet:

$$g_{fit}(\tau) = 1 + A \left(1 + \frac{\tau}{\tau_d}\right)^{-1} \quad (4.19)$$

Die Amplitude A war für die weitere Analyse nebensächlich, während aus der Diffusionszeit τ_d der Diffusionskoeffizient D bestimmt wurde. Die gefitteten Diffusionszeiten sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Auffallend ist die kleine Abweichung des Fits an die Daten, die in den Residuen (siehe Abb. 4.14) sichtbar wird. Eine verbesserte Anpassung an die Daten konnte erzielt

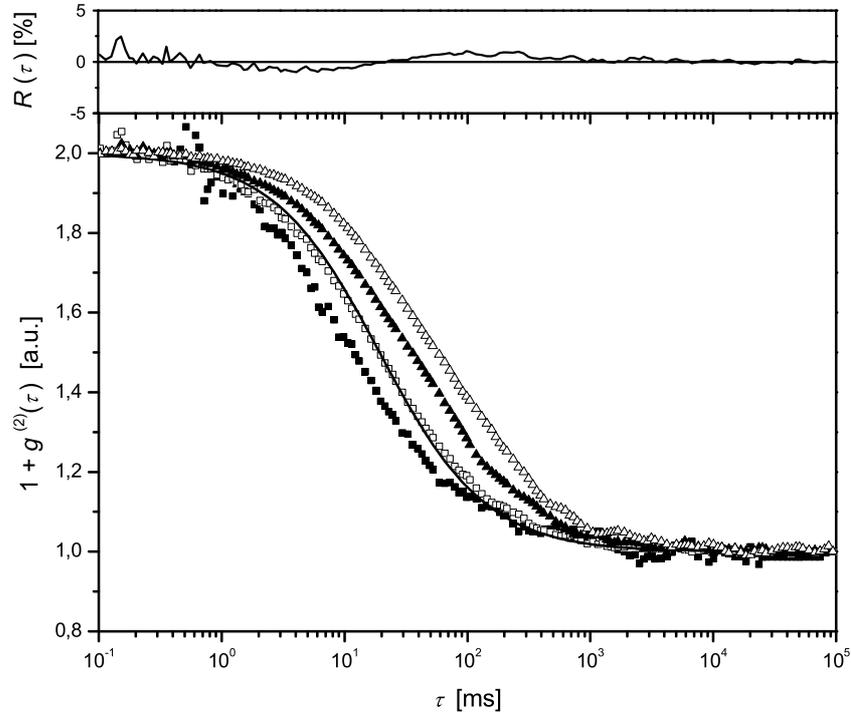


Abbildung 4.14: Autokorrelationen von Kugeln aus Polystyrol (\varnothing 110 nm ■, 202 nm □, 528 nm Δ) und PMMA (\varnothing 281 nm ▲). Zum besseren Vergleich der Diffusionszeiten τ_d wurde der Kontrast auf eins normiert. Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach Gl. 4.19, dessen Residuen oberhalb der Autokorrelationen dargestellt sind.

Durchmesser [nm]	τ_d [ms]	Einstein-Stokes	Abweichung [%]
110	$11,5 \pm 1,10$	11,5	-
202	$19,3 \pm 0,70$	21,1	9,6
281	$35,7 \pm 1,36$	29,4	17
528	$56,1 \pm 4,71$	55,2	1,5

Tabelle 4.1: Tabellarische Übersicht der ermittelten Diffusionszeiten für die verschiedenen Partikelgrößen im Vergleich mit den berechneten Werten mittels der EINSTEIN-STOKES-Relation.

werden, indem eine anomale Diffusion der Partikel zugrunde gelegt wurde. Die entsprechende Fitfunktion lautet:

$$g'_{fit}(\tau) = 1 + A \left(1 + \frac{\tau^\alpha}{\tau'_d} \right)^{-1} \quad (4.20)$$

Der Exponent wurde für alle Daten übereinstimmend zu dem Wert $\alpha = 0,88$ bestimmt. Ein Vergleich mit dem Fit für normale Diffusion zeigt Abb. 4.15.

