

**Single-beam CARS
mit geformten Femtosekunden-Pulsen**

Bernhard von Vacano

MPQ-Report
296

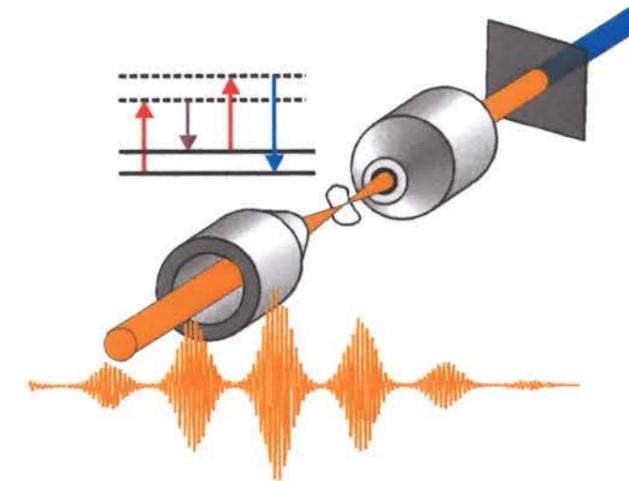
MPQ 296

Oktober 2004

Single-beam CARS mit geformten Femtosekunden-Pulsen

Diplomarbeit
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Bernhard von Vacano



Dieser MPQ-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt
Alle Rechte vorbehalten

This MPQ-Report has been printed as author's manuscript
All rights reserved

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
85740 Garching, Bundesrepublik Deutschland

Tübingen, 15. Oktober 2004

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
BIBLIOTHEK
Hans-Kopfermann-Strasse 1
D-85748 Garching
Tel.-Nr.: (089) 32905-148

Abstract

Nichtlineare Raman-Streuung ermöglicht die spektroskopische Charakterisierung von Proben mit mikroskopischer Auflösung. Der Vorteil spektroskopischer Verfahren für die Mikroskopie liegt darin, dass Proben zum Erreichen chemischen Kontrasts nicht markiert werden müssen, was zum Beispiel bei vielen biologischen Proben (lebende Zellen) nicht möglich ist. Stattdessen lassen sich Unterschiede in den Schwingungsspektren zur Bildgebung ausnutzen. CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) ist ein nichtlinearer Vierwellen-Mischprozess, bei dem drei optische Felder in der Probe miteinander wechselwirken, um eine neue Signalfrequenz zu erzeugen. Die entstehende vierte Signalwelle trägt die molekulare Antwort der Probe und erlaubt die Gewinnung der Schwingungs-Niveaus. Die Entstehung der Signalwelle kann durch die Nichtlinearität des Prozesses auf ein kleines räumliches Volumen beschränkt werden, so dass CARS inhärente Ortsauflösung auf der Mikrometerskala erlaubt. Normalerweise müssen die wechselwirkenden Felder für CARS von verschiedenen intensiven Laserquellen zur Verfügung gestellt werden. Single-beam CARS erreicht dagegen ein vollständiges CARS-Schema mit einer einzigen Laserquelle allein durch die kohärente Kontrolle der nichtlinearen Signalentstehung. Dabei werden breitbandige fs-Anregungspulse verwendet, die durch ihre spektrale Breite alle mischenden Frequenzen enthalten. Für die kohärente Kontrolle werden die Pulse mit einem fs-Pulsformer (Shaper) in Amplitude und Phase moduliert. Erst durch die aufgeprägte Phasenstruktur kann bei single-beam CARS die gewünschte molekulare Information abgefragt werden.

Diese Arbeit demonstriert die Methode zum ersten Mal im Bereich niederfrequenter Moden von $50\text{-}400\text{cm}^{-1}$ und erprobt ihre Anwendung auf Reinstoffe in flüssiger Phase sowie auf Moleküle in Lösung. Die durch die kohärente Kontrolle des CARS-Prozesses erreichte spektrale Auflösung von unter 17cm^{-1} ist um eine Größenordnung besser als die spektrale Breite der Anregungspulse von 250cm^{-1} FWHM). Der nichtresonante Untergrund wird, bei Leistungen von $10\text{-}120\text{mW}$, durch die periodische Phasenmodulation um mehr als eine Größenordnung unterdrückt. Die inhärente Ortsauflösung des nichtlinearen Prozesses wird auf der Mikrometerskala demonstriert. Das große Potential für die Mikroskopie mit chemischem Kontrast liegt in der einfachen Kontrastmaximierung durch selektiven Nachweis bestimmter Raman-Moden-Strukturen.

Zum anderen wurde der Einsatz von geformtem Superkontinuum aus einer photonischen Kristallfaser als Anregungsquelle für single-beam CARS vorangetrieben. Dies verspricht eine relativ einfache, hochflexible Quelle, mit der der zugängliche Spektralbereich von single-beam CARS ($500 - 1100\text{nm}$) und die mögliche Bandbreite (50cm^{-1} bis über 2000cm^{-1}) deutlich erweitert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird die effiziente Erzeugung von Superkontinuum mit mehr als oktavumfassenden Spektren gezeigt. Zudem werden die ersten erfolgreichen Schritte der Kompression des Superkontinuums als Voraussetzung für den Einsatz in der nichtlinearen Spektroskopie dargelegt.

Betreuer der Diplomarbeit:
Prof. Dr. M. Motzkus
Prof. Dr. D. Christen

Abstract

Nonlinear Raman scattering provides a means for spectroscopic characterization of samples with microscopic spatial resolution. The big advantage of a spectroscopic approach in microscopy is that chemical contrast can be achieved without the need for specific labelling, which for example is impossible for many biological samples (like living cells). Instead, inherent molecular properties like vibrational spectra can be used for imaging. CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) is a nonlinear four-wave-mixing process, where three optical fields interact in the sample to yield a signal wave at a blue-shifted frequency. This fourth wave carries the molecular response of the sample and allows the extraction of the vibrational levels. Exploiting the nonlinearity of the process, the formation of the signal wave can be confined to a very small sample volume. This allows performing CARS with inherent microscopic spatial resolution. The interacting fields for CARS are usually provided by several intense laser sources. Single-beam CARS, however, accomplishes a complete CARS scheme with a single broadband laser source. To achieve spectroscopic resolution, coherent control of the nonlinear signal generation is necessary. To this end, fs-pulses are employed, containing in their spectral breadth all mixing frequencies. For coherent control, the pulses are modulated in phase and amplitude using a fs-pulse shaper. In order to advance single-beam CARS for microscopic applications, a twofold approach is being presented here:

On the one hand, this thesis presents the first-time application of single-beam CARS to low-frequency vibrational modes in the range of $50\text{-}400\text{cm}^{-1}$, demonstrated with liquid-phase samples and molecules in solution. The spectral resolution (17cm^{-1}) achieved by coherent control of the CARS process is more than one order of magnitude better than the spectral width of the excitation pulses (250cm^{-1}). At the same time, non-resonant background is suppressed by more than one order of magnitude through the application of periodic phase modulations at average excitation powers between 10 and 120mW. The spatial resolution inherently given by the nonlinear signal generation is demonstrated on the micrometer scale, showing the great potential of this method for microscopy with chemical imaging. Contrast can easily be maximized by selectively probing characteristic molecular Raman mode structures.

On the other hand, the use of shaped supercontinuum, originating from a photonic crystal fiber as excitation source for single-beam CARS, was pursued. This approach promises a relatively simple, yet highly flexible laser-source, which will extend the accessible spectral range (500 – 1100nm) and the possible bandwidth of single-beam CARS (ranging from 50cm^{-1} to more than 2000cm^{-1}) markedly. Within this diploma thesis, the efficient generation of supercontinuum is shown, with the resulting spectra extending over more than one optical octave. Additionally, first successful steps for the compression of the supercontinuum as a prerequisite for the use in nonlinear spectroscopy are presented.

Inhalt

1 Umfeld dieser Arbeit	1
1.1 Die Verbindung von Molekülspektroskopie und Mikroskopie	1
1.2 Kohärente Kontrolle	2
1.3 Umfang und Zielsetzung dieser Arbeit	3
2 Grundlagen von CARS	5
2.1 Nichtlineare Wechselwirkungen von Licht und Materie.....	5
2.2 Phasenanpassung bei Gaußstrahlen	10
2.3 Theoretisches Verständnis von CARS.....	12
2.3.1 Das CARS-Spektrum	13
2.3.2 Molekulare Information in $\chi^{(3)}_{\text{CARS}}$	14
2.3.3 CARS in der Zeitdomäne.....	16
2.4 Experimentelle Varianten von CARS	20
2.4.1 Methoden der Phasenanpassung.....	20
2.4.2 Spektrale Detektion	21
2.4.3 Zeitaufgelöste Detektion	23
2.5 Kohärent kontrolliertes single-beam CARS	24
3 Entwicklung eines universellen single-beam CARS Mikroskops	28
3.1 Geformtes Superkontinuum als Lichtquelle für single-beam CARS	28
3.1.1 Erzeugung von Superkontinuum.....	28
3.1.2 Formen eines fs-Pulses in Phase und Amplitude: Der Shaper	35
3.1.3 Experimente mit dem Weißlichtshaper	39
3.1.4 Weiteres Vorgehen.....	48
3.2 Single-beam-CARS von 50-400cm ⁻¹	50
3.2.1 Experimenteller Aufbau	50
3.2.2 Datenaufnahme und Auswertung der Messungen an CHBr ₃	56
3.2.3 Systematische Untersuchung der experimentellen Parameter an CHBr ₃	60
3.2.4 Exploration von Auflösungs- und Frequenzvermögen	62
3.2.5 Spektroskopie anderer Stoffklassen und von Substanzen in Lösung	66
3.2.6 Niederfrequente Moden von β -Carotin.....	69
3.2.7 Ortsauflösung, Demonstration von CARS-Mikroskopie	70
4 Zusammenfassung und Ausblick	73
5 Literatur	76
Anhang A: Halbklassische, zeitabhängige Störungsrechnung zur quantenmechanischen Berechnung der nichtlinearen Polarisaton.....	79
Anhang B: Kalibration der Maske CRI SLM-1280.....	83

1 Umfeld dieser Arbeit

Die Charakterisierung von Materie ist das Ziel vieler analytischer Verfahren in der Chemie, Physik, den Biowissenschaften und in zahllosen Anwendungen in angrenzenden Fachgebieten. Viele der wichtigsten Methoden sind spektroskopischer Natur. Für viele Proben ist außer der chemischen Zusammensetzung die räumliche Struktur von erheblicher Bedeutung, die zum Beispiel durch optische Mikroskopie ermittelt werden kann.

1.1 Die Verbindung von Molekülspektroskopie und Mikroskopie

Die unterschiedlichen Techniken der Molekülspektroskopie erlauben es, Informationen über sowohl die statische als auch die dynamische Struktur von Molekülen zu erhalten, darunter die energetische Lage und Lebensdauer von elektronisch angeregten Zuständen, Schwingungsniveaus, Rotationskonstanten, zeitliche Konstanten von Relaxationsphänomenen, und viele andere. All diese Informationen können genutzt werden, um Moleküle eindeutig zu identifizieren.

Die Untersuchung der räumlichen Struktur von kondensierter Materie ist die Domäne der Mikroskopie. Die klassische lichtoptische Mikroskopie ist dabei auf physikalische Eigenschaften des Objekts, wie Absorptionskoeffizient oder Brechungsindex, zur Abbildung angewiesen. Diese sind aber als Kontrastmechanismus oftmals ungenügend; chemische Selektivität bekommt man hierbei nur durch mehr oder weniger selektives Anfärben der Probe (Schnitte in der Histologie) oder Markierung mit Fluoreszenzfarbstoffen (Herman, 1998).

Eine Verbindung beider Techniken, also eine spektroskopische Methode mit hoher räumlicher Auflösung, ist daher sehr attraktiv. Gerade in den Biowissenschaften gibt es nämlich viele Proben, die sich nicht ohne weiteres markieren lassen.

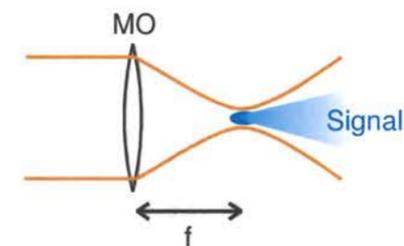


Abbildung 1: Räumliche Auflösung bei nichtlinearer Signalentstehung. Nur im Fokus ist die Intensität so groß, dass nennenswertes Signal entstehen kann.

In dieser Arbeit soll nun eine Variante einer solchen markierungsfreien Methode demonstriert werden, die auf CARS basiert. CARS ist die Abkürzung für „Coherent Anti-Stokes Raman Scattering“ und gehört zum großen Repertoire der nichtlinearen Spektroskopie. Das Signal ist – wie bei jeder nichtlinearen Spektroskopieart – stets von der Intensität der „abfragenden“ Strahlung in höherer Potenz abhängig. Eine solche Intensitätsabhängigkeit bedeutet, dass in einem durch ein Mikroskopobjektiv hart

fokussierten Lichtfeld praktisch alles Signal im Bereich der stärksten Bündelung des Lichts entsteht; dies kann man grundsätzlich bereits für das Erreichen räumlicher Auflösung ausnutzen.

Was die chemische Charakterisierung in kondensierter Materie angeht, kann CARS prinzipiell Zugang zur gleichen molekularen Information wie klassische Ramanspektroskopie liefern, also zu Vibrationsbanden, die charakteristisch für chemische Spezies sind. CARS-Mikroskopie wird bereits seit einiger Zeit erfolgreich betrieben (Cheng, 2004).

Zusätzlich zu der nichtlinearen Intensitätsabhängigkeit zeichnet sich CARS dadurch aus, dass das Signal *kohärent* entsteht. Das ist der zentrale Punkt für den Ansatz dieser Arbeit, wie später näher erläutert wird. Diese Kohärenz des CARS-Prozesses macht einen besonders kompakten Aufbau des Spektrometers mit nur einer einzigen gepulsten ultrakurzen Laserquelle möglich („single beam CARS“). Dabei werden die Laserpulse in einem fs-Pulsformer, einem „Shaper“, in Phase und/oder Amplitude so verändert, dass sie spezifische Moleküleigenschaften durch CARS abfragen. Molekulare Information wird dabei allein durch die Registrierung der Antwort auf verschieden geformte Pulse gewonnen, ohne andere Parameter durchzufahren.

Die Vorgehensweise, geformte Laserpulse zu verwenden, um eine bestimmte Antwort eines quantenmechanischen Systems zu erhalten, entstammt dem Gebiet der *kohärenten Kontrolle*. Der Shaper zur Formung des Lichtfeldes ist dazu das typische Werkzeug.

1.2 Kohärente Kontrolle

Ziel von kohärenter Kontrolle ist stets, ein Quantensystem durch die Interaktion mit einem Lichtfeld in einen gewünschten Zustand zu „steuern“. Dabei handelt es sich typischerweise um die Beeinflussung einer Photoreaktion zur Bevorzugung eines bestimmten Reaktionskanals, aber auch elementare Phänomene der Licht-Materie-Wechselwirkung - wie der CARS-Prozess - lassen sich kontrollieren.

Grundlegende Mechanismen sind einerseits die Kontrolle der Interferenzen verschiedener möglicher Wege zu einem Endzustand über deren Phasen, als *Brumer-Shapiro-Schema* (Brumer, 1986) bezeichnet (Abbildung 2a), und die Manipulation der zeitlichen Evolution von Wellenpaketen durch ultrakurze Pulse, die man unter dem *Tannor-Rice-Schema* (Tannor, 1986) versteht (Abbildung 2b).

Beispiele zur Kontrolle interferierender Wege sind zum Beispiel frühe Arbeiten zur Steuerung von Dissoziations-Reaktionen (Zhu, 1995), die selektive Raman-Anregung durch einfache periodische Modulation der spektralen Phase (Weiner, 1990 und Dudovich, 2003) oder die Auswahl von Zwei- alternativ zu Dreiphotonenabsorption für nichtlineare Mikroskopie (Meshulach, 1999 und Lozovoy, 2003).

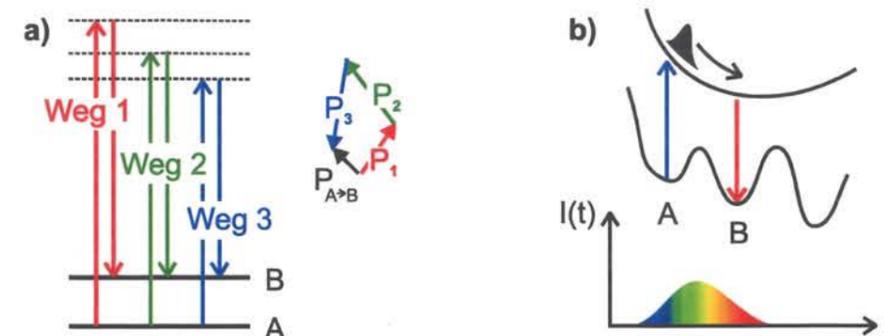


Abbildung 2: Schemata zur Kohärenten Kontrolle. **a):** Brumer-Shapiro-Schema: Interferenz verschiedener Wege. Die komplexen Wahrscheinlichkeitsamplituden P_1 - P_3 für die Wege 1-3 heben sich für die hier gewählten relativen Phasen in Addition fast auf und ergeben eine kleine resultierende Wahrscheinlichkeit $P_{A \rightarrow B}$ für den Übergang von A nach B. **b):** Tannor-Rice-Schema: Kontrolle der zeitlichen Evolution eines Wellenpakets. Dadurch, dass durch den gezeigten Puls zur passenden Zeit die entsprechenden Übergangsfrequenzen zur Verfügung gestellt werden, wird das System über ein Wellenpaket in einem angeregten Zustand vom Zustand A in den Zustand B gesteuert.

Die molekulare Dynamik, die zur Steuerung von Reaktionen beeinflusst wird, ist bereits bei relativ einfachen chemischen Systemen so komplex, dass man nicht mehr von vorneherein die optimale Pulsform zur Bevorzugung eines Endzustands vorausberechnen kann („open-loop“-Experiment), sondern erst iterativ durch Optimierung auf die Antwort des Systems („closed-loop“) finden muss (Judson, 1992).

Elementare Vorgänge der Licht-Materie-Wechselwirkung, wie Mehrphotonenübergänge und parametrische Prozesse der nichtlinearen Optik - darunter fällt auch CARS - lassen sich aber analytisch vollständig beschreiben und mit Pulsen von vorhergesagter Form kontrollieren. Dadurch entfallen die Notwendigkeit einer Rückkopplungsschleife mit Optimierungsalgorithmus und die schwierige Interpretation (Rabitz, 2000) der in closed-loop-Experimenten gefundenen (Assion, 1998 und Herek, 2002) Pulsformen.

Wie bereits angedeutet, erfolgt nach dem *Brumer-Shapiro-Schema* die Kontrolle von Mehrphotonenübergängen über die relative Phase der interferierenden Wege. Darunter ist zu verstehen, dass sich die komplexen Wahrscheinlichkeitsamplituden aller möglichen Wege, die zu einem bestimmten Endzustand führen, addieren. Diese Interferenz der Wege soll für den gewünschten Endzustand konstruktiv sein, während sich die Amplituden für alle unerwünschten Endzustände auslöschen. Im Fall von CARS handelt es sich dabei um die selektive Population nur eines bestimmten Raman-Niveaus.

1.3 Umfang und Zielsetzung dieser Arbeit

Zusammengefasst betrachtet werden in dieser Arbeit also drei Forschungsgebiete zusammengeführt, nämlich Molekülspektroskopie, Mikroskopie und Kohärente Kontrolle um räumlich aufgelöste *kohärent kontrollierte Spektroskopie* mit CARS (Oron, 2002) zu betreiben.

Was die technischen Aspekte angeht, ist es notwendig, als Laserquelle für das single-beam CARS spektral möglichst breitbandige und dementsprechend in der Zeitdomäne sehr kurze Pulse zu haben. Diese kann man durch kommerzielle Festkörper-Kurzpuls-laser erhalten (Dudovich, 2003). Es ist auch möglich, ein Superkontinuum zu ultrakurzen Pulsen zu komprimieren (Adachi, 2004). Unter einem Superkontinuum versteht man kohärentes Licht, das durch nichtlineare optische Prozesse mit einer sehr großen spektralen Bandbreite entsteht. Ein solches Spektrum kann mehr als eine optische Oktave umfassen. Geformte Laserpulse mit einem derartig breiten Spektrum sollten das Potenzial von single-beam CARS nochmals deutlich erweitern¹. Zum Beispiel ist man mit dem verwendeten Wellenlängenbereich flexibel, um für bestimmte Proben die resonante Verstärkung durch elektronisch angeregte Zustände ausnutzen zu können. Im Gegensatz zu umfangreicheren CARS-Experimenten ist ein solcher universeller Aufbau dabei potentiell mit deutlich geringeren Kosten zu realisieren.

Ziel dieser Diplomarbeit war, einen Aufbau zu schaffen, mit dem single-beam CARS an chemischen Systemen demonstriert und die Entwicklung einer auf der fs-Skala formbaren Superkontinuumsquelle vorangetrieben werden kann. Das Fernziel ist die Kombination der Techniken des single-beam CARS mit einer breitbandigen Superkontinuumsquelle zu einem universell einsetzbaren Spektrometer mit mikroskopischer Auflösung.

Die vorliegende Arbeit folgt in ihrer Gliederung dieser doppelten Zielsetzung. Zunächst sollen in Kapitel 3 die allgemeinen Grundlagen der nichtlinearen CARS-Spektroskopie und -Mikroskopie vorgestellt werden. Die Darstellung der üblicherweise experimentell realisierten Varianten soll zeigen, warum im Gegensatz dazu ein single-beam-Ansatz so attraktiv ist und warum eine spektral breite Anregungsquelle notwendig wird. Schließlich wird im letzten Abschnitt 2.5 des Kapitels im speziellen auf die Besonderheiten des single-beam CARS eingegangen.

Das Kapitel 3 stellt in zwei großen Unterkapiteln die beiden Linien der Entwicklung hin zu einem universellen single-beam CARS-Spektrometer dar. Im ersten dieser Unterkapitel 3.1 wird die Entwicklung einer flexiblen Superkontinuums-Quelle für single-beam CARS beschrieben, während im zweiten Unterkapitel 3.2 single-beam CARS im Frequenzbereich von 50 - 400cm⁻¹ in Spektroskopie und Mikroskopie demonstriert wird.

Kapitel 4 bietet schließlich eine kurze Zusammenfassung der Arbeit und gibt einen Ausblick über die nächsten möglichen Schritte.

¹ So lässt sich prinzipiell der gleiche experimentelle Aufbau sowohl für zeitlich als auch spektral aufgelöstes CARS verwenden. Dabei muss allein die Formung der Pulse verändert werden, ohne dass Umbauten am Experiment notwendig sind.

2 Grundlagen von CARS

2.1 Nichtlineare Wechselwirkungen von Licht und Materie²

Jede optische spektroskopische Methode verwendet Licht um molekulare Information abzufragen. Das gemessene Signal lässt sich dabei auf die „Antwort“ des untersuchten Mediums auf die eingestrahlten elektromagnetischen Wellen zurückführen. Diese Antwort ist (im Falle von nichtmagnetischen Medien ausschließlich) die Polarisation. Diese hängt im allgemeinen Fall nichtlinear von den elektrischen Feldern ab und lässt sich zur Beschreibung fast aller interessanten Phänomene³ in einer Taylor-Reihe entwickeln:

$$\bar{P} = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \bar{E} + \chi^{(2)} \bar{E} \bar{E} + \chi^{(3)} \bar{E} \bar{E} \bar{E} + \dots \right]. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnen die $\chi^{(n)}$ in (2.1) Suszeptibilitätstensoren n -ter Ordnung. Die lineare Polarisation ist für die bekannten Effekte der Absorption und Dispersion von Strahlung verantwortlich. Terme höherer Ordnung der Polarisation kommen erst für große elektrische Feldstärken E zum Tragen. Die Beobachtung nichtlinearer Phänomene erfordert daher sehr hohe Lichtintensitäten, wie sie zum Beispiel durch gepulste Laser leicht erreicht werden können. Die Polarisation zweiter Ordnung beschreibt nichtlineare Prozesse wie Differenz- und Summenfrequenzerzeugung. Allerdings zeigen Symmetrieüberlegungen, dass in isotropen Medien wie Gasen, Flüssigkeiten und Gläsern alle Terme mit geradem n verschwinden müssen und damit $\chi^{(3)}$ den ersten nichtlinearen Beitrag liefert.

Wie wird aus der nichtlinearen Polarisation nun ein messbares Signal? Diese Antwort liefern die Maxwell-Gleichungen, in denen die Polarisation schließlich als Quellterm auftritt. Die Maxwell-Gleichungen in differentieller Form lauten:

$$\begin{aligned} \bar{\nabla} \cdot \bar{D} &= \rho \\ \bar{\nabla} \cdot \bar{B} &= 0 \\ \bar{\nabla} \times \bar{E} &= -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t} \\ \bar{\nabla} \times \bar{H} &= \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} + \bar{J}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

In nichtmagnetischen, ladungsfreien Medien gilt:

$$\begin{aligned} \rho &= 0 & \bar{D} &= \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P} \\ \bar{J} &= 0 & \bar{B} &= \mu_0 \bar{H} \end{aligned} \quad (2.3)$$

² Die folgende Darstellung orientiert sich an (Zimmermann, 2003) und (Boyd, 1992)

³ Diese Beschreibung ist gültig, wenn die $\chi^{(n)}$ für zunehmende n stetig kleiner werden. Ein solcher Ansatz versagt aber bei vielen resonanten Phänomenen mit starken Feldern, wie z.B. bei Rabi-Oszillationen oder bei Sättigungseffekten.

Daraus lässt sich unter der Annahme ebener Wellen die folgende Wellengleichung gewinnen, in der die Polarisation in einen linearen und einen nichtlinearen Teil aufgespalten wird. In nichtmagnetischen Medien gilt für den Brechungsindex

$$n = \sqrt{\epsilon^{(1)}} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}. \quad (2.4)$$

Damit lassen sich alle linearen Polarisationseffekte im (komplexen) Brechungsindex n zusammenfassen.

$$\nabla^2 \bar{E} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\bar{E} + \frac{1}{\epsilon_0} \bar{P} \right) = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\bar{E} (1 + \chi^{(1)}) + \frac{1}{\epsilon_0} \bar{P}^{(nl)} \right) \quad (2.5)$$

$$\nabla^2 \bar{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{P}^{(nl)}$$

Zur Lösung von (2.5) setzt man das elektrische Feld und die Polarisation als Fourierreihe an:

$$\bar{E} = \sum_n \bar{E}_n(\vec{r}) \cdot \exp(-i\omega_n t) + c.c. \quad (2.6)$$

$$\bar{P}^{(nl)} = \sum_n \bar{P}_n(\vec{r}) \cdot \exp(-i\omega_n t) + c.c.$$

Dadurch bekommt man eine Gleichung, die nur noch ortsabhängig ist:

$$\nabla^2 \bar{E}_n(\vec{r}) + \frac{\omega_n^2 \cdot n(\omega_n)^2}{c^2} \bar{E}_n(\vec{r}) = -\mu_0 \omega_n^2 \bar{P}_n(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Die Polarisation, die jetzt Quellterm eines Feldes E_n ist, schwingt ebenfalls mit der Frequenz ω_n . Wie sieht der explizite Ausdruck für eine solche Polarisation aus? Dafür soll beispielhaft ein Vier-Wellen-Mischprozess betrachtet werden. Eingestrahlt in das nichtlineare Medium werden drei Wellen mit den Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 .

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \bar{E}_1(\vec{r}) \cdot \exp(-i\omega_1 t) + c.c. \\ &+ \bar{E}_2(\vec{r}) \cdot \exp(-i\omega_2 t) + c.c. \\ &+ \bar{E}_3(\vec{r}) \cdot \exp(-i\omega_3 t) + c.c. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nach (2.1) „reagiert“ das isotrope, nichtlineare Medium daraufhin in niedrigster, nicht verschwindender Ordnung ($\chi^{(3)}$) mit einer Polarisation

$$\begin{aligned} \bar{P}^{(nl)} &= \epsilon_0 \left[\chi^{(3)}([\omega_1 + \omega_1 + \omega_1], \omega_1, \omega_1, \omega_1) \cdot \bar{E}_1(\vec{r}) \bar{E}_1(\vec{r}) \bar{E}_1(\vec{r}) \cdot \exp(-i[\omega_1 + \omega_1 + \omega_1]t) \quad \text{a)} \right. \\ &+ \dots \\ &+ 6\chi^{(3)}([\omega_1 + \omega_2 + \omega_3], \omega_1, \omega_2, \omega_3) \cdot \bar{E}_1(\vec{r}) \bar{E}_2(\vec{r}) \bar{E}_3(\vec{r}) \cdot \exp(-i[\omega_1 + \omega_2 + \omega_3]t) \quad \text{b)} \\ &+ 6\chi^{(3)}([\omega_1 - \omega_2 + \omega_3], \omega_1, -\omega_2, \omega_3) \cdot \bar{E}_1(\vec{r}) \bar{E}_2^*(\vec{r}) \bar{E}_3(\vec{r}) \cdot \exp(-i[\omega_1 - \omega_2 + \omega_3]t) \quad \text{c)} \\ &+ \dots + c.c. \left. \right], \end{aligned} \quad (2.9)$$

wobei hier außer a), b) und c) alle weiteren Mischterme (sowie Terme höherer Ordnung) weggelassen wurden. Entsprechende Energiediagramme der parametrischen Prozesse finden sich in Abbildung 3. Der Faktor 6 bei b) und c) rührt von der Zahl der möglichen Permutationen der Felder her, die alle eine Polarisation bei der entsprechenden Frequenz erzeugen. Der Ausdruck c) in der vierten Zeile in (2.9) ist bereits der, der einem CARS-Prozess (vgl. Abschnitt 2.3) zugrunde liegt. Hierbei entsteht eine Polarisation bei der Frequenz $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$.

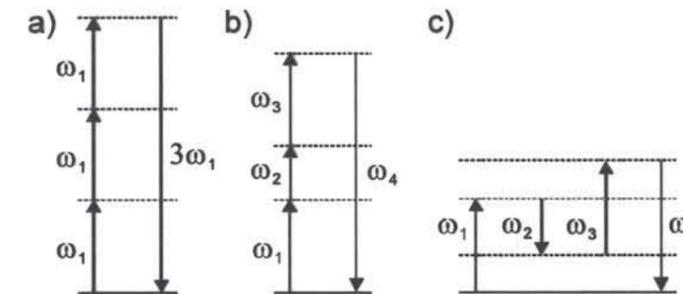


Abbildung 3: Energiediagramme für die exemplarischen Vier-Wellen-Mischprozesse aus (2.9) für drei beispielhafte Frequenzen $\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$.

Zum weiteren Vorgehen schreibt man nun - vereinfachend - die Felder E_n aus (2.8) als ebene Wellen mit einer Einhüllenden $A_n(z)$, wobei man zusätzlich den Wellenvektor k_n wie folgt einführt:

$$\begin{aligned} \bar{k}_n &= \frac{n(\omega_n)}{c} \cdot \hat{k}_n \\ \bar{E}_n(\vec{r}) &\stackrel{\hat{k}_n = \hat{z}}{=} A_n(z) \cdot \exp(ik_n z) + c.c. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dabei ist \hat{k}_n der Richtungsvektor mit Einheitslänge, der der Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle entspricht. Im weiteren Verlauf wird diese immer als z-Richtung angenommen, dadurch kann man auf die vektorielle Schreibweise verzichten.

Diesen Ansatz setzt man in (2.7) ein, drückt die Polarisation nach (2.9) aus und macht eine wichtige Vereinfachung, indem man fordert, dass sich die Einhüllenden $A_n(z)$ der elektrischen Felder beim Durchgang durch das nichtlineare Medium nur langsam ändern („slow varying envelope approximation“). Daher kann man die zweifache Ortsableitung vernachlässigen und bekommt einen Satz von gekoppelten Differentialgleichungen für die Einhüllenden A_n . Außerdem vernachlässigt man Absorption im Medium. Für den oben bereits herausgegriffenen Vierwellen-Mischprozess $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ lautet die Gleichung für die Einhüllende des Signals bei ω_4 dann:

$$\frac{\partial A_4(z)}{\partial z} = \frac{\mu_0 i \omega_4^2}{2k_4} \cdot \chi_{1234}^{(3)} \cdot A_1(z) A_2^*(z) A_3(z) \cdot \exp(i\Delta k z) \quad (2.11)$$

Die Indizes des Suszeptibilitätstensors bezeichnen in dieser Notation die entsprechende Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ für die Entstehung einer Polarisation mit Frequenz ω_4 bei Mischen von ω_1, ω_2 und ω_3 , die oft auch als $\chi^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ geschrieben wird. Dabei ist

$$\Delta k z = \Delta \vec{k} \vec{r} = (\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \vec{r}. \quad (2.12)$$

Die vektorielle Summe der Wellenvektoren \vec{k}_n (vgl. Abbildung 4) beinhaltet die unten noch näher beschriebene Phasen(Fehl)anpassung.

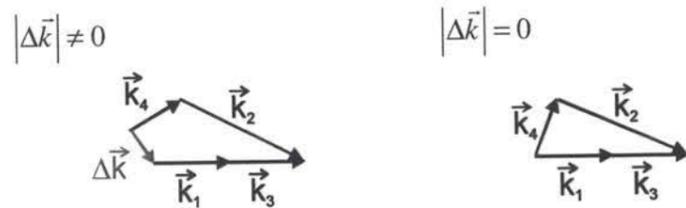


Abbildung 4: Darstellung der Phasen(Fehl)anpassung für den Fall c) aus (2.9) bzw. Abbildung 3. Links ein Fall mit Phasenfehl-anpassung, rechts mit optimaler Phasenanpassung.

In vielen Fällen, speziell bei CARS-Messungen, kann man davon ausgehen, dass die drei einlaufenden Wellen A_1, A_2 und A_3 kaum entleert werden, wenn auf der Länge der nichtlinearen Wechselwirkung im Medium nur ein sehr kleiner Anteil des Feldes mit ω_4 entsteht. Daher nähert man diese durch die entsprechenden Werte vor Eintritt in das Medium.

Die Intensität des Signals ist proportional zur Lösung $A_4(L)$ von (2.11) im Quadrat:

$$I_4(L) = \frac{n(\omega_4)}{2\mu_0 c} |A_4(L)|^2 \approx \frac{\omega_4^4}{\epsilon_0^4 c^4} |\chi_{1234}^{(3)}|^2 \cdot \frac{I_1(0) I_2(0) I_3(0)}{n(\omega_1) n(\omega_2) n(\omega_3) n(\omega_4)} \cdot L^2 \cdot \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right), \quad (2.13)$$

wobei L die Wechselwirkungslänge ist, die bei der Integration von (2.11) als obere Grenze für z eingeführt wurde. Man erkennt in (2.13), dass die Intensität des entstehenden Signals proportional zur Intensität jeder einzelnen im Mischprozess beitragenden Frequenzkomponente des Lichts ist.

Außerdem ist ersichtlich, dass nur dann eine effiziente Frequenzkonversion stattfindet, wenn die so genannte Phasenanpassungs-Bedingung erfüllt ist, wenn also Δk im Argument der sinc²-Funktion nahe Null ist. Ist $|\Delta k|$ ungleich null, so kann das Signal nur auf einer sehr kurzen Wechselwirkungslänge L entstehen.

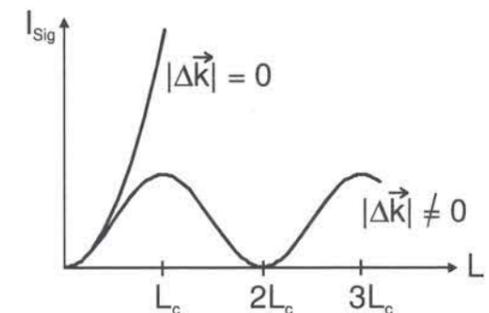


Abbildung 5: Signalintensität mit zunehmender Wechselwirkungslänge L bei Phasenanpassung und im nicht phasenangepassten Fall.

Im *Wellenbild* ergibt sich dies daraus, dass die Signalwellen, die an jeder Stelle des Mediums entstehen, nur dann immer konstruktiv miteinander interferieren, wenn Δk null ist. Ist das der Fall, steigt die Signalintensität (unter Annahme vernachlässigbarer Konversion der eingehenden Wellen) quadratisch an. Ist $|\Delta k|$ ungleich null, ergibt sich eine Oszillation der Signalintensität mit einer charakteristischen Periode $L_c = \pi / |\Delta k|$, die man als „Kohärenzlänge“ bezeichnet. Bei genau der doppelten Kohärenzlänge löschen sich die mit unterschiedlicher Phase entstehenden Signalwellen gerade aus. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5 dargestellt. Für $L \ll L_c$, also bei sehr kurzen Interaktionslängen im nichtlinearen Medium, ist die Signalintensität auch ohne Phasenanpassung vergleichbar dem perfekt phasenangepassten Fall.

Die Tatsache, dass sich durch die nichtlinearen Prozesse neue Frequenzen additiv aus den Frequenzen der Eingangsfelder erzeugen lassen (vgl. (2.9)) und die Bedingung der Phasenanpassung finden sich im *Photonenbild* als Energie- und Impulserhaltung der Photonen wieder. Am Beispiel des Prozesses c) aus (2.9):

$$\begin{aligned} \hbar \omega_4 &= \hbar(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) \\ \hbar \vec{k}_4 &= \hbar(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3). \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.2 Phasenanpassung bei Gaußstrahlen

Die obige Herleitung in Abschnitt 2.1 ging – neben anderer Näherungen – von unendlich ausgedehnten ebenen Wellen aus. Eine wichtige Präzisierung für den Vergleich mit jeder experimentellen Realisierung ist aber, die Gestalt von fokussierten Laserstrahlen realistisch wiederzugeben. Das erreicht man, indem statt ebener Wellen Gaußstrahlen (Abbildung 6) angesetzt werden. Solche Strahlen haben eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung, die einer Gaußkurve entspricht. Deren $1/e$ -Breite $2w$ durchläuft in der Strahltaile bei $z = 0$ ein Minimum von $2w_0$.

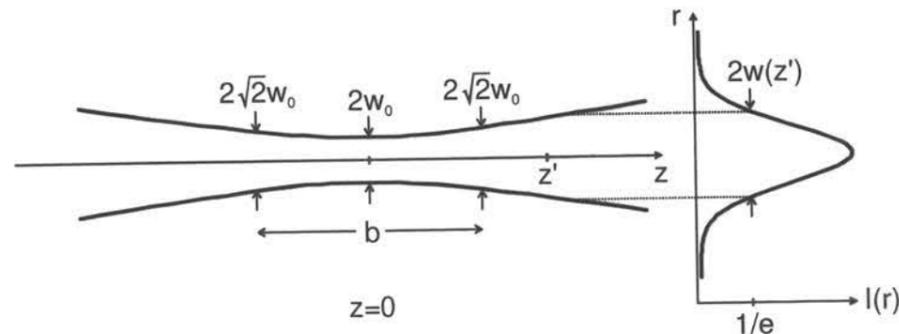
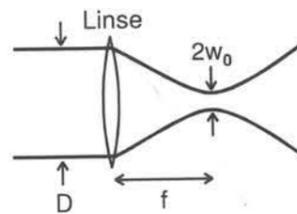


Abbildung 6: Intensitätsverteilung in einem Gauß-Strahl: z bezeichnet die Ausbreitungsrichtung, w_0 ist die Strahltaile und b der konfokale Parameter. Durch einen der Parameter w_0 oder b ist die Geometrie des Strahls vollständig beschrieben, da $b = k \cdot w_0^2$ mit k als Wellenzahl nach (2.10).

Eine genaue Betrachtung (Bjorklund, 1975) für den Prozess $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ zeigt, dass die Verhältnisse für die Phasenanpassung grundsätzlich ähnlich sind: Im Fall einer Interaktionslänge im nichtlinearen Medium, die erheblich kleiner ist als die Kohärenzlänge L_c , kann effizient Signal auch bei Phasenfehlanspassung entstehen. Die Interaktionslänge ergibt sich bei Gaußstrahlen durch die Ausdehnung des Fokalvolumens, die sich mit dem konfokalen Parameter b angeben lässt.

Für Gaußstrahlen gilt⁴ bei Fokussierung mit einer Linse der Brennweite f :



$$b = k \cdot w_0^2 = f^2 \cdot \frac{8\lambda}{\pi \cdot D^2} \quad (2.15)$$

Abbildung 7: Fokussieren eines Gaußstrahls, wobei k die Wellenzahl, λ die Wellenlänge und D der Strahldurchmesser vor der Fokussierung ist.

Quantitativ ist die Intensität des $\chi^{(3)}$ -Signals mit $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ nach (Bjorklund, 1975) proportional zum Faktor F , der sich folgendermaßen berechnet:

$$F = \pi^2 \cdot \exp(-b|\Delta k|) \quad (2.16)$$

Dieser Ausdruck (aufgetragen in Abbildung 8) gilt dann, wenn der konfokale Parameter b viel kleiner ist als die Dicke des nichtlinearen Mediums, die gesamte Fokalregion im Medium liegt, und außerdem die Strahltaile w_0 der wechselwirkenden Felder näherungsweise identisch sind. All diese Bedingungen sind bei der Erzeugung von CARS-Signal im Fokus eines Mikroskopobjektivs gut erfüllt.

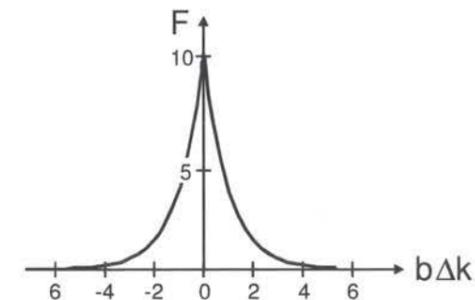


Abbildung 8: Relative Signalintensität für die Entstehung eines $\chi^{(3)}$ -Signals im Prozess $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ bei Fokussierung eines Gaußstrahls nach (2.16). Ist b klein genug, das Licht also ausreichend stark fokussiert, so entsteht auch für $|\Delta k| > 0$ effektiv nichtlineares Signal.

⁴ nach New Focus, Katalog Nr. 12, „international edition“, Seite 192 (2004)

2.3 Theoretisches Verständnis von CARS

Bei einem CARS-Prozess entsteht wie im allgemeinen Fall (2.9), Prozess c), ein Signal bei $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, nur dass der Vorgang in diesem Fall durch resonante Schwingungsniveaus des Mediums verstärkt ist. Eine genaue Analyse der frequenzabhängigen Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$, zum Beispiel zu finden bei (Levenson, 1988), zeigt nämlich, dass diese immer dann eine resonante Überhöhung zeigen, wenn mindestens eine der im Energieniveaudiagramm eingezeichneten additiven Frequenzen auf einem molekularen Energieniveau zu liegen kommt (Abbildung 9).

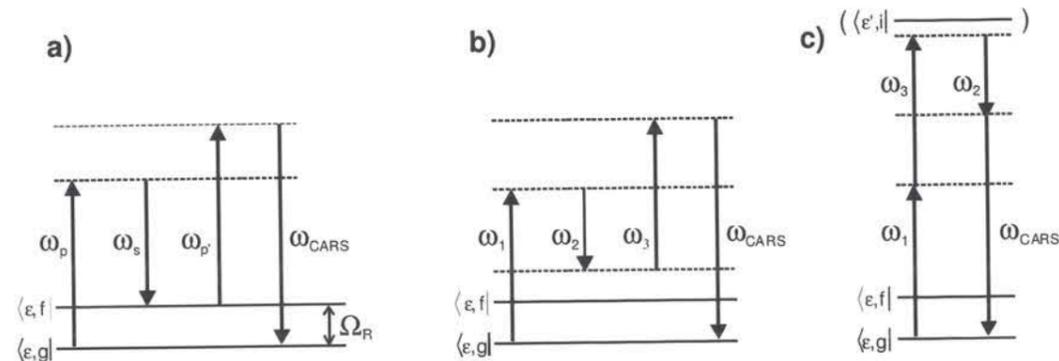


Abbildung 9a): Darstellung eines resonanten CARS-Prozesses, wobei $|\epsilon, g\rangle$ und $|\epsilon, f\rangle$ zwei Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand ϵ sind, deren Raman-Übergangsfrequenz Ω_R beträgt. Pump- (ω_p) und Stokes-Frequenz (ω_s) mit $\omega_p - \omega_s = \Omega_R$ populieren resonant das Niveau $|\epsilon, i\rangle$, dabei entsteht mit der Probe-Frequenz ($\omega_{p'}$) das gewünschte CARS-Signal (ω_{CARS}). **b):** Nichtresonanter Vier-Wellenmischprozess mit $\omega_p - \omega_s \neq \Omega_R$, der ebenfalls ein blauverschobenes, aber nicht resonant verstärktes Signal (ω_{CARS}) liefert. **c):** Alternative Darstellung zu b), die zeigt, dass der bezüglich $|\epsilon, g\rangle$ und $|\epsilon, f\rangle$ nichtresonante Prozess unter Umständen durch eine Zweiphotonenresonanz mit einem elektronisch angeregten Zustand ϵ' verstärkt werden kann.

Im Fall von CARS verwendet man für die beteiligten Felder eine eigene Nomenklatur: Die erste Frequenz bezeichnet man als „Pump“ (im Weiteren dargestellt durch das Symbol ω_p), die zweite als „Stokes“ (ω_s) entsprechend einem Stokes-Übergang bei spontaner Raman-Streuung. Die Frequenzdifferenz ($\omega_s - \omega_p$) zwischen Pump und Stokes ist es, die bei CARS resonant mit einem molekularen Übergang Ω_R ist. Die dritte Frequenz, die in aller Regel mit ω_p übereinstimmt, wird als „Probe“ ($\omega_{p'}$) bezeichnet, und die durch die nichtlineare Wechselwirkung entstehende vierte Frequenz ist das gewünschte CARS-Signal ω_{CARS} , das der Frequenz des Anti-Stokes-Übergangs bei spontaner Ramanstreuung mit einem anregenden Laser bei $\omega_p = \omega_{p'}$ entspricht. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 9a) dargestellt.

In Abbildung 9b) und c) sind nochmals zusammengefasst nichtresonante Prozesse aufgeführt, die ebenfalls ein Signal bei $\omega_{CARS} = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ ergeben, das bei der Messung von CARS-Spektren für einen nicht verschwindenden, unerwünschten Untergrund sorgt.

2.3.1 Das CARS-Spektrum

Vernachlässigt man die Beteiligung von elektronisch angeregten Zuständen (ϵ' in Abbildung 9c), so lässt sich die Suszeptibilität dritter Ordnung, die zum zu messenden CARS-Signal führt, angeben durch:

$$\begin{aligned} \chi_{CARS}^{(3)} &= \chi_{res}^{(3)}(\omega_{CARS}, \omega_p, \omega_s, \omega_{p'}) + \chi_{nr}^{(3)} \\ &= \frac{C_{res}}{\Omega_R - (\omega_p - \omega_s) - i\Gamma_R} + \chi_{nr}^{(3)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die nichtresonanten Anteile verhalten sich in einem kleinen Frequenzintervall nahezu frequenzunabhängig, daher wird $\chi_{nr}^{(3)}$ hier als konstant und reell angesetzt. Der resonante Anteil $\chi_{res}^{(3)}$ wird durch die zum resonanten Streuquerschnitt proportionale Konstante C_{res} und den Resonanznenner⁵ mit der Raman-Linienbreite Γ_R wiedergegeben (Abbildung 10a). Das $\chi_{res}^{(3)}$ bietet damit Zugriff auf alle molekularen Informationen, die prinzipiell auch durch spontane Ramanstreuung zugänglich sind.