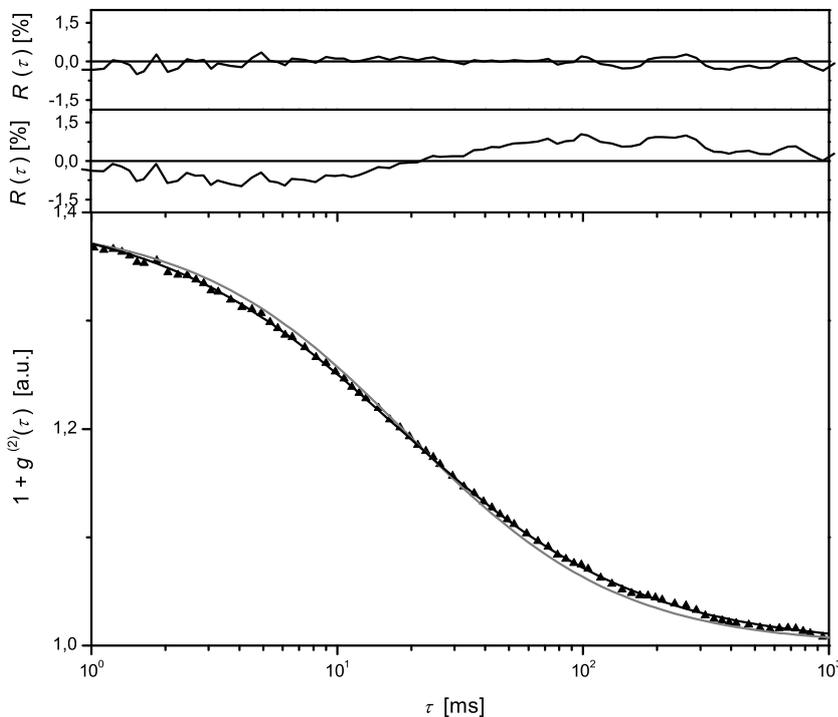


Abbildung 4.15: Vergleich der Anpassung zweier unterschiedlicher Fitfunktionen an die Daten. Die graue Linie entspricht dem *normalen* Diffusionsmodell, die schwarze hingegen dem der *anomalen* Diffusion. Darüber sind jeweils die Residuen dargestellt, welche die bessere Anpassung durch das anomale Diffusions-Modell zeigen.

Ein möglicher Grund für das *anomale* Diffusionsverhalten kann die COULOMB-Abstoßung der geladenen Partikel sein, die sich dadurch in ihrer Bewegung gegenseitig behindern. Die Vernachlässigung der kohärenten Natur des CARS-Prozesses in der Analyse kann nicht als mögliche Ursache für die Abweichung herangezogen werden. Dies würde sich nur in einem exponentiellen Abfall bei kurzen Zeiten äußern, der

in den Messungen aber nicht beobachtet wurde. Ebenso konnte ein Teilchengrößeneffekt (engl. *particle size effect*) ausgeschlossen werden [45]. Auch die Berücksichtigung des in z-Richtung begrenzten Anregungsvolumens führte zu keiner besseren Anpassung des Fits. Weil die Analyse der Daten durch das Modell der anomalen Diffusion mehr Parameter erfordert, wurde das einfachere Modell der normalen Diffusion bevorzugt. Der in der Bestimmung der Diffusionszeit auftretende Fehler ist kleiner als die Meßgenauigkeit.

Aus der gefitteten Diffusionszeit τ_d und dem experimentellen Parameter R_{eff} kann der Diffusionskoeffizient D berechnet werden. Für sie gilt gemäß den beiden Gl. 4.18 und 4.19 die folgende Beziehung:

$$\tau_d = \frac{R_{eff}^2}{4D} = \frac{3\pi R_{eff}^2 \eta}{4kT} \cdot d \quad (4.21)$$

Für die rechte Seite der Gleichung wurde D durch die EINSTEIN-STOKES-Beziehung 4.17 ersetzt. Es ergibt sich damit ein linearer Zusammenhang zwischen der Diffusionszeit und dem Durchmesser der Partikel. Im Diagramm 4.16 sind deshalb die Zeiten τ_d gegen d aufgetragen.

Die durchgezogene Linie im Diagramm stellt keinen Fit an die Daten dar, sondern wurde nach Gl. 4.21 berechnet. In deren Proportionalitätskonstante gehen folgende Parameter ein:

$$\begin{aligned} \eta &= 1,002 \cdot 10^{-3} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1} \\ T &= 293 \text{ }^\circ\text{C} \\ R_{eff} &= 421 \text{ nm} \end{aligned}$$

Die effektive Taille R_{eff} wurde anhand der Diffusionszeit $\tau_d = 11,5$ ms der Partikel mit dem kleinsten Durchmesser $d = 110$ nm nach obiger Gl. 4.21 kalibriert. In Tabelle 4.1 werden die mit diesen Parametern berechneten Diffusionszeiten mit den gemessenen verglichen und die prozentuale Abweichung angegeben. Bis auf die Kugeln mit $d = 281$ nm stimmt das Experiment gut mit der Theorie überein. Ein möglicher Grund für die einzelne Abweichung kann das andere Material dieser Kugeln sein. Sie bestehen im Gegensatz zu den anderen Kugeln nicht aus Polystyrol sondern aus PMMA. Falls diese Kugeln dadurch eine andere Ladung haben, wirkt sich dies auf den hydrodynamischen Radius und damit auf den Diffusionskoeffizienten aus. Dies müßte in der verwendeten EINSTEIN-STOKES-Beziehung berücksichtigt werden.

In Tabelle 4.2 werden schließlich die nach EINSTEIN-STOKES berechneten und die

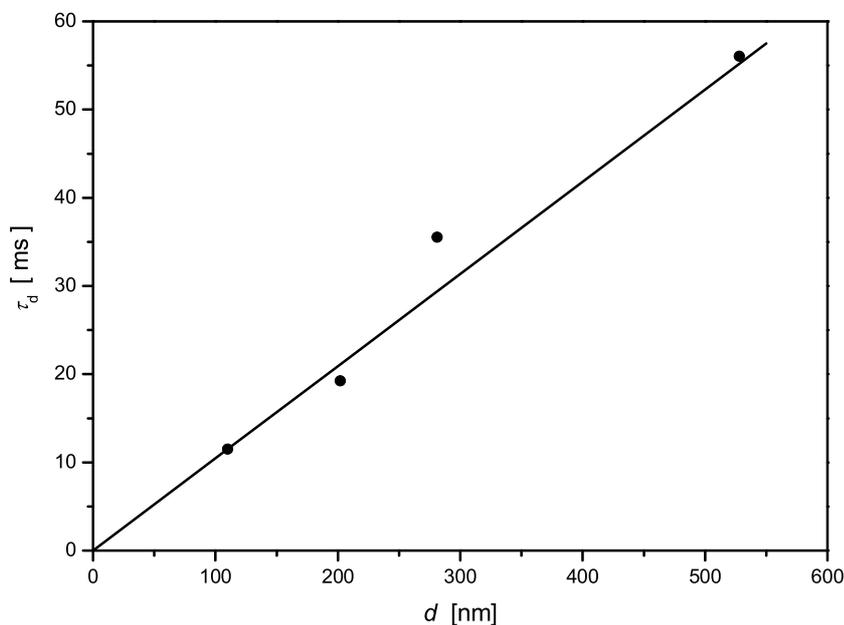


Abbildung 4.16: Auftragung der gemessenen Diffusionszeiten τ_d gegen den Durchmesser d der Partikel. Die durchgezogene Linie ist keine Fitfunktion, sondern wurde nach der EINSTEIN-STOKES-Relation berechnet. Die Fehlerbalken, die sich aus den gemittelten und gefitteten Daten ergeben, sind kleiner als die dargestellten Datenpunkte und wurden deshalb nicht eingezeichnet.

nach Gl. 4.21 aus den gemessenen Daten gewonnenen Diffusionskoeffizienten verglichen. Ihre Übereinstimmung zeigt die korrekte Größenbestimmung durch die CARS-Korrelations-Spektroskopie.

4.2.2 Viskositätsbestimmung der Lösung

Zur Demonstration der Viskositätsbestimmung wurden verschiedene viskose Wasserlösungen durch Zugabe von Saccharose hergestellt. Tabelle 4.3 gibt die verwendeten Viskositäten an. Die aus den Meßdaten gewonnenen Diffusionszeiten werden in der Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Bei den fehlenden Einträgen war die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht gegeben. In der Abbildung 4.17 sind deshalb die Werte der Zeiten aufgetragen, für die von allen Kugelgrößen reproduzierbare Daten vorhanden sind: es handelt sich um die Messungen mit den Bezeichnungen S10, S20

Durchmesser [nm]	$D \times 10^{-12} [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$	Einstein-Stokes	Abweichung [%]
110	3,89	3,89	-
202	2,30	2,12	8,5
281	1,25	1,52	18
528	0,79	0,81	2,5

Tabelle 4.2: Tabellarische Übersicht der ermittelten Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Partikelgrößen im Vergleich mit den nach EINSTEIN-STOKES berechneten Werten.

Bezeichnung	Saccharose in H ₂ O [Gew.-%]	$\eta \times 10^{-3} [\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}]$
S0	0	1,00
S10	10	1,33
S20	20	1,94
S30	30	3,18
S50	50	15,4
S60	60	58,4

Tabelle 4.3: Tabellarische Übersicht der hergestellten Viskositäten.

und S30. Das lineare Verhalten der Diffusionszeiten mit zunehmendem Durchmesser ist für alle drei Viskositäten gegeben, was an den eingezeichneten Fitgeraden zu erkennen ist. Die im Vergleich kürzeren Diffusionszeiten gegenüber den Messungen, die der Größenbestimmung dienten, resultieren aus einem kleineren Beobachtungsvolumen dieser Meßreihe mit einer effektiven Taille $R_{eff} = 340 \text{ nm}$.

Sacharose-Lösung	PS110 τ_d [ms]	PS202 τ_d [ms]	PS528 τ_d [ms]
S10	$10,3 \pm 0,58$	$27,2 \pm 0,44$	$91,2 \pm 1,65$
S20	$14,5 \pm 0,69$	$38,6 \pm 0,60$	$129 \pm 1,8$
S30	$22,8 \pm 0,93$	$57,2 \pm 0,91$	$197 \pm 2,9$
S50	$100 \pm 4,2$	-	-
S60	507 ± 35	-	-

Tabelle 4.4: Tabellarische Übersicht der ermittelten Diffusionszeiten für die verschiedenen Partikelgrößen und Viskositäten.