Das eigentliche CARS-Signal ist nach (2.13) für monochromatische ω_p , ω_s und $\omega_{p'}$ proportional zu

$$\begin{aligned} I_{CARS} &\propto \left| \chi_{CARS}^{(3)} \right|^2 \cdot I(\omega_p) I(\omega_s) I(\omega_{p'}) = \left| \chi_{res}^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)} \right|^2 \cdot I(\omega_p) I(\omega_s) I(\omega_{p'}) \\ &= \left(\left| \chi_{res}^{(3)} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \chi_{res}^{(3)} \cdot \chi_{nr}^{(3)*} \right\} + \left| \chi_{nr}^{(3)} \right|^2 \right) \cdot I(\omega_p) I(\omega_s) I(\omega_{p'}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Es wird deutlich, dass im Betragsquadrat durch die kohärente Signalentstehung bei CARS ein „Interferenzterm“ zwischen resonantem und nichtresonantem Beitrag auftritt, der dafür sorgt, dass die CARS-Spektren immer dann, wenn ein nennenswerter Beitrag von $\chi_{nr}^{(3)}$ vorliegt, von der symmetrischen Bandenform abweichen und ihre charakteristische Form zeigen (Abbildung 10b).

Oft sind solche Spektren daher schwierig zu interpretieren – die Daten wie Ramanfrequenz Ω_R und Linienbreite Γ_R lassen sich zumindest nicht sofort entnehmen. Die kohärente Eigenschaft des CARS-Signals kann man aber auch benutzen, um durch Eingriffe in die Phase der beteiligten Felder dafür zu sorgen, dass nur die resonanten Anteile konstruktiv interferieren, während die nichtresonanten Anteile durch destruktive Interferenz unterdrückt werden – dazu mehr in Abschnitt 2.5.

⁵ Diese Form des Resonanznenners folgt aus der üblichen Näherung für $(\omega_p - \omega_s)$ nahe der Resonanz Ω_R und relativ kleine Linienbreiten Γ_R .

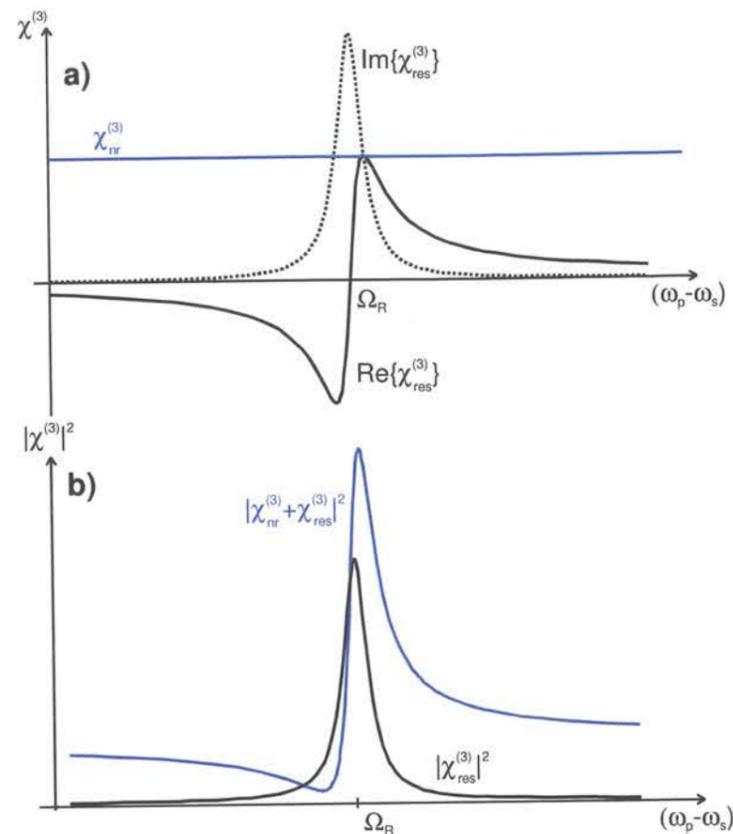


Abbildung 10a): Darstellung von Real- und Imaginärteil des resonanten $\chi^{(3)}_{res}$ mit $\Gamma_R = \Omega_R / 300$ und des näherungsweise frequenzunabhängigen $\chi^{(3)}_{nr}$, das hier gleich $1/100$ Cres gesetzt wurde. Siehe dazu Gleichung (2.17). **b):** Spektraler Verlauf eines CARS-Spektrums nach (2.18), bei rein resonantem $\chi^{(3)}$ und mit nichtresonantem Hintergrund durch $\chi^{(3)}_{nr}$ (Parameter wie in a).

2.3.2 Molekulare Information in $\chi^{(3)}_{CARS}$

Soeben wurde für das resonante $\chi^{(3)}_{CARS}$ eine empirische Resonanzfunktion angesetzt; zuvor war schon die Rede davon gewesen, dass die Suszeptibilitäten molekulare Informationen beinhalten. Den quantitativen Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und der quantenmechanischen Wellenfunktion des betrachteten Moleküls kann eine „halbklassische“⁶ zeitabhängige Störungsrechnung ausgehend von der Schrödingergleichung des Moleküls liefern. Ziel ist, den unter dem Einfluß des Lichtfeldes gestörten Zustand des Moleküls als Linearkombination seiner ungestörten Zustände zu beschreiben. Diese Vorgehensweise wird im Anhang A skizziert, hier wird nur das Ergebnis mitgeteilt.

Die Brücke von molekularen Wellenfunktionen zur makroskopischen Eigenschaft der Suszeptibilität wird durch die Polarisation geschlagen, denn außer (2.1) wird die Polarisation mikroskopisch durch die „Dipoldichte“ beschrieben:

⁶ halbklassisch meint hier, dass das elektrische Feld klassisch behandelt wird, während die Eigenschaften des Moleküls durch quantenmechanische Wellenfunktionen beschrieben werden.

$$\bar{P} = \frac{1}{V} \sum_i \bar{\mu}_i = {}^1N \langle \bar{\mu} \rangle, \quad (2.19)$$

wobei μ_i die molekularen Dipolmomente sind und die Summation über alle Moleküle im Volumen V läuft. Für homogene Medien ist dies gleich der Ein-Teilchendichte 1N multipliziert mit dem Erwartungswert des Dipolmoments.

Der Vergleich nach Frequenzen und Potenzen des elektrischen Feldes zwischen (2.1) und (2.19) liefert aus der molekularen Eigenschaft des Erwartungswerts des Dipolmoments die entsprechenden Suszeptibilitäten. Die Polarisation, die Quellterm für den CARS-Prozess ist, lautet (vgl. (Dudovich, 2003) sowie Anhang A):

$$P^{(3)}(\omega) = -{}^1N \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \sum_s \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \mu_{sg} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega_{rg})(\omega_0 - \omega_{sg})} \cdot \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{1}{\Omega - \omega_{fg} - i\Gamma_2} E(\omega - \Omega) \cdot \int_0^\infty d\omega' E^*(\omega') E(\Omega + \omega') \right] + c.c., \quad (2.20)$$

wobei $|g\rangle$ der Grundzustand des ungestörten Moleküls, $|f\rangle$, $|r\rangle$ und $|s\rangle$ intermediäre Zustände des Moleküls in der Störungsrechnung und die μ_{ab} Dipol-Matrixelemente sind (vgl. Abbildung 11). Die Summation läuft über alle möglichen intermediären Zustände des Moleküls. Angenommen für diese Näherung ist ein beliebiges Anregungsspektrum (das ω_p , ω_s und ω_p' enthält), welches nichtresonant mit angeregten elektronischen Zuständen des Moleküls ist und eine Zentralfrequenz von ω_0 hat.

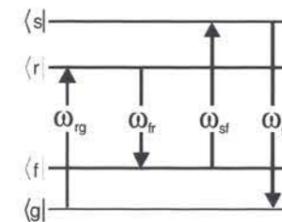


Abbildung 11: Schema zur Nomenklatur der Molekülzustände und Übergangsfrequenzen

Für monochromatische Anregungsfrequenzen ω_p , ω_s und ω_p' erübrigt sich die spektrale Integration in (2.20) und man kann für einen einzigen Raman-Übergang zwischen $|g\rangle$ und $|f\rangle$ mit $\omega_{fg} = \Omega_R$ schließlich einen Ausdruck entsprechend (2.17) erhalten. Die Summation über alle Dipolmatrixelemente „verschwindet“ dabei in der Konstante C_{res} , bzw. im $\chi^{(3)}_{nr}$.

Ein sehr breitbandiger Grenzfall ist single-beam CARS, das in 2.5 ausführlich beschrieben wird. Dabei werden die Integrationen in (2.20) der entscheidende Ausgangspunkt für die theoretische Betrachtung sein.

2.3.3 CARS in der Zeitdomäne⁷

Diesem ausführlich dargelegten Bild der Signalentstehung in der Frequenzdomäne steht die Beschreibung in der Zeitdomäne gegenüber. In der Zeitdomäne fragt man das CARS-Signal nicht durch gleichzeitig eingestrahlte Frequenzen ab, sondern durch Pump- und Stokes-Pulse und einen Probepuls mit einer variablen Zeitverzögerung τ (Schema siehe Abbildung 12).

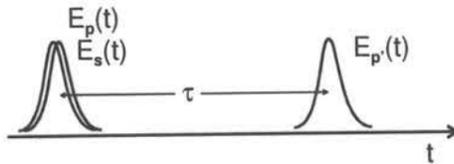


Abbildung 12: Ablauf zeitaufgelösten CARS⁷ mit fs-Pulsen. Darstellung der Pulsfolge mit Pump (E_p) und Stokes (E_s) zum Zeitpunkt t und um τ verzögertem Abfragepuls („Probe“, E_p).

Dabei findet man stets bei zeitlicher Überlagerung aller Pulse ($\tau = 0$) ein sehr starkes Signal, das durch den nichtresonanten Untergrund bestimmt ist. Sobald aber der Probepuls zeitlich nicht mehr mit Pump- und Stokespuls überlappt, ist das praktisch instantan entstehende nichtresonante Untergrundsignal abgefallen und man misst nur noch Beiträge durch resonante CARS-Prozesse.

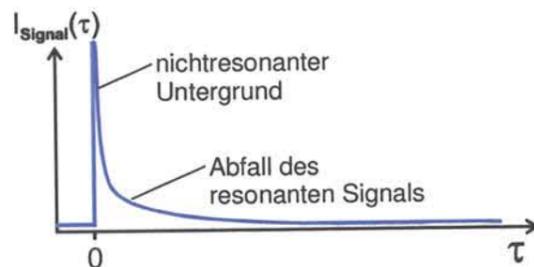


Abbildung 13: Nichtresonanter Untergrund und Abfall des Signals bei zeitaufgelöstem CARS.

Das gemessene CARS-Signal zeigt jedoch auch einen – diesmal vergleichsweise langsamen – Abfall (Abbildung 13), der im Wesentlichen durch die Dekohärenz des molekularen Ensembles bestimmt wird (Dephasierung durch Stöße).

In der Zeitdomäne lautet die nichtlineare Polarisation⁸ ganz allgemein:

$$P^{(3)}(t) = -^1N \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \sum_s \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \mu_{gs} \cdot \exp(-i\omega_{gs}t) \cdot \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E(t_1) \cdot E^*(t_2) \cdot E(t_3) \cdot \exp(i\omega_{rg}t_1) \cdot \exp(i\omega_{fr}t_2) \cdot \exp(i\omega_{sf}t_3). \quad (2.21)$$

Die μ_{ab} sind dabei Übergangsdipolmomente und $\omega_{ab} = \omega_b - \omega_a$ Übergangsfrequenzen zwischen zwei Eigenzuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ des Moleküls. Die schematische Lage der Niveaus für die Beschreibung eines CARS-Prozesses ist in Abbildung 11 gezeigt. In diesem Ausdruck werden die endlichen Lebensdauern der Niveaus zur Vereinfachung nicht berücksichtigt.

Für das in Abbildung 12 gezeigte Pulsschema kann dieser Ausdruck deutlich vereinfacht werden, wenn man annimmt, dass Pump- und Stokespuls zur Zeit $t = 0$ und der Probepuls nach einer Verzögerung bei der Zeit $t = \tau$ mit der Materie wechselwirken, und man außerdem den Grenzfall sehr kurzer Laserpulse anwendet. Für sehr kurze Pulse kann man die $E(t_n)$ näherungsweise als Deltafunktionen zu den Zeiten $t = 0$ für $E(t_1) = E_p(t)$ und $E(t_2) = E_s(t)$, bzw. $t = \tau$ für $E(t_3) = E_p(t)$ ansetzen.

Dadurch lassen sich die Integrationen aus (2.21) sofort ausführen. Fasst man außerdem alle molekülspezifischen Größen für ein Ramaniveau f in der Konstante C_f zusammen, erhält man für die Polarisation zur Zeit τ :

$$P^{(3)}(\tau) = E_p(t_0) \cdot E_s^*(t_0) \cdot E_p(t_0 + \tau) \cdot \sum_f C_f \cdot \exp(i\omega_{fg}\tau). \quad (2.22)$$

Das detektierte Signal ist proportional zum Betragsquadrat der Polarisation:

$$I_{\text{CARS}}(\tau) \propto |P^{(3)}(\tau)|^2 = I_p \cdot I_s \cdot I_p \cdot \left\{ \sum_f C_f^2 + \sum_{f \neq f'} C_f \cdot C_{f'} \cos[(\omega_{fg} - \omega_{f'g})\tau] \right\}. \quad (2.23)$$

Man erkennt, dass das Signal für verschiedene τ mit den Ramanfrequenzen ω_{fg} (für $f = g$ oder $f' = g$) und allen denkbaren Schwebungsfrequenzen (für $f \neq g$ und $f' \neq g$) oszilliert. Der Abfall des Signals durch die endliche Lebensdauer der Raman-Niveaus bzw. durch Dephasierung ist in dieser Vereinfachung nicht wiedergegeben, kann aber später empirisch wieder z. B. über ein Modell mit T_1 und T_2 -Zeiten (Levenson, 1988) eingeführt werden.

Die Gleichung (2.23) gilt so nur für den Grenzfall beliebig kurzer Pulse. Diese Näherung ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Pulsdauer kürzer ist als die Periode der Molekülschwingungen oder deren Schwebungen: Für Pulse mit einer begrenzten spektralen Breite, dadurch endlicher Dauer, können ausschließlich solche Schwingungen bzw. Schwebungen zu Oszillationen im Signal beitragen, die langsamer sind als die Pulsdauer.

⁸ Dieser Ausdruck wird in Anhang A durch zeitabhängige Störungsrechnung hergeleitet.

⁷ für eine ausführliche theoretische Betrachtung siehe z.B. (Lang, 2001) und (Mukamel, 1995)

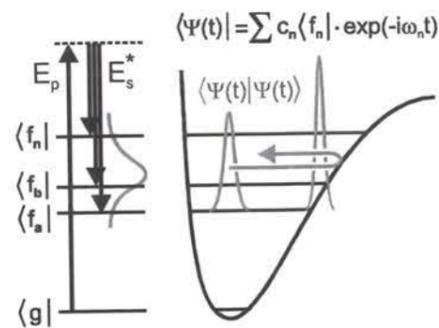


Abbildung 14: Entstehung eines umlaufenden Vibrationswellenpakets durch impulsive Raman-Streuung

Das kann man im Wellenpaket-Bild (Abbildung 14) leicht verstehen: Ein Wellenpaket als kohärente Superposition von Eigenzuständen $|f_n\rangle$, jeweils multipliziert mit den quantenmechanischen Phasenfaktoren $\exp(-i\omega_n t)$, kann nur angeregt werden, wenn die Bandbreite des Laserpulses ausreichend ist, um mehrere Niveaus gleichzeitig zu überstreichen.

Daher kann man in zeitaufgelösten CARS-Experimenten je nach Pulsdauer entweder nur Schwebungen zwischen benachbarten Niveaus oder, bei ausreichend breiten Pulsen, direkte Oszillationen der entsprechenden Niveaus beobachten. Im ersten Fall (Abbildung 15 oben) besteht das Wellenpaket nur aus den Zustandsfunktionen der angeregten (Vibrations-)niveaus (in Abbildung 15 als f_a , f_b bezeichnet) – die so beobachtbaren Oszillationen im Signal entsprechen den oben angesprochenen Schwebungstermen mit $f \neq g$ und $f' \neq g$ in Gleichung (2.23). Im zweiten Fall ist das Grundzustandsniveau g in der kohärenten Superposition des Wellenpakets enthalten, entsprechend der Terme mit $f = g$ oder $f' = g$ in (2.23).

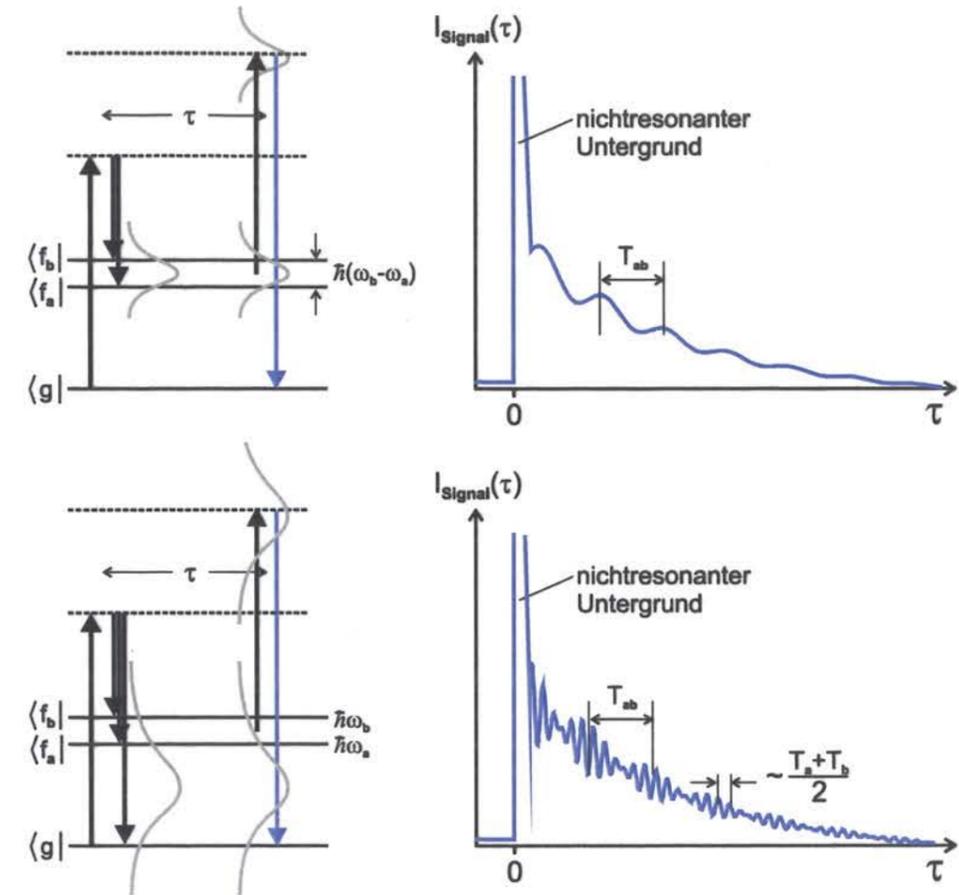


Abbildung 15: Darstellung molekularer Wellenpaketdynamik bei zeitaufgelöstem CARS. Die Oszillationen wurden simuliert nach (2.23) mit den frei gewählten Parametern $T_a = 1,2 \cdot T_b$, wobei zusätzlich identische Relaxationseffekte für alle Niveaus mit $T_1 = 20 \cdot T_a$ und $T_2 = T_1/2$ berücksichtigt wurden und der um Größenordnungen stärkere nicht-resonante Untergrund angedeutet wurde. **Oben:** Zu sehen ist der Fall mit Pulsen geringer Bandbreite (entsprechen langer Dauer), die als Wellenpaket eine kohärente Superposition der Wellenfunktionen der Eigenzustände $|f_a\rangle$ und $|f_b\rangle$ anregen können. Beobachtet wird die Dynamik dieses Wellenpakets, mit der Schwebungsperiode $T_{ab} = 2\pi/(\omega_b - \omega_a)$. Der exponentielle Abfall des Signals für $\tau > 0$ kommt sowohl durch die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände (T_1 -Zeit) als auch die Dephasierungszeit (T_2) zustande, die beide in der einfachen Betrachtung von (2.21) vernachlässigt wurden. **Unten:** für sehr kurze und damit spektral breite Pulse kann man nicht nur die Schwebungen, sondern die Dynamik der Niveaus selbst beobachten ($T_a = 2\pi/(\omega_a)$, T_b entsprechend). Man beachte in beiden Fällen die Separation des sehr starken nichtresonanten Untergrunds für $\tau > 0$.

2.4 Experimentelle Varianten von CARS

Die experimentellen Realisierungen von CARS lassen sich zunächst nach der verwendeten Phasenanpassung charakterisieren. Zusätzlich unterscheidet man dann unterschiedliche Methoden zur Aufnahme des CARS-Signals.

2.4.1 Methoden der Phasenanpassung

Für die Phasenanpassung kann man zwei grundsätzliche Wege gehen. Zum einen kann man versuchen, die Phasenfehlanspassung zu minimieren, so dass das Signal über eine möglichst lange Interaktionslänge gemäß (2.13) entstehen kann.

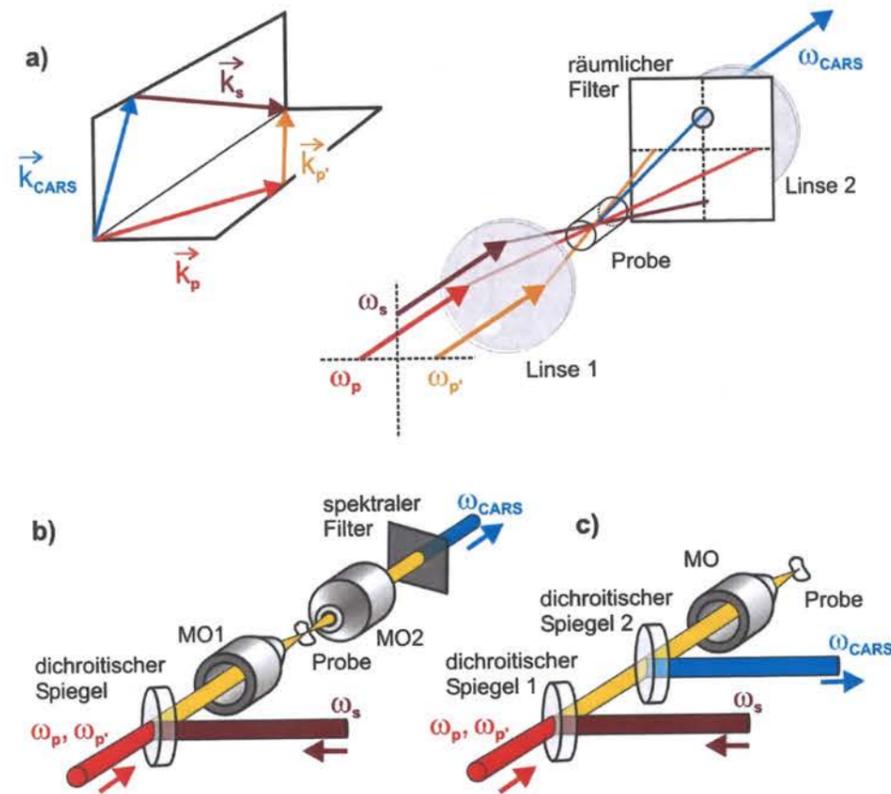


Abbildung 16: Methoden der Phasenanpassung für CARS. MO: Mikroskopobjektive, die Indizes p, s, p' stehen wie gehabt für „Pump“, „Stokes“ und „Probe“. **a):** CARS mit Phasenanpassung in der so genannten „folded BOXCARS“-Geometrie. Das CARS-Signal entsteht mit Laserstrahlcharakteristik in der eingezeichneten Richtung und kann räumlich sehr gut abgetrennt werden. **b):** CARS unter der Bedingung starker Fokussierung mit kollinearere Anregungsgeometrie. Detektiert wird ω_{CARS} nach spektraler Filterung in Vorwärtsrichtung (forward CARS, F-CARS). **c):** Epi-CARS (E-CARS): Prinzipiell wie b), nur dass hier das zurückgestreute CARS-Signal über einen dichroitischen Spiegel extrahiert und detektiert wird.