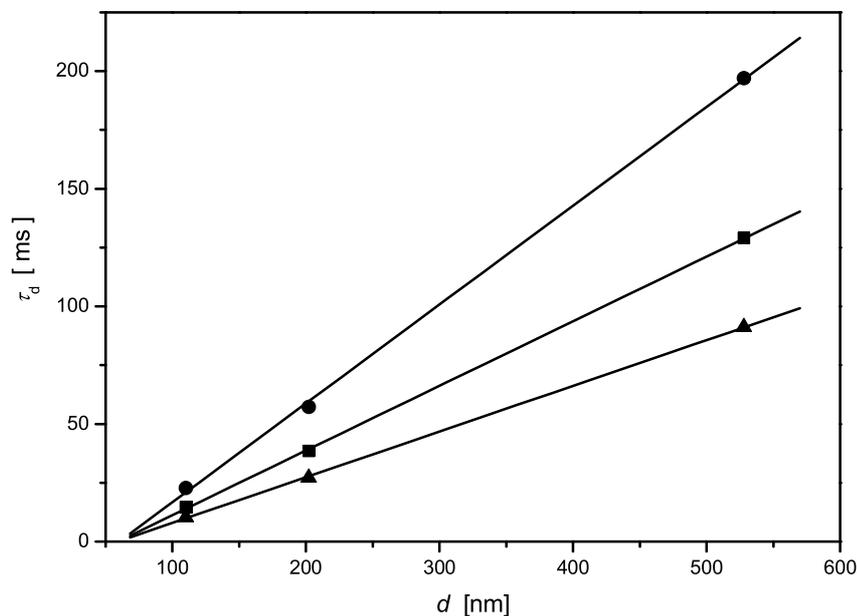


Abbildung 4.17: Auftragung der gemessenen Diffusionszeiten τ_d gegen den Durchmesser d der Partikel für drei verschiedene Viskositäten. Es handelt sich um die Lösungen S10 (▲), S20 (■) und S30 (●). Die Linien sind ein linearer Fit an die Datenpunkte.

Um die korrekte Bestimmung der Viskosität zu demonstrieren, wird die aus den gemessenen Diffusionszeiten nach Gl. 4.21 berechneten Diffusionskoeffizienten gegen das Inverse der Viskosität aufgetragen (siehe abb. 4.18). Nach der EINSTEIN-STOKES-Relation 4.17 sollte sich hier wieder ein linearer Zusammenhang ergeben:

$$D = \frac{kT}{3\pi d} \cdot \frac{1}{\eta} \quad (4.22)$$

Dies wird durch die Messungen bestätigt, so daß auch mit dieser Meßreihe gezeigt werden konnte, daß sich CARS-Korrelations-Spektroskopie zur korrekten Bestimmung der Viskosität eignet.

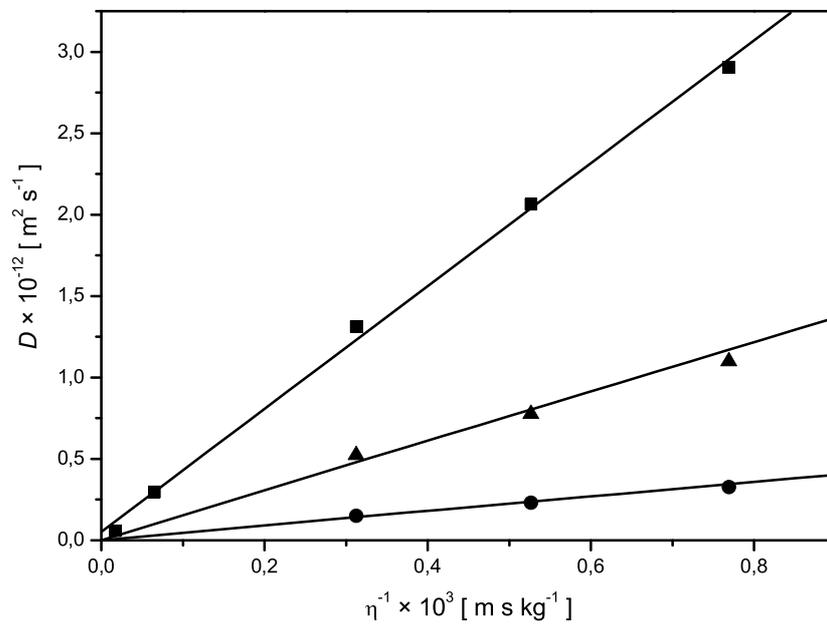


Abbildung 4.18: Auftragung der Diffusionskoeffizienten D gegen den Kehrwert der Viskosität η für drei verschiedene Kugelgrößen. Es handelt sich dabei um $\varnothing = 110 \text{ nm}$ (\blacksquare), $\varnothing = 202 \text{ nm}$ (\blacktriangle) und $\varnothing = 528 \text{ nm}$ (\bullet).

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit dokumentiert die technische Weiterentwicklung und Anwendung der CARS-Mikroskopie. Im Gegensatz zur etablierten Fluoreszenz-Mikroskopie befindet sich die CARS-Methode noch in ihrer Entwicklungsphase und muß deshalb ihr Potential für zellbiologische Anwendungen erst belegen. Die hier beschriebenen Anstrengungen werden hoffentlich zum zukünftigen Erfolg der CARS-Mikroskopie beitragen.

Im einzelnen wurde das universelle Verfahren der *spektralen Fokussierung* entwickelt, das es jedem Spektroskopiker erlaubt, auch mit breitbandigen Femtosekunden-Pulsen eine hohe spektrale Auflösung mittels einer Zwei-Photonen-Anregung zu erreichen. Die Flexibilität dieser Technik übertrifft jene von Lasersystemen mit schmalbandigen Laserpulsen, die gewöhnlich für diese Art von Experimenten benutzt werden. Nur mit der gewonnenen Anpassungsfähigkeit kann die optimale Anregung vieler verschiedener quantenmechanischer Zustände realisiert werden. Die *spektrale Fokussierung* ruft eine paradoxe Situation hervor, die der Intuition widerspricht: Je breitbandiger die verwendeten Laserpulse sind, desto besser wird die erzielte spektrale Auflösung. Dies liegt an der Tatsache, daß mit derselben eingeführten Gruppengeschwindigkeitsdispersion kurze Laserpulse auf längere Pulsdauern gestreckt werden als ursprünglich längere Laserpulse. Die erreichte spektrale Auflösung hängt aber nur von der gestreckten Pulsdauer ab, was hier theoretisch hergeleitet und experimentell bestätigt wurde. Mittels einer Zeitverzögerung zwischen den beiden Anregungs-Laserpulsen kann ein Spektrum im Bereich von 260 cm^{-1} aufgenommen werden, was am Beispiel von Nitroprussid gezeigt wurde. Die erzielte Auflösung betrug 3 cm^{-1} und entsprach damit einer Steigerung um fast das hundertfache gegenüber vergleichbaren Femtosekunden-Experimenten. Die CARS-Aufnahmen von Nitroprussid-Mikrokristalliten dokumentieren eindrucksvoll den hohen erzielten chemischen Kontrast und belegen den Erfolg der *spektralen Fokussierung* in der CARS-

Mikroskopie.

Neben dieser technischen Weiterentwicklung der CARS-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit auch ihre erstmalige Anwendung auf die Korrelations-Spektroskopie demonstriert. Das Hauptanliegen bestand neben der theoretischen Herleitung der Korrelationsfunktion für den CARS-Prozeß vor allem in einer Machbarkeitsstudie. So wurde erfolgreich gezeigt, daß sich die CARS-Mikroskopie zur Bestimmung der Diffusionsparameter von Partikeln in verschiedenen viskosen Lösungen eignet. Deshalb wurden Messungen zur Größen- und zur Viskositätsbestimmung durchgeführt, deren Resultate mit der Theorie übereinstimmen. Durch den mit CARS erzielten Schwingungskontrast entfällt die Markierung der Proben. Damit eignet sich die CARS-Korrelations-Spektroskopie besonders zur Untersuchung von Aggregationsphänomenen, wie sie beispielsweise bei der Bildung von Alzheimer-Plaques und von Prion-Aggregaten von Bedeutung sind. Daß die CARS-Korrelations-Spektroskopie tatsächlich sehr sensitiv auf Größenänderungen von Partikeln ist, zeigt die Zeitspur in Abb. 5.1. Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 50 nm konnten erst dann detektiert werden, nachdem sie salzinduziert zu größeren Anhäufungen aggregiert waren.

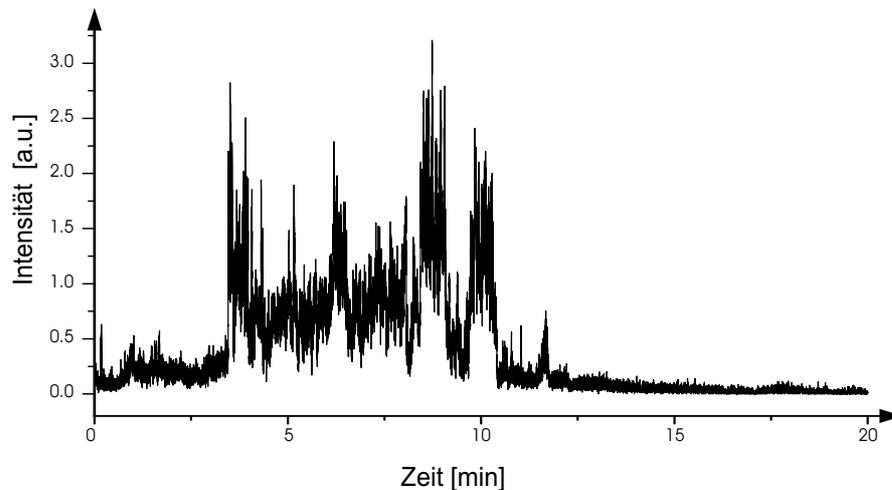


Abbildung 5.1: Aggregation von 50 nm großen Polystyrolkugeln nach Salzinduzierung.