Um eine möglichst große Interaktionslänge zu erreichen, strahlt man Pump-, Stokes- und Probestrahlen in einem Winkel zueinander auf die Probe ein, damit durch die Geometrie das Δk möglichst klein wird. Die typischerweise hierfür verwendete Geometrie ist die

„folded BOXCARS“-Anordnung, die in Abbildung 16a) eingezeichnet ist. Der große Vorteil dieser Vorgehensweise ist das nach (2.14) räumlich gerichtet entstehende Signal, das leicht durch eine Blende vom Untergrund abgetrennt werden kann.

Wie in Abschnitt 2.1 bereits festgestellt wurde, ist die zweite Möglichkeit zu einem CARS-Signal zu gelangen eine Verkürzung der Wechselwirkungslänge unterhalb der Kohärenzlänge L_c . Für Laserstrahlen, die mit Mikroskopobjektiven hoher numerischer Apertur fokussiert werden, wird der konfokale Parameter b und damit das Fokalvolumen so klein, dass diese Bedingung erfüllt ist (vergleiche Abschnitt 2.2). Man kann also eine kollineare Geometrie der Anregungsstrahlen verwenden, da so die Apertur des Mikroskopobjektivs optimal ausgefüllt wird und damit der Fokus mit der kleinsten Strahltaile w_0 entstehen kann. Eine solche kollineare Anregungsgeometrie ist in Abbildung 16b) und c) gezeigt.

Das CARS-Signal kann jetzt jedoch nicht mehr räumlich abgetrennt werden, sondern muss durch spektrale Filterung gewonnen werden, was große Ansprüche an die Unterdrückung und Flankensteilheit des Filters stellt. Da das Signal in Vorwärtsrichtung entsteht, bezeichnet man diese Detektion als „forward-CARS“ (F-CARS). Weil durch die harte Fokussierung aber für praktisch jede Kombination von Wellenvektoren der einlaufenden Strahlen ein Vier-Wellen-Mischsignal entsteht, kann sogar in rücklaufender Richtung ein CARS-Signal detektiert werden (Abbildung 16c)! Diese Detektionsmethode wiederum wird als „epi-CARS“ (E-CARS) bezeichnet (Cheng, 2001).

2.4.2 Spektrale Detektion

• Pikosekunden-CARS

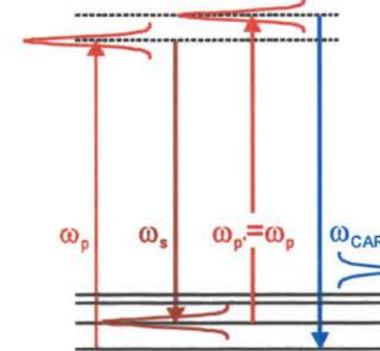


Abbildung 17: Pikosekunden-CARS

Um nun das CARS Signal spektral aufgelöst aufzunehmen, verwendet man in einem traditionellen Ansatz spektral schmalbandige gepulste Laser, bei denen die Frequenzdifferenz $\omega_p - \omega_s$ zwischen Pump- und Stokes-Laser durchgeföhrt wird (Abbildung 17). Auf diese Weise fragt man nacheinander für jedes $\omega_p - \omega_s$ das blauverschobene Signal ab und bekommt schließlich ein CARS-Spektrum. Vorteilhaft ist die hohe spektrale Auflösung, die im Wesentlichen nur durch die Bandbreite der Laser beschränkt ist.

Natürlich will man möglichst kurze Pulse, um die nichtlineare Signalentstehung über eine hohe Spitzenintensität nach (2.13) zu maximieren, andererseits soll die spektrale Bandbreite der Laser nicht größer sein als die Raman-Linienbreiten, um die Spektren gut aufzulösen. Diese Überlegungen führen zu optimalen Pulsdauern im Bereich von 1-2 Pikosekunden. Der große Nachteil dieser Methode ist aber, dass die Aufnahme eines Spektrums ziemlich lange dauert und vor allem sehr stabile und untereinander synchronisierte Laserquellen eingesetzt werden müssen (Potma, 2002).

• Multiplex-CARS

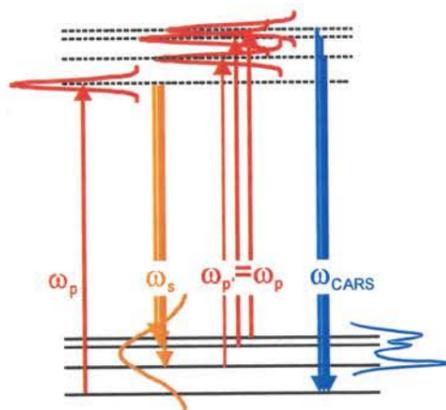


Abbildung 18: Multiplex-CARS. Hier werden ω_p und ω_p schmalbandig gewählt, während durch den spektral breitbandigen Puls für ω_s alle Niveaus auf einmal populiert und damit gleichzeitig abgefragt werden können.

Spektrum äußern, wie das bei der punktwisen Aufnahme (Abbildung 17) der Fall ist (Müller, 2002).

• „Single beam“-CARS

Bei Verwendung einer kollinearen Anregungsgeometrie liegt es nahe, das CARS-Signal durch einen einzigen, spektral breiten Puls zu erzeugen, der alle Frequenzkomponenten ω_p , ω_s und ω_p enthält. Um überhaupt ein Signal zu erhalten, muss natürlich die Bandbreite des Pulses größer sein, als der Abstand der Energieniveaus Ω_R .

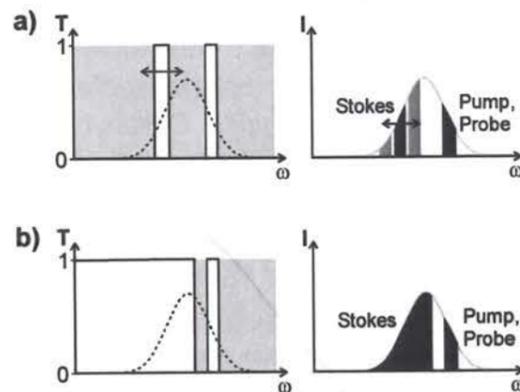


Abbildung 19: Mögliche Schemata zum Amplitudenshaping für ein spektral aufgelöstes „single beam“-CARS. Links: Transmission T , rechts Intensität I gegen ω . **a):** Ausschneiden von Pump-/Probe- und Stokes-Spektrum, wobei letzteres spektral durchgefahren wird. **b):** Gleicher Ansatz für ein Multiplex-CARS.

Beim so genannten Multiplex CARS verwendet man bewusst einen spektral breitbandigen Stokes-Puls. Damit können durch Pump und Stokes alle Raman-Niveaus angeregt werden, die innerhalb der Bandbreite des Stokes-Pulses liegen (Abbildung 18). Alle nun populierten Ramaniveaus werden darauf durch einen spektral wieder schmalbandigen Probe-Puls gleichzeitig abgefragt. Das CARS-Spektrum findet sich jetzt in der spektralen Intensitätsverteilung des entstehenden Signals. Auf diese Weise lässt sich die gewünschte spektrale Information innerhalb nur eines „Schusses“ mit den drei Pulsen ω_p , ω_s und ω_p abfragen und somit viel schneller gewinnen. Gleichzeitig bietet das parallele Abfragen des Spektrums den großen Vorteil, dass Schwankungen der Laser sich nicht mehr durch Artefakte im

Spektrum äußern, wie das bei der punktwisen Aufnahme (Abbildung 17) der Fall ist

Im Gegensatz zum Multiplex-CARS, bei dem nur der Stokes-Puls breitbandig ist, erhält man so aber ohne weitere Maßnahmen kein spektral aufgelöstes Spektrum mehr. Dadurch, dass alle Frequenzkomponenten des Pulses als Pump und als Probe wirken können, wird das Signal so verbreitert, dass sich praktisch keine Struktur mehr ausmachen lässt. Zudem dominiert noch der nichtresonante Hintergrund! „Single beam“-CARS kann also – bei Detektion in der Frequenzdomäne – nur dann erfolgreich eingesetzt werden, wenn man die spektrale Auflösung wiederherstellt und den nichtresonanten Hintergrund unterdrückt.

Eine sofort einsichtige Methode ist, die spektrale Amplitude eines breitbandigen Pulses so zu formen, dass man aus dem im Spektrum sehr breiten Puls Bereiche ausschneidet, die als Pump, Probe und Stokes

dienen. Dabei kann man sowohl ein Schema analog zu einem Pikosekunden-CARS-Experiment realisieren (Abbildung 19a), als auch ein Multiplex-CARS (Abbildung 19b).

Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass man auf einen guten Teil der Pulsenergie verzichtet und die maskierten Anteile „wegwirft“. Die alternative Möglichkeit ist die kohärente Kontrolle des CARS-Prozesses über die Spektrale Phase des Anregungspulses, die im Abschnitt 2.5 beschrieben wird.

Bei allen vorgestellten Schemata, die auf der spektralen Detektion des CARS-Signals beruhen, hat man es immer mit dem Problem des nichtresonanten Hintergrunds zu tun. Man kann diesen zum Beispiel durch ausgeklügelte Polarisations-Schemata unterdrücken, oder es durch CARS in der Zeitdomäne (vgl. 2.3.3) umgehen. Hier fällt das nichtresonante Signal, das quasi-instantan entsteht, für Verzögerungen $\tau > 0$ zwischen Pump-/Stokes- und Probepuls sehr schnell bis auf null ab (siehe Abbildung 13).

2.4.3 Zeitaufgelöste Detektion

Zeitaufgelöste CARS-Experimente mit fs-Pulsen (Abschnitt 2.3.3) werden häufig in der BOXCARS-Geometrie durchgeführt (Levenson, 1988), es ist aber auch bereits erfolgreich eine kollineare Geometrie für zeitaufgelöste fs-CARS-Mikroskopie eingesetzt worden (Volkmer, 2002). Allen Experimenten ist gemeinsam, dass eine Transiente des Signals (vgl. Abbildung 15) gemessen wird, indem über eine Umwegstrecke eine Verzögerung τ zwischen Pump-/Stokes- und Probepuls durchgeführt wird. Die spektrale Information über die Lage der Niveaus – beziehungsweise die Energiedifferenz im Fall von Schwebungsfrequenzen – erhält man aus einer Fouriertransformation dieser Daten aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne.

Der große Vorteil von Experimenten in der Zeitdomäne ist die Unterdrückung des Untergrunds und vor allem die Möglichkeit, auch intermediäre Molekülzustände mit Lebensdauern im Bereich von wenigen ps zu untersuchen (Skenderovic, 2004).

Die Tatsache, dass die spektrale Information auf dem Weg der Fouriertransformation (FT) gewonnen wird, hat wie bei allen FT-Spektroskopietechniken zur Folge, dass die instrumentelle Auflösung primär durch die mögliche Länge der Transiente – und damit die maximale Verzögerungszeit τ – begrenzt wird. Das Abbrechen der Messung bei einem τ_{max} entspricht nämlich der Multiplikation der Zeitdaten mit einer Rechteckfunktion, was sich in der Frequenzdomäne durch eine Faltung mit der Fouriertransformierten der Rechteckfunktion, einer *sinc*-Funktion, bemerkbar macht. Da durch die Nebenmaxima der *sinc*-Funktion Artefakte im Spektrum auftreten können, kann man die Zeitdaten stattdessen mit einer langsamer gegen null abfallenden Funktion multiplizieren, die selbst eine Fouriertransformierte ohne Nebenmaxima hat. Die sogenannte Apodisation, verschlechtert allerdings die maximal mögliche Auflösung in der Frequenzdomäne wieder etwas, wird wegen der Vorzüge der Unterdrückung von Artefakten aber auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommen.

2.5 Kohärent kontrolliertes single-beam CARS

In Abschnitt 2.4.2 wurde darauf hingewiesen, dass single-beam-CARS mit fs-Pulsen primär keine spektrale Auflösung von Raman-Niveaus gestattet. Die kohärente Kontrolle (Abschnitt 1.2) des CARS-Prozesses eröffnet einem hierbei jedoch verschiedene Auswege, um erfolgreich mit hoher Auflösung CARS-Spektren mit nur einem gepulsten Laser aufzunehmen (Dudovich, 2003). Im letztgenannten Fall gelang eine Auflösung von etwa 30cm^{-1} bei einer spektralen Breite des Anregungspulses von etwa 2100cm^{-1} , was einer um Faktor 70 besseren Auflösung entspricht!

Der Schlüssel dazu, bei „single beam“-CARS höhere spektrale Auflösung und gleichzeitige Unterdrückung des nichtresonanten Untergrunds zu erreichen, ist die Manipulation der spektralen Phase, um die Entstehung der nichtlinearen Polarisation bei dem CARS-Prozess zu kontrollieren. Dies geschieht wie in Abschnitt 1.2 eingeführt über die Interferenz aller möglichen Wege der Wechselwirkung des molekularen Quantensystems mit dem elektrischen Feld des Pulses, die zu der Polarisation bei der Signalfrequenz ω_{CARS} führen (Weiner, 1990 und Oron, 2002).

Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtung, die (Dudovich, 2003) folgt, ist Gleichung (2.20). Daraus bekommt man für die Polarisation des resonanten CARS-Prozesses (beschrieben durch $\chi^{(3)}_{\text{res}}$) einen Ausdruck folgender Form für ein einziges Raman-Niveau:

$$P_{\text{res}}^{(3)}(\omega) = C_{\text{res}} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{1}{\Omega - \Omega_R - i\Gamma_R} E(\omega - \Omega) A(\Omega) + c.c. \quad (2.24)$$

Wie schon in Abschnitt 2.3.2 umfasst die Konstante C_{res} die Summation über alle Dipolmatrixelemente. Ω_R ist die Ramanfrequenz, Γ_R die Raman-Linienbreite. Die Integration wird über die Frequenzdifferenz Ω ausgeführt, die bei diskreten Frequenzen dem bekannten $\omega_p - \omega_s$ entspricht. $A(\Omega)$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, mit der ein Raman-Niveau der Energie $\hbar\Omega$ durch alle möglichen Photonenpaare aus dem Puls mit eben der Frequenzdifferenz Ω populiert wird:

$$A(\Omega) = \int_0^{\infty} d\omega' E^*(\omega') E(\omega' + \Omega). \quad (2.25)$$

Der nichtresonante CARS-Prozess wird auf ähnliche Weise wiedergegeben durch

$$P_{\text{nr}}^{(3)}(\omega) = C_{\text{nr}} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{1}{\Omega} E(\omega - \Omega) A(\Omega) + c.c. \quad (2.26)$$

Die Idee, „single pulse“-CARS zu hoher spektraler Auflösung zu verhelfen, ist, die Populationsamplitude $A(\Omega)$ zu manipulieren und nur selektiv bestimmte Raman-Niveaus im CARS-Prozess anzuregen.

Der Ausdruck $A(\Omega)$ aus (2.25) fasst alle möglichen Frequenzpaare aus dem Anregungspuls zusammen, die den Abstand Ω haben. Das Integral addiert dabei unter Berücksich-

tigung der relativen Phasen $\Phi(\omega + \Omega) - \Phi(\omega)$ alle diese Paare zusammen. Eine konstruktive Interferenz ist für jedes Ω gegeben, wenn für die Phasen gilt $\Phi(\omega + \Omega) = \Phi(\omega)$, wenn also alle Frequenzen des Anregungspulses die gleiche Phase haben. Das ist natürlich bei solchen ultrakurzen Pulsen der Fall, bei denen alle Farben zeitlich überlagert sind und die so den kürzesten Puls bei dem gegebenen Spektrum darstellen – den Fourier-Transform-limitierten Puls. Ein solcher Anregungspuls unterscheidet bei der Population verschiedene Raman-Niveaus innerhalb der Bandbreite des Pulses an sich nicht, allein die Einhüllende der Intensitätsverteilung des Spektrums bestimmt die relative Besetzung. Auf jeden Fall können nur Raman-Niveaus bis zu einem maximalen Ω_R angeregt werden, das gerade der spektralen Breite des Pulses entspricht. Der Verlauf von $A(\Omega)$ für einen derartigen Puls mit konstanter spektraler Phase – bei Annahme eines gaußförmigen Spektrums von $\Delta\omega = 250\text{cm}^{-1}$ (Abbildung 20a) – ist in Abbildung 21 als durchgezogene graue Kurve eingezeichnet.

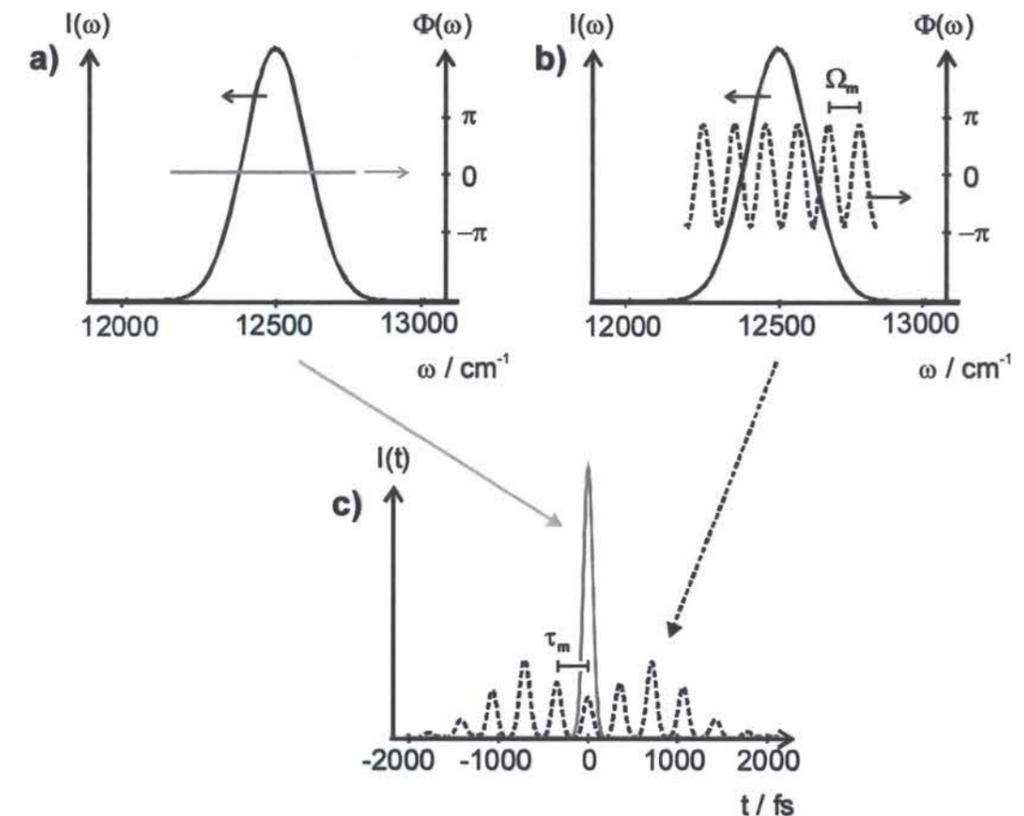


Abbildung 20: Formen von fs-Pulsen, Entstehung von Pulszügen. **a):** Leistungsspektrum (schwarz durchgezogen) und konstante spektrale Phase (grau) eines „ungeformten“ Fourier-Transform-limitierten Pulses. **b):** Gleiches Leistungsspektrum (schwarz durchgezogen) mit einer diesmal periodisch modulierten spektralen Phase (schwarz gestrichelt). **c):** Darstellung der Pulse aus a) (grau) und b) (schwarz gestrichelt) in der Zeitdomäne. Durch die periodische Modulation der spektralen Phase wird der Transform-limitierte Puls in einen Pulszug aufgespalten.

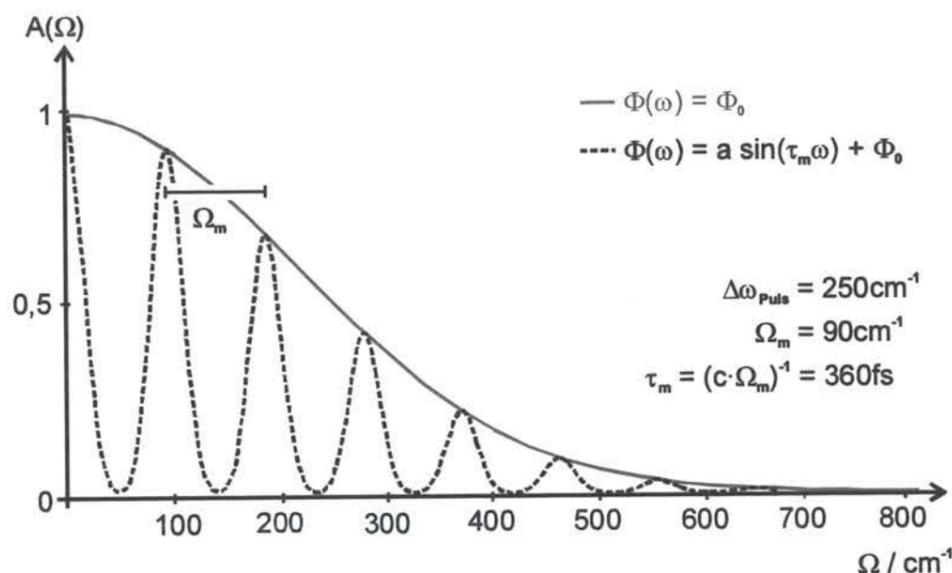


Abbildung 21: Wahrscheinlichkeitsamplitude $A(\Omega)$ für die Population eines Ramaniveaus mit Ramanfrequenz $\Omega_R = \Omega$. Die grau durchgezogene Kurve steht für den Transformlimitierten Puls (Abbildung 20a) mit konstanter spektraler Phase, die schwarz gestrichelte dagegen für eine periodische Phasenfunktion mit $\tau_m = (c \cdot \Omega_m)^{-1} = 360\text{fs}$, und $\Omega_m = 90\text{cm}^{-1}$ (Abbildung 20b). Die spektrale Breite $\Delta\omega_{\text{Puls}}$ beträgt hier umgerechnet 250cm^{-1} (FWHM des Leistungsspektrums, Abbildung 20a und b), die Modulationstiefe wurde mit $a = 3$ gewählt.

Anders sieht die Lage aus, wenn das Anregungsspektrum in seiner Phase mit einer Periode Ω_m moduliert ist, wenn also $\Phi(\omega) = \Phi(\omega + \Omega_m)$ (Abbildung 20b). Jetzt tritt konstruktive Interferenz für die Anregung von Ramaniveaus mit Ω_R nur noch dann auf, wenn Ω_R ein ganzzahliges Vielfaches der Periode Ω_m ist. Alle Niveaus, für die diese Bedingung erfüllt ist, werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeitsamplitude populierte, wie im Fall des Fourier-Transform-limitierten Pulses (Abbildung 21). Für andere Niveaus ist die Interferenz aller geeigneten Frequenzpaare im Anregungspuls destruktiv, und die Amplitude $A(\Omega)$ wird viel kleiner.

Auf diese Weise wird im single-beam CARS spektrale Auflösung erreicht, da nur Niveaus mit $\Omega_R = n \cdot \Omega_m$ intermediär populierte werden und dadurch zum resonanten Signal beitragen können. Die periodische Phasenmodulation hat aber neben dem Einfluss auf $A(\Omega)$ auch Auswirkungen auf die verbleibende Integration in (2.24), mit der die Wechselwirkung mit dem Pulsspektrum als „Probe“ beschrieben wird.