Die vielversprechendsten Anwendungen der abbildenden CARS-Mikroskopie liegen in der Ergänzung der Fluoreszenz-Technik bei der Beobachtung intrazellulärer Prozesse, bei denen kleine Signalbotenstoffe wie beispielsweise NO beteiligt sind [46, 47, 48]. Während hier die Fluoreszenz-Mikroskopie keine Echtzeit-Studien zuläßt [49], könnte die CARS-Technik an dieser Stelle völlig neue Betrachtungsmöglichkeiten in der Zellbiologie eröffnen. Erste Messungen zum Nachweis des NO-Moleküls wurden in unserer Gruppe unternommen. NO wird zum Beispiel von

Makrophagen beim Kontakt mit Mikro-Organismen als Teil der Abwehrreaktion vermehrt gebildet. Während noch mehrere experimentelle Herausforderungen überwunden werden müssen, bevor ein eindeutiger CARS-Nachweis erfolgen kann, sind unsere ersten Ergebnisse sehr ermutigend: So konnte extrazelluläres NO in einer selbst konstruierten Flußkammer detektiert werden, wie die Zeitspur seines CARS-Signals in Abb. 5.2 zeigt.

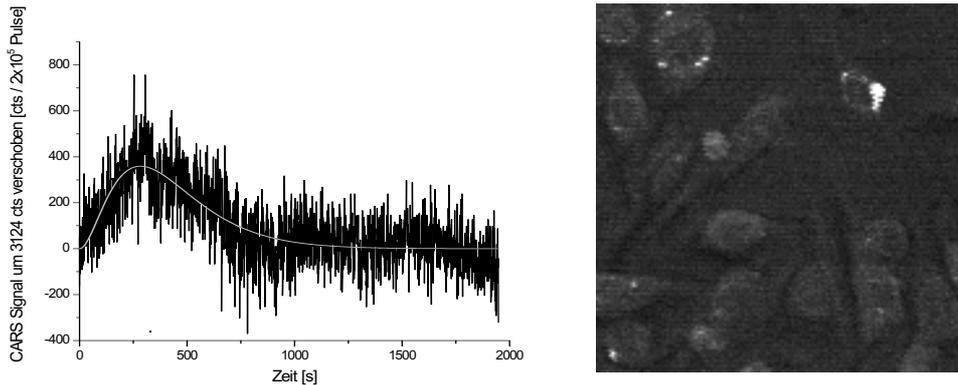


Abbildung 5.2: Links ist die Zeitspur des CARS-Signals von NO nach der Freisetzung durch NOC-9 abgebildet. Die Kurve ist ein Fit. Rechts ist ein lokal begrenztes, aber starkes CARS-Signal in lebenden Raw-Makrophagen zu sehen, die zuvor mit LPS stimuliert wurden. Das $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Bild hat eine Auflösung von 700 nm pro Pixel. Die Integrationszeit pro Pixel betrug 2000 Laserpulse.

Der Anstieg des Signals wird durch die pH-induzierte Freisetzung von NO hervorgerufen, während der Abfall von seiner chemischen Reaktion mit Sauerstoff bestimmt wird. Eine Fitfunktion, die analog zum Kernzerfall eines Tochternuklids konstruiert wurde und dabei die kohärente Erzeugung des CARS-Signals berücksichtigt, beschreibt den Verlauf sehr gut. Intrazelluläres NO könnte die Ursache für den Intensitätsanstieg der in Abb. 5.2 gezeigten Aufnahmen von Raw-Makrophagen sein. Sie wurden zwei Stunden nach einer Streßinduktion der Zellen mit Lipopolysaccharid (LPS) erstellt. Überraschend ist der frühzeitige Anstieg des Signals, der nur ein Drittel des in der Literatur gefundenen Wertes beträgt [50]. Dieser bezieht sich allerdings auf den Nachweis des NO in dem Puffermedium, das die untersuchten Zellen umgibt. Die hier dargestellten Messungen zeigen dagegen einen lokal begrenzten Anstieg innerhalb der Zellen, der deswegen durchaus früher auftreten kann. Dies zeigt, daß die direkte Beobachtung der NO-Konzentrationsänderung zu neuen Einsichten in die zelluläre Antwort auf externe Stimuli liefern kann und unterstreicht die enormen Möglichkeiten, die die erfolgreiche Anwendung der CARS-Mikroskopie in der Zellbiologie bietet.