Man kann sich dies durch eine einfache Überlegung im Zeitbild veranschaulichen: Ein Puls mit periodisch modulierter spektraler Phase (Abbildung 20b) wird in der Zeitdomäne in einen Pulszug aufgespaltet, wie in Abbildung 20c gezeigt. Die Pulse weisen alle den zeitlichen Abstand der Modulation τ_m auf, die gesamte Intensität des vormaligen Einzelpulses wird auf den Pulszug verteilt. Die relativen Intensitäten im Pulszug ergeben sich aus der Modulationstiefe a . Die Wechselwirkung des Lichts mit dem Molekül kann nun bei einem solchen Pulszug in der Zeit mit dem umlaufenden Wellenpaket (vgl. Abschnitt 2.3.3) synchronisiert werden (Weiner, 1990): Im resonanten CARS-Prozesses kann für die Raman-Niveaus, für die die ein ganzzahliges Vielfaches der Umlaufzeit des

Wellenpakets $\tau_R = 2\pi / (c \cdot \Omega_R)$ mit einem Pulsabstand $\tau_m = 2\pi / (c \cdot \Omega_m)$ übereinstimmt, kohärent Population im Wellenpaket angesammelt werden⁹. Das CARS-Signal wird also in diesem Fall trotz Anregung durch mehrere schwache Pulse (Abbildung 20c) so groß wie für den Fall eines Transform-limitierten Pulses - ein Verhalten, das von $A(\Omega)$ beschrieben wird (Abbildung 21). Es zeigt sich, dass quantitativ tatsächlich eine Proportionalität zu $|A(\Omega)|^2$ vorliegt.

Was gilt aber für den nichtresonanten Untergrund? Da dieser quasi-instantan entsteht (Abbildung 9b), bewirkt die um bis zu einer Größenordnung geringere Intensität des Pulszuges gegenüber dem Einzelpuls (Abbildung 20b) - gemäß der nichtlinearen Intensitätsabhängigkeit dritter Ordnung in (2.13) - eine sehr effektive Unterdrückung des Untergrunds.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass eine periodische Phasenfunktion $\Phi(\omega) = \sin(\tau_m \cdot \omega)$ des Anregungspulses spektral aufgelöstes single-beam CARS mit gleichzeitiger Unterdrückung nichtresonanten Untergrunds ermöglicht. Entscheidend sind die kontrollierten Interferenzen aller Frequenzpaare, oder - im Zeit-Bild - die Synchronisation des Lichts mit dem molekularen Wellenpaket.

⁹ vergleiche dazu Abschnitt 2.3.3, in dem die Entstehung von Wellenpaketen bei CARS in der Zeitdomäne beschrieben wird.

3 Entwicklung eines universellen single-beam CARS Mikroskops

In dieser Arbeit wurden zwei grundlegende Entwicklungslinien hin zu einem kompakten, universell einsetzbaren single-beam CARS-Mikroskop eingeschlagen. Zum einen ging es darum, mit dem Superkontinuum eine neue „Lichtquelle“ für solche Spektroskopie verfügbar zu machen: Daher wurde die Erzeugung und das „Formen“ des Superkontinuums vorangetrieben und der dafür notwendige experimentelle Aufbau erstellt. Die Beschreibung der Experimente und der Ergebnisse dazu finden sich im ersten Block dieses Kapitels als 3.1.

Zum anderen sollte die Methode des single-beam CARS direkt mit dem zur Verfügung stehenden fs-Oszillator implementiert und erstmals auf den Bereich niedriger Wellenzahlen von 50 - 400 cm^{-1} ausgedehnt werden. Dies erfolgte auch im Hinblick auf offene Fragestellungen, die sich aus anderen Projekten der Arbeitsgruppe ergeben haben, wie die niederfrequenten Schwingungsmoden von β -Carotin. Der zweite Block dieses Kapitels, zu finden unter 3.2, widmet sich daher der Entwicklung und den Ergebnissen des single-beam CARS.

Zentrales Element im Experiment sowohl für die Kompression des Superkontinuums als auch für das eingesetzte Schema zum single-beam CARS ist der fs-Pulsformer (Shaper). Daher wird in 3.1 ein Abschnitt zur Funktionsweise des Shapers eingeschoben, um die folgenden Diskussionen daran anlehnen zu können.

3.1 Geformtes Superkontinuum als Lichtquelle für single-beam CARS

3.1.1 Erzeugung von Superkontinuum

Für nichtlineare Prozesse ist die Intensität der mischenden Lichtfelder entscheidend, wie in Abschnitt 2.1 verdeutlicht. Wenn nun ultrakurze Laserpulse auf Mikrometer fokussiert werden, so treten bereits bei niedriger mittlerer Leistung des Lasers enorm hohe Spitzenintensitäten in der Größenordnung von TW/cm^2 auf¹⁰, die eine Vielzahl nichtlinearer Phänomene hervorrufen. Die dabei entstehenden Frequenzkomponenten können wiederum wechselwirken, und so kann ein extrem breites Spektrum resultieren, das mehr als eine Oktave optischer Frequenzen umfasst: Ein so genanntes Superkontinuum. Um die Wechselwirkungslänge zwischen der Materie und dem intensiven Licht zu erhöhen, ist es wünschenswert, dass das Laserlicht über eine längere Strecke auf der Größenordnung von Mikrometern quasi „gefangen“ bleibt.

¹⁰ Bei einer mittleren Leistung von typischerweise 300mW, einer Pulsdauer von 100fs und einer Repetitionsrate von 80MHz beträgt die Pulsenergie 3,75nJ und die Spitzenintensität bei Fokussierung auf $4\mu\text{m}^2$ ungefähr $1 \text{ TW}/\text{cm}^2$.

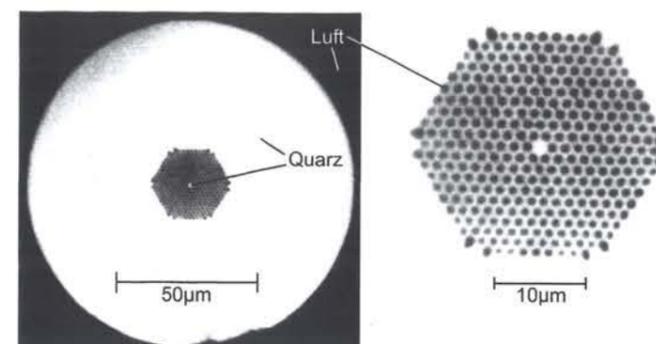


Abbildung 22: Schnitt durch eine photonische Kristallfaser (PCF) des in dieser Arbeit verwendeten Typs mit $2\mu\text{m}$ -Kern und $\lambda_{k'=0} = 740\text{nm}$. Mikroskopische Aufnahme (rechts vergrößerter Ausschnitt) entnommen aus dem Faser-Datenblatt der Firma Crystal Fiber A/S.

Eine solche Situation ist zum Beispiel in „photonischen Kristallfasern“ (photonic crystal fibers, PCF) gegeben, die aus Quarzglas bestehen (Russel, 2003). In diesen Fasern gibt es einen massiven Kern mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern, der von einer periodischen Struktur von Hohlräumen umgeben ist (Abbildung 22). Durch die Wahl der Geometrie lässt sich nun die Wellenleitereigenschaft des Faserkerns kontrollieren. Insbesondere lassen sich Fasern herstellen, die definierte Dispersionseigenschaften aufweisen und schon bei relativ geringen Intensitäten besonders große nichtlineare Effekte zeigen. Eine kurze Einführung in die Welt der PCF findet sich zum Beispiel im Übersichtsartikel von (Russel, 2003). Besonders wichtig für die Erzeugung von Superkontinua ist die Tatsache, dass geeignet entworfene PCF einen Übergang von normaler zu anomaler Dispersion bei einer „zero dispersion wavelength“ $\lambda_{k'=0}$ zeigen, die knapp unter der Wellenlänge des verwendeten Ti:Saphir-Pumplichts liegt (Husakou, 2002).

Die relativ einfache Erzeugung eines Superkontinuums mit solchen hoch-nichtlinearen Fasern (Ranka, 2000) hat dafür gesorgt, dass dieses als neuartige Lichtquelle für viele Anwendungen interessant erscheint. Allein unter Ausnutzung der entstehenden neuen Farben wurde ein spektral gefiltertes Superkontinuum so zum Beispiel bereits erfolgreich anstelle eines zweiten Lasers in der CARS-Mikroskopie eingesetzt (Paulsen, 2003).

Das Superkontinuum zeichnet sich neben der spektralen Breite durch seine Kohärenzeigenschaft aus, da alle Farben des Lichts in definierten Phasenbeziehungen zueinander stehen. Diese Kohärenz lässt sich räumlich durch voll durchmodulierte Interferenzen am Doppelspalt demonstrieren (Ranka, 2000) und zeitlich durch Interferenzen im X-FROG (Dudley, 2002). Durch die aufgesammelte Dispersion ist der Superkontinuums-Puls am Ausgang der PCF jedoch zunächst auf eine Dauer von mehreren Pikosekunden gestreckt. Dies bedeutet, dass man erst durch die Manipulation der spektralen Phase in der Lage ist, alle Farben zeitlich zu überlagern und die breiten Superkontinuums-Spektren zu komprimieren (Lakó, 2003). Bei optimaler Korrektur der Phase kann man so bis in den einstelligen Femtosekundenbereich vordringen (Adachi, 2004). Solche ultrakurzen, spektral breitbandigen Pulse sollten sich in idealer Weise für nichtlineare Spektroskopie, zum Beispiel für CARS, nutzen lassen.

3.1.1.1 Experimenteller Aufbau

Die effektive Erzeugung von Superkontinuum mit photonischen Kristallfasern im Experiment erfordert zunächst die Vorkompression und Kollimation des Anregungspulses. Dann die Einkopplung in den $2\mu\text{m}$ großen Faserkern und schließlich die Auskopplung des entstandenen Weißlichts (Abbildung 23: Oberer Bildbereich“ von links nach rechts).

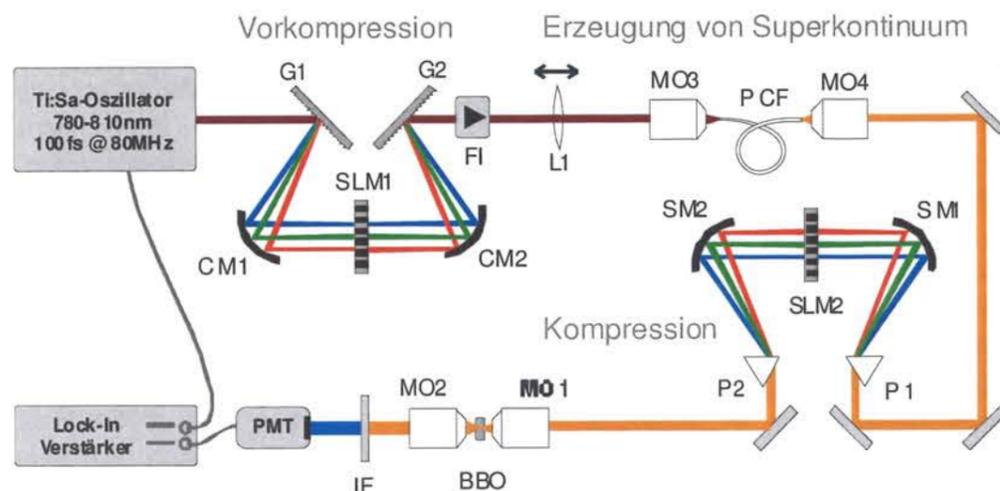


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau zur Erzeugung von Superkontinuum aus einer photonischen Kristallfaser (PCF) und anschließenden Kompression des Weißlichts. G1-2: Gitter, 1800 Striche/cm, CM1-2: Zylinderspiegel (Gold) mit $f = 300\text{mm}$, SLM1: Flüssigkristall-Phasenmaske mit 640 Pixeln, FI: Faraday-Isolator, einstufig, L1: Sammellinse mit $f = 1000\text{mm}$, MO1: 40x asphärische Linse mit $f = 4,5\text{mm}$ und $NA = 0,55$, PCF: Photonische Kristallfaser mit $2\mu\text{m}$ Kern und $\lambda_{k'=0} = 740\text{nm}$, MO2: 40x Achromat mit $NA = 0,65$, P1-2: SF11-Prismen mit Kantenlänge 10mm , SM1-2: Sphärische Spiegel (Silber) mit $f = 500\text{mm}$, SLM2: Flüssigkristall-Doppelmaske mit 640 Pixeln für Phasen- und Amplitudenformung, MO3: 60x asphärische Linse mit $f = 2,8\text{mm}$ und $NA = 0,65$, BBO: β -Bariumborat-Kristall (BBO) mit Dicke $d = 100\mu\text{m}$ und Schnittwinkel $\vartheta = 29^\circ$, MO4: 30x asphärische Linse mit $f = 6,2\text{mm}$ und $NA = 0,40$, IF: Interferenzfilter, Zentralwellenlänge 400nm , 10nm Durchlassbreite, PMT: Photomultiplier.

Als Pumplaser dient ein Ti:Saphir-fs-Oszillator (SpectraPhysics MaiTai), der 100fs-Pulse mit einer Repetitionsrate von 80MHz liefert. Die Leistung, die am Eingang des NIR-Shapers zur Verfügung steht, beträgt 700mW, wobei nach dem Shaper zum Einkoppeln vor dem Mikroskopobjektiv MO1 durch Verluste über die Transmission der Flüssigkristallmaske (SLM), die beschränkte Effizienz der Gitter G1-2 und die Verluste der übrigen Optiken maximal 350mW nutzbar sind.

Zur variablen Vorkompression des Pumplichtes wird ein Femtosekunden-Pulsformer¹¹ für 800nm verwendet (Jenoptik SLM640), bei dem hier allerdings nur quadratische Phasenfunktionen angelegt werden. Eine solche Kontrolle der quadratischen Phase, und damit des entscheidenden Beitrags der Materialdispersion auf die zeitliche Länge von

¹¹ auf den genauen Aufbau und die Funktionsweise wird in Abschnitt 3.1.2 ausführlich eingegangen.

Femtosekundenpulsen, ließe sich auch ohne Flüssigkristallmaske allein durch die Veränderung geometrischer Parameter im Pulsformer erreichen. Allerdings bietet die Ansteuerung der Flüssigkristallmaske per Computer den großen Vorteil, schnell verschiedene Phasenfunktionen ausprobieren, diese quantifizieren und zu einem beliebigen Ausgangszustand ohne neue Justage des Pulsformers zurückkehren zu können. Außerdem sind so auch weitere Experimente zur Kontrolle der Weißlichterzeugung (Wohlleben, 2003) möglich.

Nach dem komprimierenden 800nm-Pulsformer wird der Strahl durch eine Sammellinse L1 mit $f = 1000\text{mm}$ kollimiert. Dies dient dazu, das Licht optimal fokussieren und in die Faser einkoppeln zu können. Dazu muss man die rückwärtige Apertur des einkoppelnden Mikroskopobjektivs MO1 vollständig ausleuchten, um nach (2.15) und Abbildung 7 die kleinste Strahltaile $2w_0$ des fokussierten Gaußstrahls zu erreichen. Damit bei der Einkopplung kein Licht verloren geht, sollte die numerische Apertur NA des Mikroskopobjektivs MO1 gleich groß oder etwas kleiner sein als der Wert, der dem Akzeptanzwinkel der Faser entspricht.

Gleichzeitig muss man die Dispersion jedes Materials, das die Laserpulse vor der Faser durchlaufen müssen, vorher durch entsprechende Kompression vorkompensieren. Daher möchte man Linsen verwenden, bei denen möglichst wenig Glas durchlaufen werden muss. Für die Einkopplung mit dem spektral relativ schmalen Pumplicht (ungefähr 12nm bei 795nm Zentralwellenlänge) kann man eine asphärische Linse zu verwenden, die alleine die Funktion des normalerweise aufwändigen Linsensystems eines Mikroskopobjektivs zu übernehmen imstande ist. Die verwendete asphärische Linse für MO1, die einem Mikroskopobjektiv mit 40x-Vergrößerung entspricht, hat eine numerische Apertur von $NA = 0,55$ und eine Brennweite von $f = 4,5\text{mm}$. Bei einer vollständig ausgeleuchteten rückwärtigen Apertur von $D = 5,0\text{mm}$ errechnet sich nach (2.15) ein beamwaist von etwa $1\mu\text{m}$.

Die Einkopplung des Pumplichts in den $2\mu\text{m}$ -Kern der PCF erfordert eine entsprechend genaue Positionierung des Fasereingangs im Fokus. Eine solche sub- μm -Genauigkeit kann man mit einem dreidimensional verstellbaren Tisch (XYZ1), der das Faserende relativ zum feststehenden Mikroskopobjektiv MO1 bewegt, erreichen. Da sich herausgestellt hat, dass die manuelle Verstellung über Mikrometerschrauben nur sehr schwierig mit der erforderlichen Genauigkeit erfolgen konnte, wurde der ursprünglich rein mechanische Verstell Tisch durch eine Version mit integrierten Piezoverstellern ersetzt, die nach manueller Grobjustage eine feine Einstellung mit einer Auslenkung von max. $15\mu\text{m}$ in alle Richtungen ermöglichen. Mit einer Steuerspannung im Bereich von 0-150V bedeutet dies eine Kontrolle der Einkopplung auf der nm-Skala.

Die Auskopplung erfolgte zunächst ebenfalls mit einer asphärischen Linse, jedoch zeigte sich, dass die chromatischen Aberrationen einer solchen unkorrigierten Linse zu groß sind, da sich das entstandene Weißlicht nur für jeweils eine Farbe kollimieren ließ. Daher wurde stattdessen ein achromatisches Mikroskopobjektiv (40x, $NA = 0,65$) eingesetzt, mit dem das Weißlicht gut auf einen Strahldurchmesser von ca. 2mm kollimiert werden konnte. Ein Foto der Weißlichterzeugung ist in Abbildung 24 zu sehen.

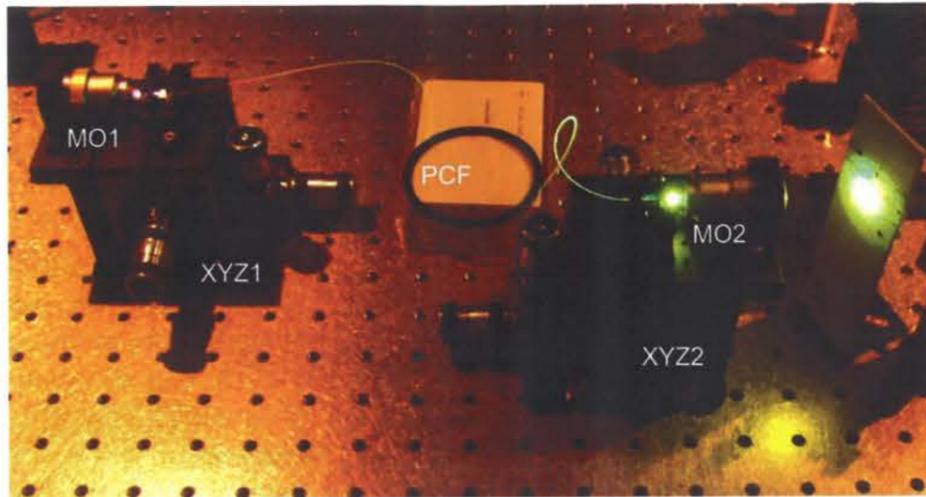


Abbildung 24: Erzeugung von Superkontinuum im Experiment. Das Pumplicht (795nm, 100fs-Pulse, $P_{in} = 280\text{mW}$) wird mit einer asphärischen Linse (MO1: 40x, NA = 0,55, $f = 4,5\text{mm}$) durch den Piezoverstellisch XYZ1 in die photonische Kristallfaser (PCF: 2 μm Kern, $\lambda_{k=0} = 740\text{nm}$, Länge 1m) eingekoppelt. Die Auskopplung erfolgt mit einem mechanischen Verstellisch XYZ2 und einem Achromat (MO2: 40x, NA = 0,65).

3.1.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Erste Messungen mit einer 1m langen PCF und einer eingekoppelten Pumpleistung von ca. 300mW zeigten relativ stark strukturierte Spektren mit einer unteren Grenze der erzeugten Wellenlängen bei ca. 550nm. Eine Fotografie des Aufbaus mit Erzeugung von Superkontinuum findet sich in Abbildung 24.

Nach der Optimierung des Abstandes der Sammellinse L1¹² konnten bereits mit geringeren eingekoppelten Leistungen von unter 200mW breitere und stärker aufgefüllte, dadurch weniger strukturierte Spektren erhalten werden. Solche Spektren in Abhängigkeit von der Eingangsleistung P_{in} , sowie typische Ausgangsleistungen P_{out} , sind in Abbildung 25 gezeigt. Die Länge der Faser betrug für alle diese ersten Versuche 1m. Die Spektren des erhaltenen Superkontinuums wurden mit einem Faserspektrometer in diffuser Reflexion vermessen. Man erkennt in Abbildung 25, dass man bereits für $P_{in} = 140\text{mW}$ ziemlich glatte Spektren erhält. Für höhere Leistungen nimmt der Anteil blauer Frequenzen zu, so dass für $P_{in} = 280\text{mW}$ das Spektrum bis 470nm reicht.

¹² Zunächst wurde ganz auf die Linse L1 verzichtet, dabei wurde jedoch das Objektiv MO1 mit einem Strahl ausgeleuchtet, der größer war, als die rückwärtige Apertur. Nach mehreren Versuchen stellte sich schließlich eine Position von L1 0,49m vor MO1 als optimal heraus. So ist MO1 gerade voll ausgeleuchtet, ohne dass Teile des Strahls abgeschnitten werden.

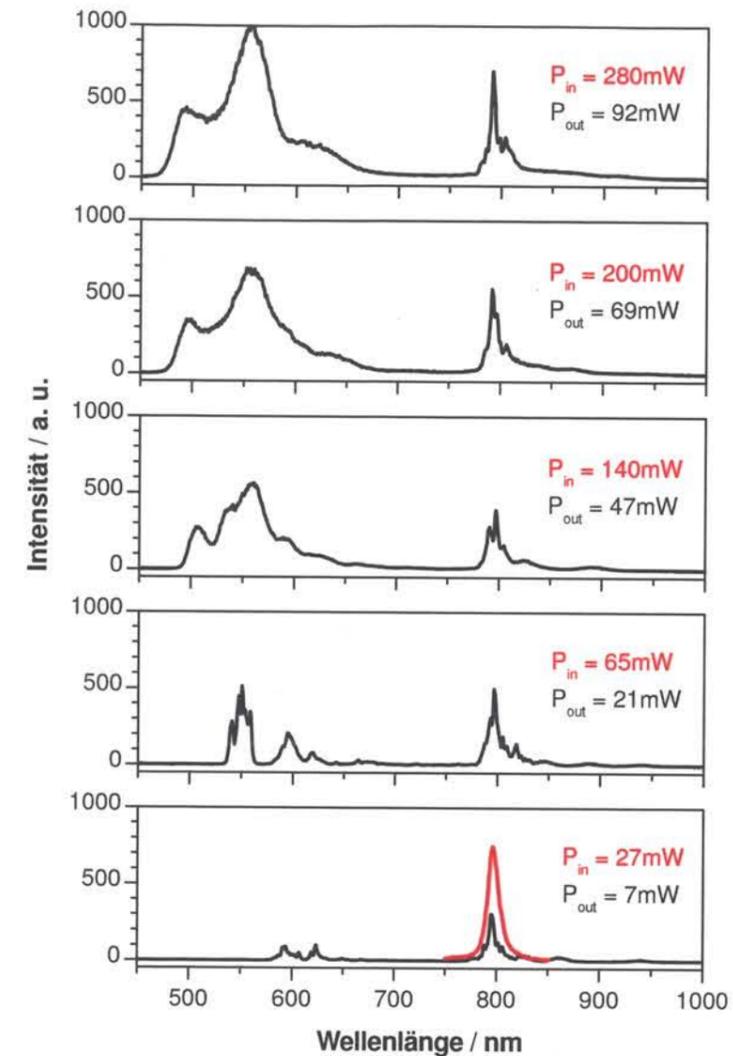


Abbildung 25: Superkontinuum-Spektren einer 1m langen photonischen Kristallfaser (PCF) in Abhängigkeit der Pumpleistung P_{in} . Gezeigt sind in diffuser Reflexion experimentell bestimmte Spektren mit der zugehörigen gemessenen Ausgangsleistung P_{out} . Die Spektren wurden integriert und über die Fläche gemäß der jeweiligen Ausgangsleistung P_{out} normiert. Im untersten Bild ist das Spektrum des Pumplichts, normiert für $P_{in} = 27\text{mW}$, in Rot gezeigt. Das verwendete Spektrometer konnte den Anteil des Superkontinuums weiter im Infraroten ($\lambda > 950\text{nm}$) nicht mehr nachweisen.