Literaturverzeichnis

- [1] PAWLEY, J.B.: *Handbook of biological confocal microscopy*. Plenum Press, New York and London, 2. Auflage, 1995.
- [2] SPENCE, D.E., P.N. KEAN und W. SIBBETT. *Opt. Lett.*, 16:42–44, 1991.
- [3] SPENCE, D.E., J.M. EVANS, W.E. SLEAT und W. SIBBETT. *Opt. Lett.*, 16:1762–1764, 1991.
- [4] DENK, W., J.H. STRICKLER und W.W. WEBB. *Science*, 248:73–76, 1990.
- [5] SQUIER, J.A. und M. MÜLLER. *Rev.Sci.Instr.*, 72:2855–2867, 2001.
- [6] LEWIS, E.N., P.J. TREADO, R.C. REEDER, G.M. STORY, A.E. DOWREY, C. MARCOTT und I.W. LEVIN. *Anal. Chem.*, 67:3377–3381, 1995.
- [7] PUPPELS, G.J., F.F.M. DE MUL, C. OTTO, J. GREVE, M. ROBERT-NICOUD, D.J. ARNDT-JOVIN und T.M. JOVIN. *Nature*, 347:301–303, 1990.
- [8] SIJTSEMA, N.M., S.D. WOUTERS, C.J. DE GRAUW, C. OTTO und J. GREVE. *Appl. Spectrosc.*, 52:348–355, 1998.
- [9] KNEIPP, K., Y. WANG, H. KNEIPP, L.T. PERELMAN, I. ITZKAN, R.R. DASARI und M.S. FELD. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1667–1670, 1996.
- [10] XU, H.X., E.J. BJERNELD, M. KÄLL und L. BÖRJESSON. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4357–4360, 1999.
- [11] ZUMBUSCH, A., G.R. HOLTOM und X.S. XIE. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4142–4145, 1999.
- [12] ORRIT, M. und J. BERNARD. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2716–2719, 1990.
- [13] HELLERER, TH., A. SCHILLER, G. JUNG und A. ZUMBUSCH. *ChemPhysChem*, 3:630–634, 2002.

- [14] MAKER, P.D. und R. TERHUNE. *Phys. Rev.*, 137:A801–818, 1965.
- [15] DUNCAN, M.D., J. REINTJES und T.J. MANUCCIA. *Opt. Lett.*, 7:350–352, 1982.
- [16] CHENG, J.-X., L.D. BOOK und X.S. XIE. *Opt. Lett.*, 26:1341–1343, 2001.
- [17] CHENG, J.-X., A. VOLKMER, L.D. BOOK und X.S. XIE. *J. Phys. Chem B*, 105:1277–1280, 2001.
- [18] VOLKMER, A., L.D. BOOK und X.S. XIE. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1505–1507, 2002.
- [19] POTMA, E.O., D.J. JONES, J.-X. CHENG, X.S. XIE und J. YE. *Opt. Lett.*, 27:1168–1170, 2002.
- [20] ORON, D., N. DUDOVICH, D. YELIN und Y. SILBERBERG. *Phys. Rev. Lett.*, 88:063004–1–4, 2002.
- [21] ORON, D., N. DUDOVICH und Y. SILBERBERG. *Phys. Rev. Lett.*, 90:213902–1–4, 2003.
- [22] DUDOVICH, N., D. ORON und Y. SILBERBERG. *Nature*, 418:512–514, 2002.
- [23] POTMA, E.O., W.P. DE BOEIJ, P.J.M. VAN HAASSTERT und D.A. WIERSMA. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 98:1577–1582, 2001.
- [24] MÜLLER, M. und J.M. SCHINS. *J. Phys. Chem. B*, 106:3715–3723, 2002.
- [25] CHENG, J.-X., S. PAUTOT, D.A. WEITZ und X.S. XIE. *PNAS*, 100:9826–9830, 2003.
- [26] ELSON, E. und D. MAGDE. *Biopolymers*, 13:1–27, 1974.
- [27] EIGEN, M. und R. RIGLER. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 91:5740–5747, 1994.
- [28] MAITI, S., U. HAUPTS und W.W. WEBB. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94:11753–11757, 1997.
- [29] CHENG, J.-X., E.O. POTMA und X.S. XIE. *J. Phys. Chem. A*, 106:8561–8568, 2002.
- [30] VEITAS, G. und R. DANIELIUS. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16:1561–1565, 1999.
- [31] RAOULT, F., A.C.L. BOSCHERON, D. HUSSON, C. SAUTERET, A. MODENA, V. MALKA, F. DORCHIES und A. MIGUS. *Opt. Lett.*, 23:1117–1119, 1998.

- [32] HELLERER, TH., A.M.K. ENEJDER und A. ZUMBUSCH: *Spectral focusing: Higher spectral resolution spectroscopy with broader bandwidth laser pulses*, eingereicht an Phys. Rev. Lett.
- [33] BRODSCHELM, A.: <http://www.e11.ph.tum.de/downloads/schelm.pdf>, 2004.
- [34] BOYD, R.W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego and New York, 1. Auflage, 1992.
- [35] DENZ, C. und C. WEILNAU: *Physik Journal*, Okt.2003.
- [36] STITCH, M.L. und M. BASS (Herausgeber): *Laserhandbook*. North Holland Publishing Co., Amsterdam, 131 Auflage, 1979.
- [37] KITTEL, C.: *Introduction to Solid State Physics*. J. Wiley Sons, Inc., New York, 6. Auflage, 1986.
- [38] REED, M.K., M.K. STEINER-SHEPARD und D.K. NEGUS. *IEEE Quant. Electr.*, 31:1614–1618, 1995.
- [39] MÜLLER, M., J.A. SQUIER C.A. DE LANGE und G.J. BRAKENHOFF. *J. Microsc.*, 197:150–158, 2000.
- [40] HASHIMOTO, M., T. ARAKI und S. KAWATA. *Opt. Lett.*, 25:1768–1770, 2000.
- [41] REID, D.T., M. PATTGET, C. MCGOWAN, W.E. SLEAT und W.SIBBETT. *Opt. Lett.*, 22:233, 1997.
- [42] STERN, M. *IEEE J. Quant. Elec.*, 28:2742–2748, 1992.
- [43] BECK, W. und H.S. SMEDAL. *Z. Naturforsch.*, 20b:109, 1965.
- [44] CUMMINS, H.Z., N. KNABLE und Y. YEH. *Phys. Rev. Lett.*, 12:150, 1964.
- [45] STARCHEV, K., J. ZHANG und J. BUFFLE. *J. Coll. Interf. Sci.*, 203:189–196, 1998.
- [46] FURCHGOTT, R.F. *Angew. Chem.*, 111:1990–2000, 1999.
- [47] IGNARRO, L.J. *Angew. Chem.*, 111:2002–2013, 1999.
- [48] MURAD, F. *Angew. Chem.*, 111:1976–1989, 1999.
- [49] LEIKERT, F., T.R. RÄTHEL, C. MÜLLER, A.M. VOLLMAR und V.M. DIRSCH. *FEBS Lett.*, 506:131–134, 2001.
- [50] JACOBS, A.T. und L.J. IGNARRO. *J.B.C.*, 276:47950–47957, 2001.