Für eine optimale Kompression sollte das Superkontinuum in spektraler Amplitude und Phase möglichst stabil und möglichst wenig strukturiert sein.

Durch die große Nichtlinearität machen sich kleine Fluktuationen in der Eingangsleistung sehr stark im Superkontinuums-Spektrum bemerkbar. Intensitätsfluktuationen können entweder im Licht des Pump lasers selbst auftreten, durch minimale Veränderungen der Einkopplung, oder durch nicht vermeidbares Quantenrauschen. Die Effekte von Fluktuationen in der Eingangsleistung bei der Superkontinuums-Erzeugung in PCF werden in (Washburn, 2004) ausführlich beschrieben. Dabei zeigt sich, dass die Breite des Spektrums (gemessen als 15dB-Breite) ungefähr linear mit der Pulsenergie wächst, während Fluktuationen in Phase und Amplitude des entstandenen Superkontinuums

exponentiell ansteigen. Gleichzeitig ist die Faserlänge entscheidend: Auf den ersten Zentimetern findet eine rasche Verbreiterung des Spektrums statt, die sich dann für Fasern mit Längen über 2cm nur noch langsam fortsetzt. Dagegen wachsen die Phasen- und Amplitudenfluktuationen kontinuierlich mit der Faserlänge. Das legt nahe, für ein möglichst stabiles Superkontinuum eine geringe Pumpleistung und kurze Fasern zu verwenden. Während aber die Pumpleistung durch die gewünschte spektrale Breite und die für das Experiment benötigte Pulsenergie weitgehend vorgegeben ist und nicht weiter verringert werden kann, bleibt als umzusetzende Maßnahme, die Faserlänge zu beschränken.

Das Kürzen der Faser hat gleichzeitig auch einen positiven Effekt auf den zweiten wichtigen Faktor bei der Pulskompression: Je weniger Materialdispersion das Superkontinuum auf seinem Weg durch die Faser aufammelt, desto einfacher wird es, diese Anteile der spektralen Phase zu kompensieren. Also wurde vor Beginn der Versuche zur Kompression des Superkontinuums die PCF - nach erfolgreicher Erzeugung von Superkontinuum mit 20cm Faser - auf 2cm gekürzt. Es zeigte sich, dass damit zwar stärker strukturierte, aber dennoch spektral breite und hinreichend aufgefüllte Spektren zur Verfügung stehen (Abbildung 26).

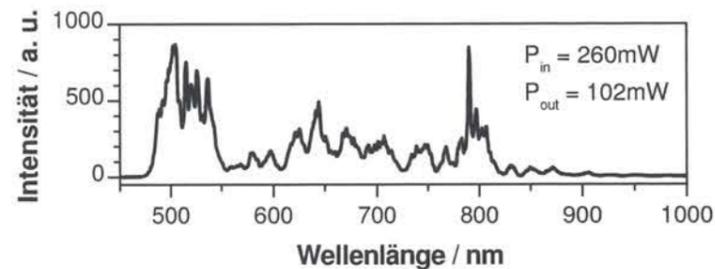


Abbildung 26: Superkontinuum-Spektrum mit 2cm langer PCF.

Die Weißlichterzeugung erlaubt also, Oktav-umfassende Spektren kohärenten Lichts zu erhalten. Um dieses Licht nun für nichtlineare Spektroskopie nutzen zu können, muss man das Superkontinuum komprimieren. Das heißt, man muss für eine möglichst konstante spektrale Phase sorgen, also alle Farben zeitlich überlagern. So entsteht in der Zeitdomäne der kürzeste Puls.

Solch ein Transform-limitierter Puls ist dann der „Rohling“, der zur Pulsformung z.B. für single-beam-CARS (Abschnitt 2.5) verwendet werden kann. Die Kompression wie die Formung erfolgt in einem Femtosekunden-Puls-Shaper, der in seiner Funktionsweise im Folgenden nun etwas ausführlicher beschrieben werden soll.

3.1.2 Formen eines fs-Pulses in Phase und Amplitude: Der Shaper

Bei Femtosekundenpulsen ist es nicht möglich, diese durch zeitliche Modulation zu verändern, da es keine Elektronik-Bauteile gibt, die auf einer solchen Zeitskala schalten können. Allerdings lässt sich das elektrische Feld eines ultrakurzen Laserpulses ja nicht nur in der Zeitdomäne, sondern nach Fourier-Transformation auch in der Frequenzdomäne beschreiben:

$$E(\omega) = |E(\omega)| \cdot \exp(i\Phi(\omega)) = FT\{E(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t) \cdot \exp(-i\omega t) \quad (3.1)$$

$$E(t) = |E(t)| \cdot \exp(i\Phi(t)) = FT^{-1}\{E(\omega)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E(\omega) \cdot \exp(i\omega t).$$

Das bedeutet wiederum für die Modulation, dass man statt Amplitude $|E(t)|$ und Phase $\Phi(t)$ in der Zeitdomäne auch $|E(\omega)|$ und $\Phi(\omega)$ in der Frequenzdomäne manipulieren kann.

Eine Fouriertransformation lässt sich mit optischen Elementen prinzipiell einfach realisieren (Abbildung 27): Ein dispersives Element (z.B. ein Gitter G1) zerlegt den ungeformten Lichtpuls in seine Frequenzkomponenten. Die verschiedenen Farben breiten sich danach alle unter einem unterschiedlichen Winkel aus. Jede Farbe wird nun durch eine Linse L1, in deren erstem Brennpunkt das Gitter steht, in die zweite Brennebene abgebildet. Der Ortsraum in dieser hinteren Brennebene entspricht dem Frequenzraum des eingestrahlichten Lichts¹³. Jede Farbe liegt auf einem bestimmten Punkt in der Fourier-Ebene.

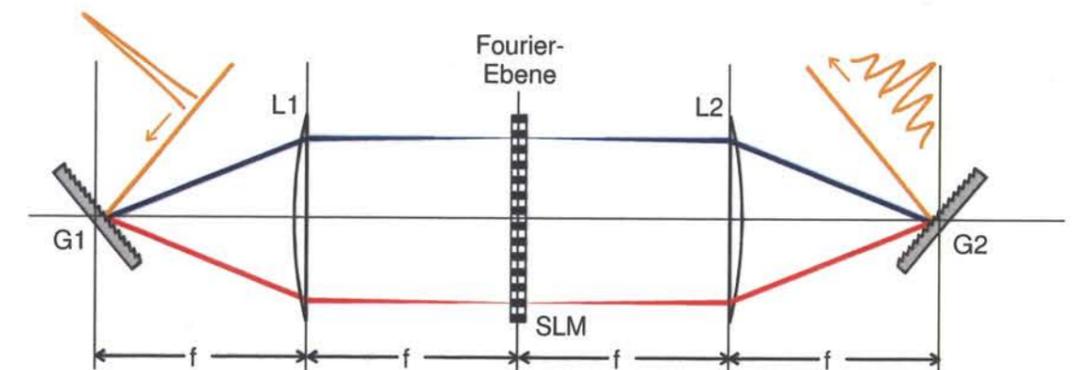


Abbildung 27: Prinzip eines Shapers mit räumlicher Modulation von Phase und/oder Amplitude in der Fourier-Ebene. G: Gitter, L: Linsen, SLM: „spatial light modulator“. f: Brennweite der identischen Linsen L1 und L2.

¹³ Aus der Fourieroptik - siehe dazu z.B. Kap. 11 in (Hecht, 2001) - ist bekannt, dass eine Linse von vorderer zu hinterer Brennebene eine phasenrichtige Fouriertransformation zwischen Raumfrequenzen und Ortsraum durchführt. Die unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen der verschiedenen Farben entsprechen jeweils verschiedenen Raumfrequenzen, die in der Fourier-Ebene im Ortsraum abgebildet werden.

Das Spektrum in dieser Ebene kann man nun in Amplitude und Phase modulieren, und erhält nach einer Rücktransformation durch den symmetrischen Aufbau mit Linse L2 und Gitter G2 den „geformten“ Puls (Weiner, 2000 und Wefers, 1995). Alle Elemente befinden sich jeweils im Abstand der Brennweite f zueinander, weshalb dieser in Abbildung 27 skizzierte Aufbau auch als „4f-Aufbau“ bezeichnet wird.

Für die räumliche Modulation kann man verschiedene Typen von SLM verwenden; in dieser Arbeit wurden Flüssigkristallmasken mit jeweils 640 diskreten Elementen („Pixeln“) verwendet. Jedes Element entspricht für Phasenmodulation einem veränderlichen Phasenschieber und für Amplitudenmodulation einem Absorber mit veränderlicher Absorption. Damit lassen sich – im Rahmen der Auflösung durch die diskrete Pixelung – fast beliebige Modulationsfunktionen anlegen.

Jedes Flüssigkristall-Pixel besteht aus den eigentlichen Flüssigkristallmolekülen, die sich zwischen zwei Glasflächen im Abstand d befinden. Die Flüssigkristallmoleküle zeichnen sich dadurch aus, dass sie längliche Gestalt haben und deswegen doppelbrechende Eigenschaften aufweisen: Der Brechungsindex n_o für Licht, das parallel zur Vorzugsachse des Moleküls polarisiert ist, ist größer als der Brechungsindex n_e für parallel zu senkrecht darauf stehenden Achsen polarisiertes Licht (siehe Abbildung 28a).

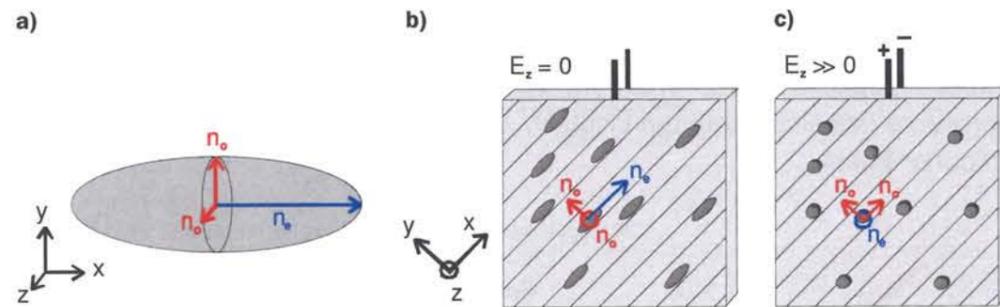


Abbildung 28: Funktionsweise eines Flüssigkristalldisplays zum Phasen- und Amplitudenshaping. **a):** längliche Gestalt der Flüssigkristallmoleküle und Brechungsindizes n_e entlang der Vorzugsachse des Moleküls x und n_o entlang senkrecht dazu stehender Achsen y und z . **b) und c):** Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle parallel zu den Mikrorillen im Glas (angedeutet durch die diagonale Schraffur) bzw. parallel zum angelegten elektrischen Feld.

Auf die Glasflächen ist nun jeweils eine transparente Elektrode aufgebracht, so dass man die Moleküle unterschiedlichen elektrischen Feldstärken aussetzen kann. In Abwesenheit elektrischer Felder ordnen sich die Flüssigkristallmoleküle in einer Vorzugsrichtung an, die man durch Mikrostrukturen (parallele Rillen) auf den Glasflächen vorgeben kann (Abbildung 28b). Erhöht man nun die Spannung, wächst das Bestreben der Moleküle, sich in Feldrichtung auszurichten. So stellen sich die Moleküle je nach Feldstärke in einen bestimmten Winkel zur ursprünglichen Vorzugsrichtung; erst bei Spannungen um 10V sind die Moleküle praktisch vollständig in Feldrichtung angeordnet (Abbildung 28c).

Durch die Ausrichtung der Moleküle im angelegten elektrischen Feld ändert sich also der Brechungsindex entlang der ausgezeichneten Achse, die in Abbildung 28b+c als x -Achse

bezeichnet wurde. Für größer werdende Spannungen nimmt der Brechungsindex für in dieser Richtung polarisiertes Licht ab. Das heißt, eine solche Lichtwelle durchläuft das entsprechende Pixel mit angelegter Spannung nun schneller als ein spannungsloses Pixel: Dadurch entsteht eine Phasenverschiebung relativ zum spannungslosen Pixel. Diese Phasenverzögerung Φ beträgt (Frey, 2001):

$$\Phi(U, \lambda) = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_x(U) - n_o), \quad (3.2)$$

wobei d die Dicke der Flüssigkristallschicht zwischen den Glaselektroden ist. Der Brechungsindex n_x für Licht, das entlang der x -Achse polarisiert ist, ist abhängig vom Winkel $\gamma = 90^\circ - \vartheta$ zwischen z -Achse und außerordentlicher Achse des Flüssigkristalls. Die Projektion auf die x -Achse liefert (Frey, 2001):

$$\frac{1}{n_x(U)^2} = \frac{\cos^2(\vartheta(U))}{n_e^2} + \frac{\sin^2(\vartheta(U))}{n_o^2}. \quad (3.3)$$

Der spannungsabhängige Ausrichtungs-Winkel $\vartheta(U)$ und die wellenlängenabhängige Dispersion der Brechungsindizes n_e und n_o müssen durch Kalibrationsmessungen der Funktion $\Phi(U, \lambda)$ für eine bestimmte Flüssigkristallmaske ermittelt werden. Diese recht aufwändige Kalibration wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, und Details dazu finden sich in Anhang B.

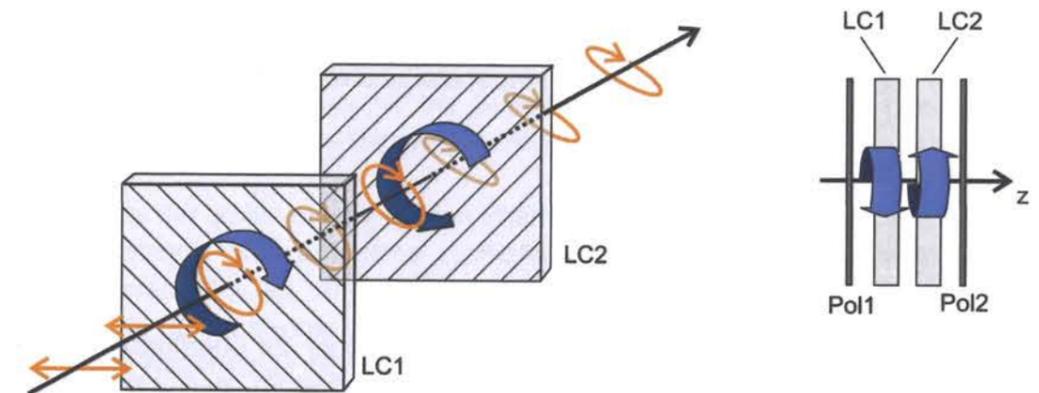


Abbildung 29: Darstellung der Funktionsweise einer Flüssigkristall-Doppelmaske zur Modulation von Amplitude und Phase. **Links:** Im gezeigten Fall bewirkt die erste Flüssigkristallmaske (LC1) eine solche Verzögerung der entlang der Vorzugsrichtung (Schraffur) polarisierten Komponente, dass das Licht insgesamt verzögert und nun fast zirkular polarisiert die Maske verlässt. Die zweite Maske (LC2), mit um 90° gedrehter Vorzugsrichtung (Schraffur) bewirkt nun eine geringere Verzögerung, so dass das Licht nach Verlassen immer noch leicht elliptisch polarisiert ist. Wenn man nun durch einen Polarisationsfilter nur die Komponente auswählt, die parallel zum eingehenden Licht polarisiert ist, hat man dadurch die Amplitude verringert. Die gesamte Phasenverzögerung ergibt sich aus der Summe der beiden Verzögerungen in der ersten und zweiten Maske. **Rechts:** Aufsicht, Darstellung der Komponenten eines Doppelmasken-Systems mit Eintritts- und Austrittspolarisator.

Eine einfache Flüssigkristallmaske, deren Vorzugsrichtung (x-Achse in Abbildung 28) mit der Polarisationsrichtung des einlaufenden Lichts übereinstimmt, verwendet man zum Anlegen von reinen Phasenfunktionen. Will man dagegen Phase und Amplitude kontrollieren, so verwendet man eine Doppelmaske. Die Vorzugsrichtungen der zwei zusammengebauten Flüssigkristallmasken sind dabei um $\pm 45^\circ$ gegenüber der horizontalen Eingangspolarisation verdreht, und stehen senkrecht aufeinander (siehe Schraffuren in Abbildung 29). Am Ausgang wird wieder nur die horizontal polarisierte Komponente des Lichts durchgelassen.

Das eingehende Licht ist in diesem Fall nicht mehr parallel zur Vorzugsrichtung der Flüssigkristallmasken polarisiert. Man kann sein horizontale Polarisation jedoch vektoriell in eine Komponente parallel zur Vorzugsrichtung, und eine senkrecht dazu aufspalten. Je nach Spannung an dem Pixel wird die Komponente parallel zur Vorzugsrichtung gegenüber der senkrechten Komponente verzögert. Das bedeutet, dass zusätzlich zur Verzögerung der Polarisationszustand geändert werden kann, zu elliptisch, zirkular oder um 90° gedreht polarisiertem Licht. In der zweiten Flüssigkristallmaske ist die andere der aufgespalteten Komponenten parallel zur Vorzugsachse und wird verzögert. Wenn beide Flüssigkristallmasken die gleiche Phasenverzögerung Φ_{LC} verursachen, dann wirkt die Doppelmaske daher wie eine einfache Phasenmaske mit Verzögerung $\Phi(\omega)$, wie sie oben beschrieben wurde. Jede Änderung am Polarisationszustand durch die erste Maske wird durch die zweite Maske rückgängig gemacht. Ist die Phasenverzögerung unterschiedlich, so verlässt das Licht die zweite Maske nicht mehr linear polarisiert, sondern zu einem gewissen Grad elliptisch, wobei nur die horizontal polarisierte Komponente vom Polarisator Pol2 durchgelassen wird (Abbildung 29). So lässt sich auch die Amplitude $A(\omega)$ kontrollieren. Für die Phase $\Phi(\omega)$ und die Amplitude $A(\omega)$ gilt allgemein nach Durchlaufen der Doppelmaske und des Austrittspolarisators:

$$\begin{aligned}\Phi(\omega) &= \frac{1}{2}(\Phi_{LC1} + \Phi_{LC2}) \\ A(\omega) &= \cos\left[\frac{1}{2}(\Phi_{LC1} - \Phi_{LC2})\right]\end{aligned}\quad (3.4)$$

Schließlich ist zu beachten, dass Phasenretardationen über 2π überflüssig und zudem technisch durch den endlichen Brechungsindexunterschied von n_e zu n_o nicht unbegrenzt möglich sind. Um also eine gewünschte Phase $\Phi(\omega)$ und Amplitudenfilterung $A(\omega)$ aufzulegen, setzt man an die beiden gekreuzten Flüssigkristalle LC1 und LC2:

$$\begin{aligned}\Phi_{LC1}(Pixel(\omega)) &= 2\pi \cdot \text{mod}_{2\pi}\{\Phi(\omega) + \cos^{-1}(A(\omega))\} \\ \Phi_{LC2}(Pixel(\omega)) &= 2\pi \cdot \text{mod}_{2\pi}\{\Phi(\omega) - \cos^{-1}(A(\omega))\}.\end{aligned}\quad (3.5)$$

3.1.3 Experimente mit dem Weißlichtshaper

3.1.3.1 Aufbau, Kalibration und erste Charakterisierung

Bevor mit dem eigentlichen Aufbau des Shapers, der das Superkontinuum komprimieren und formen soll, begonnen werden konnte, standen Vorversuche zur optimalen Wahl der zu verwendenden dispersiven Elemente und der Geometrie der experimentellen Anordnung. Im Gegensatz zum schematisch gezeigten Aufbau in Abbildung 27 werden statt Linsen abbildende Spiegel als fokussierende Elemente eingesetzt. Bei spektral breiten fs-Pulsen haben reflektive Optiken den Vorteil, dass durch sie im Gegensatz zu Elementen aus Glas keine zusätzliche zeitliche Dispersion sowie keine räumlichen chromatischen Abbildungsfehler eingeführt werden.

Das Ziel war, den gesamten aktiven Bereich der Flüssigkristallmaske vom Typ CRI-SLM 1280 auszunutzen. Die nutzbare Breite der insgesamt 6,4cm messenden aktiven Fläche der Flüssigkristallmaske (SLM) wird allerdings durch den Durchmesser der fokussierenden Spiegel (SM1 und SM2) von 2 Zoll (entsprechend 5,08cm) limitiert (Abbildung 30 und Abbildung 31).

Die Wahl der dispersiven Elemente fiel auf Prismen. Diese haben erstens eine im Vergleich zu Gittern niedrigere Winkeldispersion, was einem erlaubt, fokussierende Spiegel mit größerer Brennweite zu verwenden. Dies vermeidet Probleme beim Aufbau der optischen Elemente, da diese sonst zu nah aneinander stehen müssen und die verwendeten Halterungen den Lichtweg behindern können. Dennoch darf die Winkeldispersion auch nicht zu gering sein, da sonst die Baulänge des Shapers ein handhabbares Maß übersteigt. Andererseits haben Prismen gegenüber Gittern den fundamentalen Vorteil, dass eine Wellenlänge und ihre harmonische nicht überlagern, sondern getrennt werden. Dies ist bei Superkontinuum-Spektren mit einer spektrale Breite von über einer optischen Oktave offensichtlich essentiell.

Im Shaper muss der Strahlengang an den Prismen P1 und P2 als dispersiven Elementen perfekt symmetrisch sein, um keine zusätzliche zeitliche Dispersion für zu formende Pulse einzuführen. Um die Winkel genau symmetrisch zu justieren, möchte man die Prismen gern im „Minimalwinkel“ benutzen, also in dem Winkel, in dem der Strahlengang für die zentrale Wellenlänge des Spektrums symmetrisch ist. Das bedeutet, dass Eintritts- und Austrittswinkel für die zentrale Wellenlänge gleich sind. Hierbei ist die bei Prismen im Vergleich zu Gittern sowieso niedrigere Winkeldispersion aber am geringsten, so dass man in jedem Fall Prismen aus einem hochbrechenden Material verwenden muss. Nach einigen Vorversuchen mit verschiedenen Kombinationen zeigte sich, dass man mit einem Prisma aus der Glassorte SF11 im Abstand von 50cm unter Minimalwinkel ein Spektrum von etwas über 5cm Breite zwischen 450 und 1000nm erhält - der Nah-IR-Bereich wurde dabei mit einem IR-Viewer sichtbar gemacht. Diese Konfiguration erschien also geeignet für den Aufbau des geplanten Shapers für das Superkontinuum.

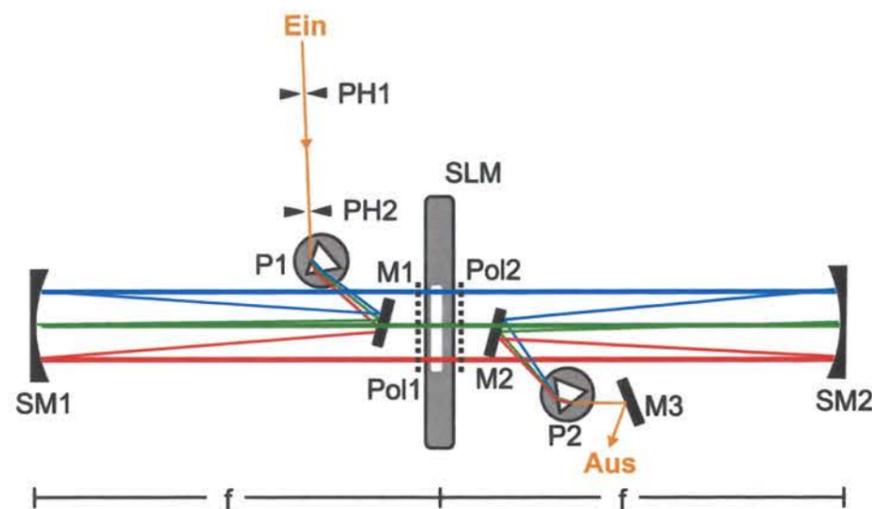


Abbildung 30: Symmetrischer Shaper-Aufbau mit Prismenpaar. PH1-2: Irisblenden, M1-3: Planspiegel (Silber), SM1-2: fokussierende sphärische Spiegel mit $f = 500\text{mm}$, P1-2: 60° -Prismen (SF11, 10mm Kantenlänge), SLM: Flüssigkristallmaske (Doppelmaske, je 640 Pixel), Pol1-2: Dünnschicht-Polarisatoren.