Veröffentlichungen

1. M. Clara, Th. Hellerer, H.J. Neusser
Fast decay of high vibronic S1 states in gas-phase benzene
Appl. Phys. B 71 (2000) 431-437
2. M. Clara, J.E. Braun, Th. Hellerer, H.J. Neusser
Femtosecond laser mass spectroscopy of ferrocenes: Photochemical stabilization by bridged cyclopentadienyl rings?
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 203 (2000) 71-81
3. P. Zehetmayer, Th. Hellerer, A. Parbel, H. Scheer, A. Zumbusch
Spectroscopy of single phycoerythrocyanin monomers: Dark state identification and observation of energy transfer heterogeneities
Biophys. J. 83 (2002) 407-415
4. Th. Hellerer, A. Schiller, G. Jung, A. Zumbusch
Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Correlation Spectroscopy
ChemPhysChem 3 (2002) 630-633
5. Th. Hellerer, A. Enejder, A. Zumbusch
Spectral focusing: Higher spectral resolution spectroscopy with broader bandwidth laser pulses
PRL eingereicht 29.Oktober 2003

Tagungsbände

1. G.Jung, Th. Hellerer, B. Heinz, A. Zumbusch
Two-color correlation spectroscopy
Proceedings of SPIE Volume 4620

Tagungsbeiträge

1. DPG-Tagung, April 2000, Bonn
Vortrag: Ultraschnelle intramolekulare Dynamik im S1 Zustand von Benzol
Th. Hellerer, M. Clara, H.J. Neusser
2. 3rd European Biophysics Congress, September 2000, München
Poster: Coherent Anti-Stokes Raman Microscopy: Selectivity without Staining
Th. Hellerer, A. Zumbusch

3. 3rd World Congress on Cellular and Molecular Biology, Oktober 2000, Jena
Vortrag: 3D Coherent Anti-Stokes Raman Microscopy of Live Cells
Th.Hellerer, A. Zumbusch
4. Focus on Microscopy, April 2001, Amsterdam
Vortrag: CARS-Microscopy
A. Zumbusch, Th. Hellerer
5. LANMAT Joint Meeting of the Europ. Societies of Phys. Chem., Oktober 2001, Venedig
Vortrag: Ultrasensitive detection with vibrational contrast: coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy
A. Zumbusch, Th. Hellerer
6. Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences II, Januar 2002, San Jose
Vortrag: Two-color correlation spectroscopy
G.Jung, Th. Hellerer, B. Heinz, A. Zumbusch
7. DPG-Tagung, März 2002, Regensburg
Poster: CARS - Microscopy (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)
Th.Hellerer, A. Schiller, A. Zumbusch
8. Focus on Microscopy, April 2003, Genua
Vortrag: Cars (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) Correlation Spectroscopy
Th.Hellerer, A. Zumbusch
9. SPIE (Photonics West, BiOS), Januar 2004, San Jose
Vortrag: Highly efficient coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS)-microscopy of biological samples
A. Zumbusch, T.Hellerer, A. Enejder

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Hellerer, geborener Worlicek
Geburtsdatum: 27.06.1973
Geburtsort: München
Anschrift: Ehrwalderstr. 67, 81377 München
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder
Nationalität: deutsch

Schulbildung

3/1980 - 2/1981 Goethe-Schule Belgrano-Martinez in Buenos Aires, Argentinien
3/1981 - 8/1984 Grundschule an der Walliser Straße in München
9/1984 - 8/1993 Ludwigsgymnasium, humanistischer Zweig in München
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

9/1993 - 10/1994 Bayerische Landesschule für Blinde in München

Studium

11/1994 - 11/1999 Studium der allg. Physik (TU München)
Abschluß: Diplom
seit 1/2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter am LS Prof. Bräuchle,
Institut für Physikalische Chemie der LMU München,
Bearbeitung des vorliegenden Themas