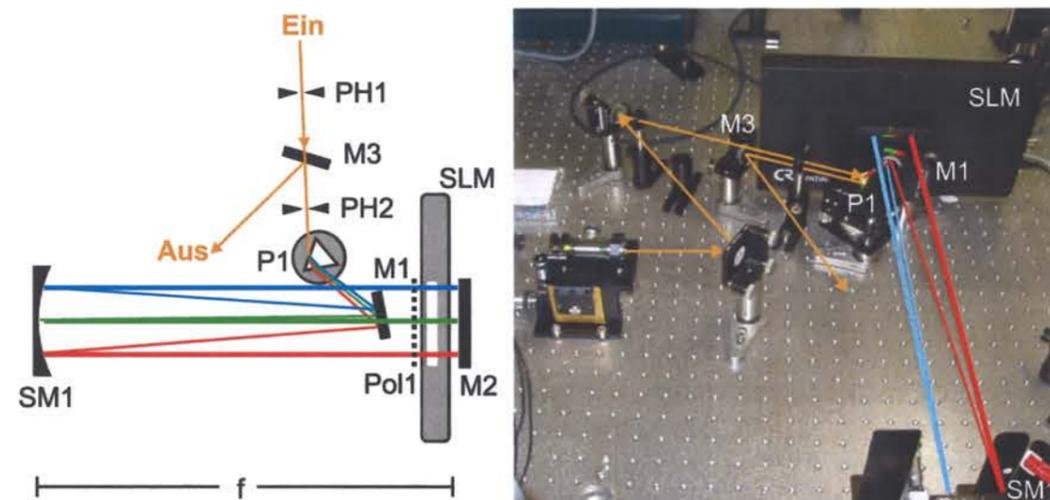


Abbildung 31: Shaper-Aufbau in Reflexion mit nur einem Prisma. Rechts daneben eine Photographie des tatsächlichen Aufbaus. Der Spiegel M3 befindet sich etwas unterhalb der Eingangs-Strahlhöhe. M2 und SM1 sind so gegen die Horizontale verkippt, dass der von M1 zurückreflektierte Strahl unterhalb des Eingangsstrahls durch P1 läuft und dann auf M3 trifft. PH1-2: Irisblenden, M1-3: Planspiegel (Silber), SM1: fokussierender sphärischer Spiegel mit $f = 500\text{mm}$, P1: 60° -Prisma (SF11, 10mm Kantenlänge), SLM: Flüssigkristallmaske (Doppelmaske, je 640 Pixel), Pol1: Dünnschicht-Polarisator.

Die übliche Vorgehensweise wäre, die Justage des Shapers so vorzunehmen, dass ein Fourier-Transform-limitierter Puls den Shaper ohne zusätzliche zeitliche Dispersion wieder verlässt, wenn man keine Phasenfunktion auf die Flüssigkristallmaske schreibt. Für den vorliegenden Weißlicht-Shaper stand aber kein Transform-limitierter Puls mit einem vergleichbar breiten Spektrum zur Verfügung. Daher muss die im Folgenden beschriebene geometrische Ausrichtung besonders genau erfolgen.

Zuerst wurde der Shaper in der (üblichen) symmetrischen Anordnung aufgebaut (Abbildung 30). Dabei war der erste Schritt, die beiden sphärischen Spiegel SM1 und SM2 genau im Abstand der Summe der Brennweiten aufzustellen. Die Justage erfolgte dadurch, dass ein Justier-Laserstrahl durch die entstehende Kavität geschickt wurde und der Abstand der Spiegel so eingerichtet wurde, dass dieser Strahl nach Durchlaufen der beiden sphärischen Spiegel die gleiche Divergenz aufwies, wie ohne. Das wurde durch den Vergleich der Spot-Größe des Lasers an einer entfernten Laborwand ermittelt, wobei darauf geachtet wurde, den Vergleich mit einem Justier-Strahl vorzunehmen, der die gleiche Weglänge zurückgelegt hatte.

Danach wurden das Prisma P1 und der Spiegel M1 montiert. Das Prisma musste nun genau im Abstand der Brennweite vom sphärischen Spiegel SM1 stehen. Dann nämlich laufen die verschiedenen Farben des Spektrums nach Reflektion an SM1 parallel. Dies wurde dadurch eingestellt, dass mit Interferenzfiltern vor dem Prisma eine rote und eine blaue Referenzwellenlänge ausgewählt wurde. Direkt nach SM1 und weit entfernt an der Wand konnte dann deren räumlicher Abstand bestimmt und die Lage des Prismas so lange – bei ständigem Wechsel der Interferenzfilter – verändert werden, bis die Farben parallel liefen. In ähnlicher Weise erfolgte der Aufbau des symmetrischen Shaper-Arms nach der Maske. Hier konnte man nun Prisma P2 per Augenschein in den Fokus des zweiten sphärischen Spiegels SM2 bringen. Schwierig gestaltete sich die genaue Justage der Winkel, bis endlich alle Farben wieder kollimiert und zu einem spektral nicht divergentem Strahl zusammengefasst waren. Als wichtig stellte sich vor allem für die vertikale Überlagerung der Farben heraus, dass beide Prismen genau gerade stehen. Dies wurde für jedes Prisma so justiert, dass ein Strahl, der durch das Prisma läuft, immer die gleiche Strahlhöhe aufweist. Die zweite Bedingung ist, dass sich die Strahlhöhe auch bei Drehung des Prismas nicht ändern darf. Nachdem der symmetrische Shaper soweit möglich vorjustiert war, wurde die Lage des eingehenden Strahls mit zwei Irisblenden genau festgelegt, um bei weiteren Umbauten an der Auskopplung des Weisslichts o.Ä. immer diese Justage „wiederfinden“ zu können.

Alternativ wurde eine reflektive Anordnung des Shapers verwendet. Der Vorteil ist, dass die Symmetrie des Aufbaus durch die Spiegelung automatisch gegeben ist, was die Freiheitsgrade der Justage deutlich verringert. Dafür muss nur der hintere Polarisationsfilter auf der Maske ausgebaut und durch einen Planspiegel ersetzt werden. Der Strahlengang im Shaper wird dazu leicht in der Horizontalen geneigt, so dass sich der rückreflektierte Strahl räumlich abtrennen lässt (siehe Abbildung 31). Am Prinzip des Shapers ändert sich dabei nichts, nur muss man nun immer nur die Hälfte der gewünschten Retardation Φ auf die Maske schreiben, da diese ja zweifach durchlaufen wird.

Eine kurze erste Charakterisierung ergab, dass der Shaper bei einer Eingangsleistung von ca. 80mW (unpolarisiert aus der Faser) etwa 10mW am Ausgang liefert. Die Verluste erklären sich zum einen durch die Polarisationsfilter an der Maske, die nur die Hälfte des Lichts durchlassen, nämlich genau die Komponente des Superkontinuums, die horizontal polarisiert ist. Hier kann man bei Verwendung einer polarisationserhaltenden photonischen Kristallfaser mit einer deutlichen Verbesserung rechnen. Zum anderen

addieren sich die Absorption der Flüssigkristalle, des Materials der Polarisatoren und die Reflexionen an den Glasoberflächen der Prismen, sowie die Verluste der Spiegel auf.

Voraussetzung dafür, die Doppelmaske nun zur Modulation des Lichts in der Fourierebene verwenden zu können, ist die Kenntnis des genauen Verlaufs der Retardationen Φ für jede Wellenlänge als Funktion der angelegten Spannung. Da die Wellenlängenabhängigkeit für einen Shaper, der ein oktav-umfassendes Spektrum formen soll, von herausragender Bedeutung ist, musste dieser Kalibration besondere Beachtung geschenkt werden. Die genaue Vorgehensweise ist in Anhang B ausführlich dargelegt. Als Ergebnis wurde ein analytischer Ausdruck für die Funktion $U(\Phi, \lambda)$ erhalten, die den Spannungswert liefert, den man an einen Pixel anlegen muss, um dort für eine gegebene Wellenlänge λ eine Retardation Φ zu erreichen.

Um jetzt gezielt bestimmte Wellenlängen des Lichts über die Pixel des SLM ansprechen zu können, muss bekannt sein, welche Wellenlänge auf welchem Pixel auftrifft. Dazu wurde ein fünf Pixel breites transparentes Fenster¹⁴ mit maximaler Transmission über die 640 Pixel der Maske gefahren. Das heißt, dass alle Pixel bis auf diese fünf „dunkel“ (minimale Transmission) geschaltet wurden, indem $\Phi_{LC1} - \Phi_{LC2} = \pi/2$ gesetzt wurde. Dabei muss man iterativ vorgehen, da man zu Beginn noch keine Information darüber hat, welche Wellenlänge an welchem Pixel anliegt. Diese wird aber benötigt, um das wellenlängenabhängige $U(\Phi, \lambda)$ zu erhalten. Man kann aber zunächst einen linearen Verlauf zwischen den Wellenlängen des roten und des blauen Flügels des Superkontinuums als anfängliche Annahme für die räumliche Dispersion eingeben. Das Hell- und Dunkelschalten funktioniert damit nicht optimal, dennoch lässt sich eine - entsprechend geringere - Modulation zwischen Hell und Dunkel feststellen.

¹⁴ Dass man nicht direkt jeweils nur ein Pixel „hell“ schalten und die transmittierte Wellenlänge messen kann liegt daran, dass für das durch ein Pixel durchgelassene Licht die Modulation zwischen „dunkel“ und „hell“, die zu Beginn der Iteration ja noch nicht maximal ist, nicht ausreicht, um stets das Transmissions-Maximum im Spektrum finden zu können.

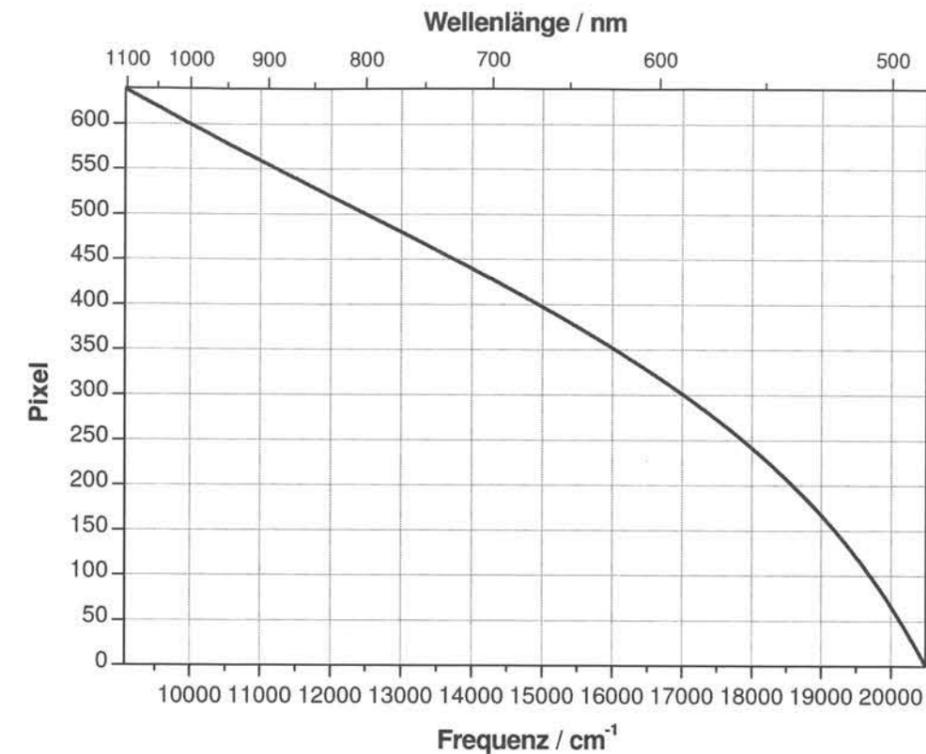


Abbildung 32: Räumliche Dispersion des Superkontinuums auf den Pixeln des SLM in der Fourierebene des Prismenshapers

Durch ein selbst entwickeltes Computerprogramm wird nun für jede Position des transparenten Pixelfensters ein Spektrum des Lichts nach dem Shaper gemessen und durch ein Spektrum geteilt, das bei komplett dunkel geschalteten Pixeln gemessen wird. Die Wellenlänge mit maximalem Quotienten der beiden Spektren ist dann die Wellenlänge, die auf dem gerade hell geschalteten Pixel auftrifft. So lässt sich die Wellenlängen/Pixel-Funktion sehr bequem als polynomieller Fit durch diese Maxima automatisch erhalten. Diese Fit-Funktion kann man nun wieder als Startannahme verwenden und die Prozedur wiederholen. Es zeigte sich dabei, dass zwei bis drei Iterationen notwendig sind, um eine sich nicht mehr verändernde Funktion (Abbildung 32) zu finden. Eine Kalibration dieser Art muss man nach jeder Neujustage des Shapers wiederholen.

Das nächste Ziel ist, zu gewährleisten, dass der Shaper mit ausgeschalteter Maske tatsächlich auf „Null-Dispersion“ justiert ist. Für eine erste Charakterisierung des Shapers wurde das Licht des fs-Oszillators bei 800nm direkt durch die beiden Irisblenden PH1 und PH2 geschickt (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31) und in den Shaper eingekoppelt. Dies ist ein üblicher Test, da ein Fourier-limitierter Gaußpuls den Shaper ohne angelegte Maskenfunktion wieder Fourier-limitiert verlassen muss, wenn die Justage des Shapers stimmt und die zweifache optische Fouriertransformation korrekt funktioniert. Das mit ca. 12nm Breite für die Auslegung des Shapers sehr schmale Oszillator-Spektrum wurde durch das Prisma nur wenig dispergiert, so dass es auf der Maske etwa 10 Pixel überstrichen hat (vgl. Abbildung 32). Bevor der Puls in den Shaper lief, hatte er eine Autokorrelation (gemessen mit einem APE PulseCheck-Autokorrelator) von ca. 130fs. Nach Verlassen des Shapers mit ausgeschalteter Maske hat sich diese

nur gering verlängert auf 160fs. Die Ursache der Pulsverlängerung lag einerseits an der Dispersion durch das Prismenglas und die Flüssigkristallmaske, die durchlaufen werden. Außerdem war die Form der Autokorrelation nicht mehr rein gaußförmig, was von zusätzlichen Beiträgen durch Phasenfunktionen höherer Ordnung herrühren kann, die durch Unstimmigkeiten in der Geometrie des Shapers hervorgerufen werden. Mit einer durch Ausprobieren ermittelten Phasenfunktion¹⁵ mit $\Phi^{(2)} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \omega^2} = -800 \text{ fs}^2$, ließ sich der 800nm-Puls wieder komprimieren auf eine Autokorrelation von unter 130fs, die allerdings wiederum nicht rein gaußförmig war.

Diese erste Charakterisierung zeigte, dass der Shaper für die Manipulation der Phase prinzipiell funktioniert. Man muss aber bedenken, dass die geringe räumlich Dispersion des Shaper-Aufbaus bei der schmalen spektralen Breite des Oszillatorpulses dafür sorgt, dass diese Vorgehensweise nicht ausreicht, um wirklich empfindlich auf kleine Unstimmigkeiten in der Geometrie zu sein, die bei breiteren Spektren viel stärker störende Auswirkungen haben können. Dennoch waren die Voraussetzungen geschaffen, sich an die Kompression des Superkontinuums zu machen.

3.1.3.2 Kompression des Superkontinuums

Die Idee zur Kompression des Superkontinuums war, ohne Kenntnis der genauen spektralen Phase am Ausgang der PCF, eine solche Phasenfunktion für den Shaper zu finden, mit der das Superkontinuum zu möglichst kurzen Pulsen komprimiert wird. Dafür sollte eine Optimierung ohne Vorkenntnisse erfolgen. Eine solche kann mit einem evolutionären Algorithmus vorgenommen werden, der verschiedene Phasenfunktionen ausprobiert, die besten auswählt und daraus nach Mutation und Rekombination eine neue Generation von Testfunktionen erstellt (Zeidler, 2001).

Die Alternative zu dieser Herangehensweise wäre die genaue Ermittlung der spektralen Phase des Superkontinuums, die man dann invertiert auf den Shaper schreiben kann. Dieser zweite Ansatz wurde bei (Adachi, 2004) erfolgreich umgesetzt und damit ein PCF-Superkontinuum auf 2,8fs komprimiert; er erfordert jedoch aufwändigere experimentelle Aufbauten wie FROG (Trebino, 2000) oder SPIDER (Wong, 1996) zum Messen der spektralen Phase.

Notwendige Voraussetzung für eine iterative Optimierung ist ein Maß dafür, wie kurz der Superkontinuums-Puls ist. Eine einfache Methode ist die Messung der Zweiphotonen-Autokorrelation. Dies war in unserem Fall jedoch kein geeignetes Rückkopplungssignal, da die Messung für eine Rückkopplung nicht schnell genug erfolgen konnte. Für die Messung einer Autokorrelation an sich werden ja bereits viele Datenpunkte aufgenommen, die auszulesen mit dem vorhandenen Gerät über 20s dauert. Zu Beginn war es überhaupt problematisch, eine Autokorrelation des Superkontinuums zu messen: Dies gelang erst durch Beschneiden des Superkontinuum-Spektrums auf einen bis zu 100nm breiten Bereich um eine Zentralwellenlänge von 800nm, für die der Autokorrelator ausgelegt ist. Auf diesen spektralen Ausschnitt des Superkontinuums (Abbildung 33a)

¹⁵ Siehe dazu Gleichung (3.6)

beschränken sich die folgenden Versuche zur Kompression, um über den Autokorrelator den Erfolg nach Ende der Optimierung bewerten zu können.

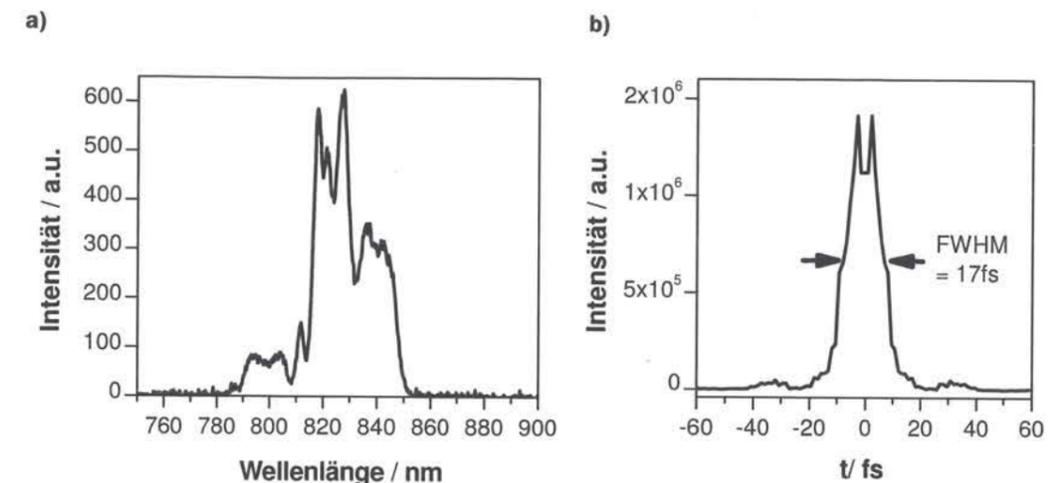


Abbildung 33a): Ausschnitt aus Superkontinuums-Spektrum, der zur Kompression verwendet wurde. **b):** Zeitlicher Verlauf der Intensität für einen Puls, der durch optimale Kompression mit konstanter spektraler Phase des in a) gezeigten Spektrums entstehen kann, errechnet mit dem Programmpaket Lab2 (Schmidt, 2002).

Zur Rückkopplung wurde stattdessen ein Messaufbau realisiert, bei dem nur das Summenfrequenzsignal in einem BBO-Kristall mit einem Photomultiplier quantitativ erfasst, und mit einem 200MHz-LockIn-Verstärker gemessen wird (Abbildung 23, unterer Bildbereich). Der LockIn-Verstärker wird dabei durch den Laser-Oszillator, der eine Pulsrepetitionsrate von etwa 80MHz hat, getriggert. Da das Zweiphotonensignal $I_{2\omega}$ proportional zur Intensität des eingehenden Lichtfeldes im Quadrat, und die Spitzenintensität im Puls umgekehrt proportional zur Pulsdauer ist, ergibt sich für das zeitliche Mittel $\langle I_{2\omega} \rangle$ eine Antiproportionalität zur Pulsdauer τ_{Puls} . Somit ist ein solches Zweiphotonensignal ein geeignetes (relatives) Maß für die Pulsdauer (Baumert, 1997, Meshulach, 1997 und Zeidler, 2000).

Zunächst wurde die gesuchte Phasenfunktion als Taylorreihe (3.6) angesetzt. Der Optimierungsalgorithmus sollte nun optimale Taylorkoeffizienten $k^{(n)}$ durch Ausprobieren finden (Zeidler, 2000).

$$\Phi(\omega) = \sum_n \frac{1}{n!} \cdot \left. \frac{\partial^n \Phi}{\partial \omega^n} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^n = \sum_n \frac{1}{n!} \cdot \Phi^{(n)} (\omega - \omega_0)^n. \quad (3.6)$$

Über das Zweiphotonensignal sind zunächst während der Optimierung nur relative Aussagen über die Pulslänge möglich. Typische Optimierungen waren dabei in der Lage, das Signal um einen Faktor 2 zu vergrößern. Nach vielen Versuchen konnte jedoch als bestes Ergebnis (mit Berücksichtigung der $\Phi^{(n)}$ bis $n = 5$) ein sechsfach größeres Zweiphotonensignal gefunden werden. Der Verlauf des relativen 2ω -Signals in dieser Optimierung für fortschreitende Generationen findet sich in Abbildung 34a.

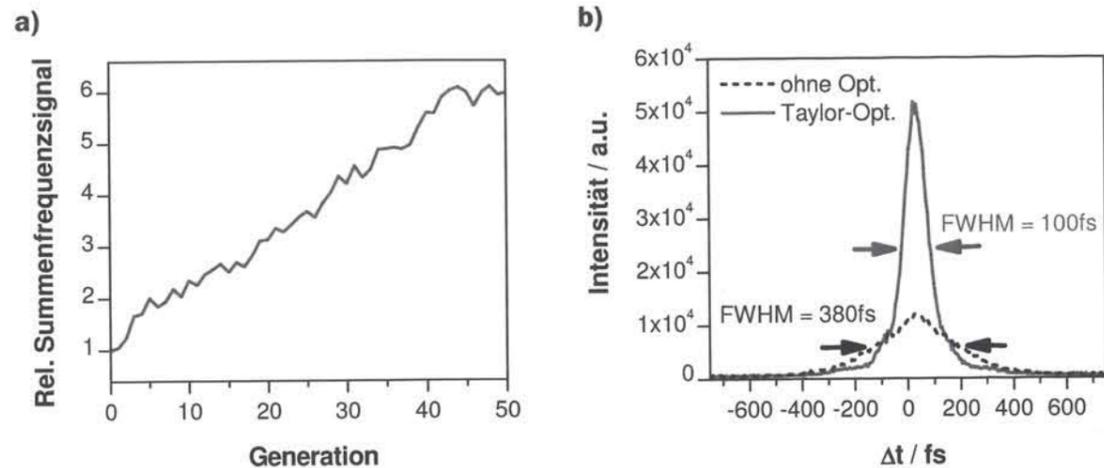


Abbildung 34: Evolutionäre Optimierung mit Taylor-Ansatz für Φ nach (3.6). **a):** Relative Intensität des Zweiphotonensignals, **b):** Autokorrelation vor der Optimierung (schwarz, gestrichelt) und mit optimierter Phasenfunktion Φ (grau, durchgezogen).

Wenn man die zugehörige Autokorrelation des Superkontinuum-Spektrums vor und nach der Optimierung misst, stellt man eine durchaus erfolgreiche Pulskompression von 380fs auf 100fs fest, entsprechend einer Pulsdauer von 272fs auf 72fs (Abbildung 34b). Jedoch ist zu beachten, dass die Breite des verwendeten Spektrums (Abbildung 33a) eine Pulsdauer von unter 20fs (Abbildung 33b) zulassen sollte. Die Abweichung geht auf die Imperfektion der Phasenkorrektur zurück, da eben keine konstante spektrale Phase des Superkontinuums, wie in Abbildung 33b angenommen, erreicht wird.

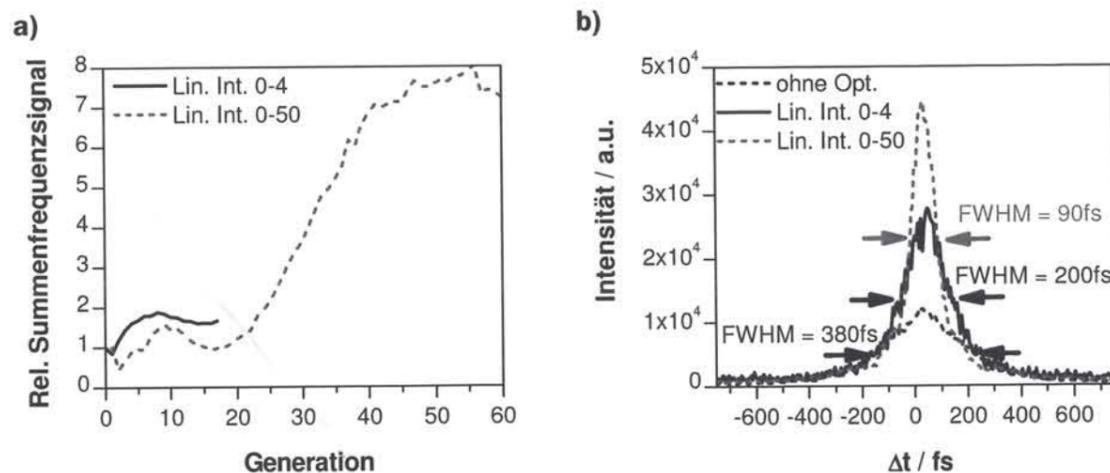


Abbildung 35: Evolutionäre Optimierung mit linearer Interpolation von Φ durch 10 Stützstellen. **a):** Relative Intensität des Zweiphotonensignals, **b):** Autokorrelationen vor der Optimierung (schwarz, gestrichelt) und mit optimierten Phasenfunktionen ϕ (schwarz durchgezogen und grau gestrichelt). Die schwarz gestrichelte Kurve in b) zeigt die Autokorrelation vor der Optimierung. Die schwarz durchgezogene Kurve stellt in a) und b) die zur Optimierung mit linearer Interpolation von 0-4, die grau gestrichelte die zur linearen Interpolation von 0-50 gehörenden Daten dar.

Bei einem weiteren Optimierungsversuch wurde alternativ für das gleiche Spektrum (Abbildung 33) die Phasenfunktion für die Maske als lineare Interpolation zwischen 10 Stützstellen über die Breite des beschnittenen Spektrums (Abbildung 33a) angesetzt. Zunächst „durfte“ der Algorithmus für jede Stützstelle einen Wert zwischen 0 und 4π wählen. Bei dieser zweiten Methode konnte eine Optimierung des Zweiphotonensignals in nur 17 Generationen immerhin um einen Faktor 1,8 erreicht werden (Abbildung 35a), das Superkontinuum wurde auf ca. 200fs komprimiert (Abbildung 35b). Mit einem erweiterten Bereich von 0-50 konnte die Optimierung des Zweiphotonensignals im besten Fall nach 60 Generationen um einen Faktor 7 steigern. Hier betrug die gemessene Autokorrelation des optimierten Pulses sogar nur 90fs, entsprechend einer Pulsdauer von 64fs.

Die durch den evolutionären Algorithmus gefundenen Phasenfunktionen weisen wie erwartet große Ähnlichkeit zueinander auf (Abbildung 36).

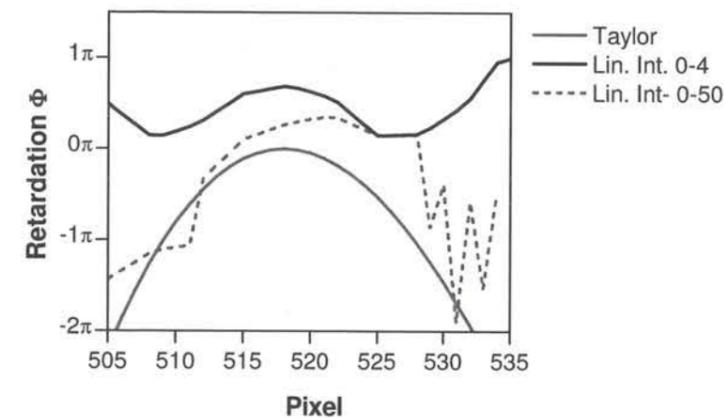


Abbildung 36: Gefundene optimale Phasenfunktionen. Die mit grau gestrichelter Linie gezeigte Phasenfunktion für die Optimierung mit linearer Interpolation zwischen 0 und 50 wurde durch abschnittsweise Verschieben um 2π auf der gleichen Skala dargestellt.

Trotz der ziemlich viel versprechenden Resultate bleibt die Kompression des Pulses noch weit unter der theoretisch möglichen Pulsdauer zurück. Limitierend ist vor allem die Fluktuation des Weißlichts, die es nicht erlaubt, mehr Parameter zur Optimierung (höhere Ordnungen in der Taylorentwicklung oder mehr Stützstellen für die lineare Interpolation) zu verwenden und die Arbeit des Algorithmus durch Rauschen und Drift sehr erschwert¹⁶. Die optimale Phasenfunktion, das Inverse der einlaufenden spektralen Phase des Superkontinuums, kann mit so wenigen Parametern in der Taylor-Reihe oder der linearen Interpolation noch nicht ausreichend (Adachi, 2004) wiedergegeben werden¹⁷. Außerdem ist die Bandbreite des BBO-Kristalls zur Frequenzverdopplung auch eine Beschränkung für die perfekte Kompression, da die Phasenanpassung über den Kristallschnittwinkel nur nahe der Zentralwellenlänge von 800nm gut ist.

¹⁶ typische Drift ist z.B. in der Optimierungskurve für die lineare Interpolation mit Φ zwischen 0 und 4, in Abbildung 35a schwarz durchgezogen dargestellt, zu erkennen, die dafür sorgt, dass sich die Optimierung von einem gefundenen Optimum auch wieder wegbewegen kann.

¹⁷ Ein Ausweg wäre das Ausweichen auf die andere Strategie, also das direkte Messen der spektralen Phase z.B. mit einem SPIDER, ohne dann noch auf Parametrisierungen angewiesen zu sein.

3.1.4 Weiteres Vorgehen

Für eine weitergehende Kompression kann man verschiedene Maßnahmen ergreifen. Zum einen muss versucht werden, die Fluktuationen und die Drift des Weißlichts zu minimieren. Das kann durch eine elektronische Rückkopplungsschleife erfolgen, die die transmittierte Leistung der PCF als Rückkopplungssignal für die aktive Korrektur der Piezospansungen bei der Einkopplung in die Faser (XYZ1 in Abbildung 23) verwendet. Die feine Regelbarkeit der Piezoversteller lässt eine solche Stabilisierung viel versprechend erscheinen. Auf jeden Fall kann so die langsame Drift aus dem Optimum der Einkopplung ausgeschaltet werden.

Zum anderen muss für die Kompression zu sehr kurzen Pulsen die Pulsdiagnose verbessert werden. Dies entweder dadurch, dass man den Weg geht, die spektrale Phase direkt zu charakterisieren und auf die evolutionäre Optimierung zu verzichten, oder durch die Verbesserung des Rückkopplungssignals, das nicht wie bei der hier implementierten Frequenzverdopplung derart bandbreitenbegrenzt ist. Ein solchermaßen verbessertes Rückkopplungssignal kann zum Beispiel die Messung eines Summenfrequenzsignals mit einer SiC-Diode sein (Feurer, 1997).

Völlig unklar ist bisher der Einfluß der geometrischen Imperfektion des Shapers. Diese Unsicherheit zu beseitigen, erfordert den Umbau des verwendeten Shapers, um die Oszilatorpulse effektiv zur Vorjustage verwenden zu können. Die geringe räumliche Dispersion mit Prismen ist zwar ideal, um praktisch das ganze Superkontinuum-Spektrum durch die aktive Fläche des SLM zu schicken und damit die kürzesten Pulse zu erhalten. Auf der anderen Seite erschwert jedoch die geringe räumliche Dispersion die oben vorgestellte Vorgehensweise zur Justage, da der Fourier-Transform-limitierte Oszilatorpuls als Referenz nur sehr wenig dispergiert wird und daher nach Ausgang des Shapers relativ unempfindlich auf die geometrischen Parameter des Shapers reagiert. Diese müssen aber sehr genau eingehalten werden, um tatsächlich eine korrekte optische Fouriertransformation zu erhalten.

Ein noch wichtiger Grund für den erforderlichen Umbau im Hinblick auf die Anwendung in einem single-beam CARS-Experiment ist die Tatsache, dass durch die geringe räumliche Dispersion die maximal mögliche Modulation mit einer periodischen Phasenfunktion mit diesem Shaper zu stark eingeschränkt ist. Aus den in Abschnitt 3.2.2 erläuterten Experimenten wird deutlich, dass für eine gute spektrale Auflösung im single-beam CARS vor allem möglichst „schnell oszillierende“ Phasenfunktionen realisierbar sein müssen. Der hier gebaute Shaper kann bei einem Spektrum von 1500cm^{-1} Breite um 800nm nur mit ungefähr 75 Pixeln modulieren. Das bedeutet, dass die maximale Modulation durch die diskrete Pixelung prinzipiell nie „schneller“ oszillieren kann als mit einem τ_m von etwa 80fs . Daher muss man den Shaper auf größere räumliche Dispersion umbauen, indem man z.B. doch Gitter statt Prismen als dispersive Elemente verwendet. Dann muss man sich natürlich auf ein Spektrum beschränken, das nicht das Problem höherer Ordnungen am Gitter zeigt (vgl. Abschnitt 3.1.3.1). Außerdem verabschiedet man sich von der Kompression des gesamten Superkontinuum-Spektrums, die zu den kürzest möglichen Pulsen im einstelligen fs-Bereich (Adachi, 2004) führen kann.

All diese Zwischenerfolge und wichtigen Erkenntnisse zur Kompression haben die Entwicklung der Superkontinuumquelle deutlich vorangebracht und einen vielversprechenden Weg für die Realisierung aufgezeigt. Neben dem Vorantreiben einer Quelle für formbare fs-Pulse als Anregungspulse besteht das Ziel dieser Arbeit in der Umsetzung des single-beam CARS-Experiments selbst, also in dem Aufbau für die Spektroskopie und Detektion. Damit und mit der Anwendung der Technik zum Nachweis niederfrequenter Schwingungsmoden von Molekülen befasst sich nun der zweite Teil des Kapitels 3.

3.2 Single-beam-CARS von 50-400cm⁻¹

Verwendet man geformte Pulse „direkt“ aus dem fs-Oszillator zur Anregung, kann man single-beam CARS-Spektroskopie im Bereich niedriger Wellenzahlen betreiben. Da die Breite des Spektrums (FWHM) etwa 250cm⁻¹ beträgt, kann man erwarten, Raman-Niveaus in ungefähr diesem Bereich durch single-beam CARS nachweisen zu können. Als Referenzsubstanzen bieten sich Moleküle an, die scharfe Resonanzen bei solch niedrigen Wellenzahlen haben, und gleichzeitig gute Raman-Streuer sind. Daher werden nach der Vorstellung des experimentellen Aufbaus verschiedene Halogenmethane untersucht, die diese Eigenschaften erfüllen. Danach wird die Methode exemplarisch auf eine andere Substanzklasse, auf substituierte Aromaten, ausgedehnt und schließlich β -Carotin in Lösung untersucht. Nach der Demonstration der Möglichkeiten in der Spektroskopie folgt die Untersuchung der Ortsauflösung dieser Methode und somit erste Schritte in der single-beam CARS-Mikroskopie.

3.2.1 Experimenteller Aufbau

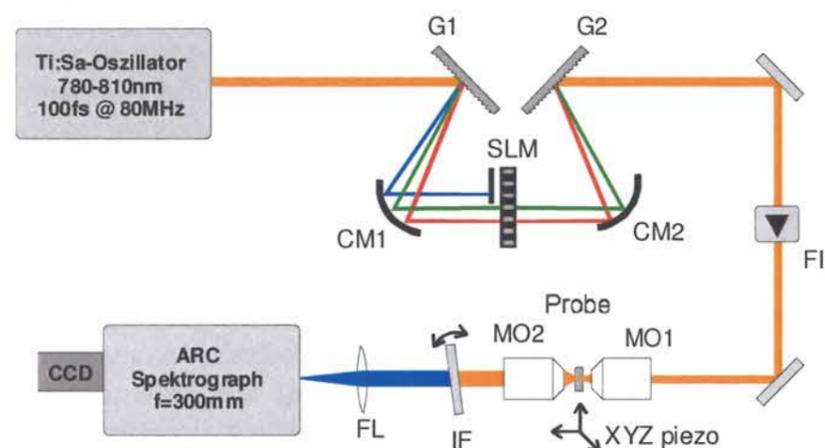


Abbildung 37: Experimenteller Aufbau für single-beam CARS. G1-2: Gitter, 1800 Striche/cm, CM1-2: Zylinderspiegel (Gold) mit $f = 300\text{mm}$, SLM: Flüssigkristall-Phasenmaske mit 640 Pixeln, FI: Faraday-Isolator, einstufig, MO1: 60x asphärische Linse mit $f = 2,8\text{mm}$ und $NA = 0,65$, MO2: 30x asphärische Linse mit $f = 6,2\text{mm}$ und $NA = 0,40$, XYZ: closed-loop Piezoverstellstisch mit $100 \times 100 \times 100\mu\text{m}$ Verstellweg IF: Interferenzfilter, Zentralwellenlänge 780nm, 10nm Durchlassbreite, FL: Sammellinse, $f = 200\text{mm}$, ARC: Abbildender Spektrograph, $f = 300\text{mm}$.

Die 100fs-Pulse aus dem Oszillator werden in der Fourierebene des Shapers durch eine Flüssigkristall-Phasenmaske mit 640 Pixeln (Jenoptik SLM-640) moduliert, außerdem befindet sich hier eine Abschneidekante, die den blauen Teil des Anregungslichts blockt¹⁸ (Abbildung 37). Nach dem Shaper durchläuft das Licht einen Faraday-Isolator FI

¹⁸ Das Abschneiden des Anregungspulses im Blauen muss mit sehr hoher Unterdrückung erfolgen. Im transmissiven Shaper ist das wenig problematisch, da eine in die Fourierebene geschobene Kante durch ihren geometrischen Schatten kein Licht durchlässt. Im reflektiven Shaper-Aufbau allerdings muss man ein möglichst gut absorbierendes Material für die Kante verwenden: Alles Licht, das durch die Kante geblockt aber in Strahlrichtung zurückgestreut wird, wird durch den Shaper genauso kollimiert, wie das gewünschte Licht außerhalb der Kante. Das störende Licht mit den gleichen Wellenlängen wie das zu messende Signal ist nach dem Shaper im Strahl enthalten, ohne dass man es

und wird durch die asphärische Linse MO1 (60x, $f = 2,8\text{mm}$, $NA = 0,65$) in die Probe fokussiert. Die in MO1 eingekoppelte Leistung betrug typischerweise etwa 120mW. Nach der Probe wird das Licht in kollinear Geometrie durch eine zweite asphärische Linse MO2 (30x, $f = 6,2\text{mm}$, $NA = 0,40$) wieder kollimiert und durch den Interferenzfilter IF geschickt. Der Filter lässt sich in seinem Transmissionsbereich durch Verkippen um etwa 5nm abstimmen. Schließlich fokussiert eine Linse FL mit $f = 200\text{mm}$ das blauverschobene Signal in den Spektrographen, wo es durch eine CCD-Kamera mit vorgeschalteter Multikanalplatte (Andor ICCD) nachgewiesen wird.

Für die Jenoptik-Maske des 800nm-Shapers stand die Kalibration bereits zur Verfügung. Die grundlegende Vorgehensweise zur wellenlängenabhängigen Kalibration von Flüssigkristallmasken ist in Abschnitt 3.1.3.1 und vor allem in Anhang B für die ebenfalls in dieser Arbeit verwendete CRI-Maske ausführlich beschrieben. Die räumliche Dispersion auf der Maske wurde in der Ansteuerungssoftware des Shapers über die Wellenlänge auf einem Zentralpixel und die Winkeldispersion des Gitters hinterlegt. Die Winkeldispersion des Gitters wurde dabei bis zur ersten nichtlinearen Ordnung berücksichtigt. Der Shaper wurde durch Verschieben des Gitters G2 so justiert, dass er die quadratische Phase, die dem Oszillator-Puls durch die Dispersion der nachfolgenden Optiken aufgeprägt wird, vorkompensiert. Damit ist der Puls am Ort des Experiments (nach MO1) kürzestmöglich, entsprechend dem Fourier-Limit von 100fs.

3.2.1.1 Spektrale Filterung

Der schwierigste Aspekt an diesem experimentellen Aufbau ist die spektrale Filterung und die ausreichende Unterdrückung des Anregungslichtes, um das viel schwächere $\chi^{(3)}$ -Signal nachweisen zu können. Es hat sich im Verlauf der Versuche erwiesen, dass das Signal um mehr als sieben Größenordnungen schwächer ist als das Anregungslicht, das ja zusammen mit dem Signal im Strahl nach der Probe immer noch enthalten ist. Vorversuche haben gezeigt, dass allein der Spektrograph eine Unterdrückung des Anregungsspektrums von ungefähr fünf Größenordnungen leisten kann, wenn man die Zentralwellenlänge des Spektrographen so wählt, dass das ganze Anregungslicht außerhalb des CCD-Detektors abgebildet wird. Das reicht aber immer noch nicht, um Signal detektieren zu können, denn das Anregungslicht, das im Spektrographen auf die (geschwärzte) Wand¹⁹ neben dem Detektor auftrifft, ruft durch diffuse Streuung ein immer noch zu hohes Hintergrundniveau hervor. Daher muss man durch spektrale Filterung vor dem Spektrographen erreichen, das Anregungslicht zu blocken und gleichzeitig das blauverschobene Signal durchzulassen. Dabei möchte man eine möglichst steile Flanke des Kurzpassfilters, da das Signal für eine bestimmte Ramanmode nur entsprechend einer Anti-Stokes-Linie um Ω_R blauverschoben zur Abschneidekante entstehen kann und man sonst das Signal niederfrequenter Moden unterdrückt. Gerade diese sollten in dieser Arbeit aber nachgewiesen werden.

noch abtrennen könnte. Für single-beam CARS bedeutet das, dass im Experiment selbst eine rußgeschwärzte Oberfläche zu viel Licht zurückgestreut hat, um das ca. sieben Größenordnungen schwächere blauverschobene CARS-Signal vor diesem Hintergrund nachweisen zu können. Ein reflektiver Shaper-Aufbau hat daher prinzipiell einen großen Nachteil für single-beam CARS.

¹⁹ Das beste Ergebnis wurde durch zusätzliches Einkleben eines kleinen Stücks schwarzer Pappe im Innenraum des Spektrographen als Kante erhalten.

Verschiedene Versuche mit Filtern haben als optimale verfügbare Lösung einen Interferenz-Bandpassfilter (Andover) ergeben, der eine Zentralwellenlänge von 780nm hat. Der Filter ist für eine Transmission in einem 10nm breiten Rechteck-Fenster, zentriert bei 780nm, entworfen, und weist sehr steile Kanten auf. Zudem lässt er sich durch Verkippen noch über etwa 5nm abstimmen.

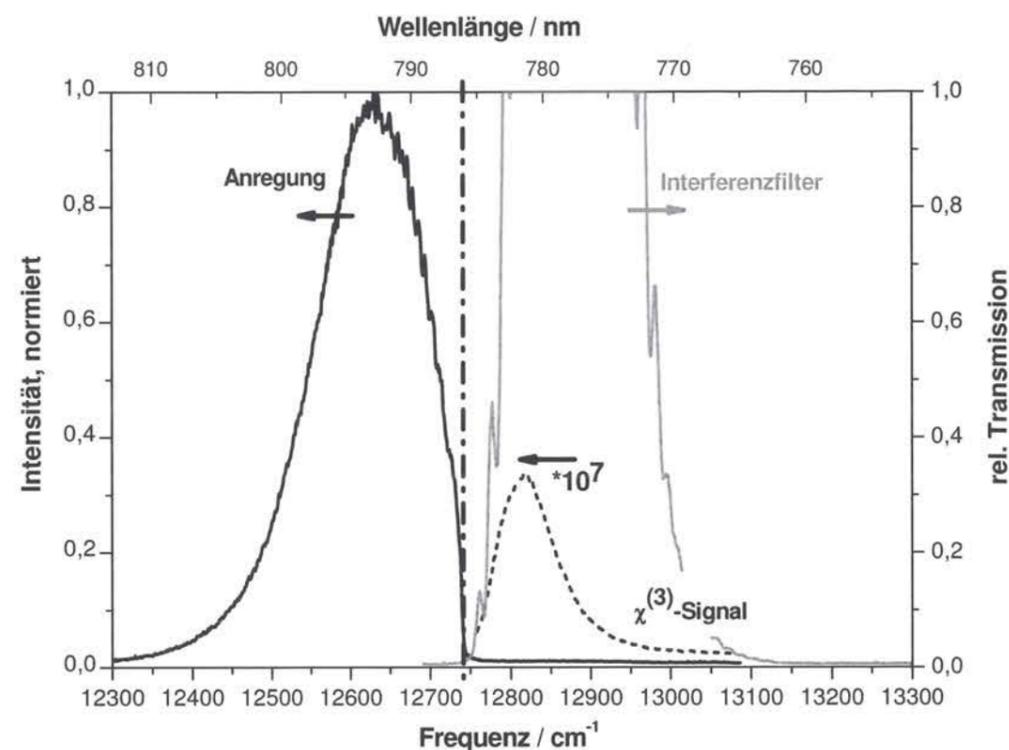


Abbildung 38: Spektrale Filterung zum Nachweis von $\chi^{(3)}$ -Signal. Gezeigt ist in schwarz, durchgezogen das Anregungsspektrum entsprechend 120mW (aufgetragen gegen die linke Y-Achse) und gestrichelt das in Glas gemessene $\chi^{(3)}$ -Signal. Letzteres wurde mit einem Faktor von 10^7 skaliert. In grau ist der Durchlassbereich des Interferenzfilters dargestellt. Die Abschneidekante bei etwa 786nm wurde dick (Strich-Punkt) eingezeichnet. Die Zentralwellenlänge des Ti:Saphir-Oszillators betrug hier 792nm.

Wenn man nun die Abschneidekante im Shaper und den Interferenzfilter genau aufeinander abstimmt, kann man bei Einbringen eines Glasplättchens in den Fokus des ersten CARS-Objektivs MO1 ein nichtresonantes $\chi^{(3)}$ -Signal messen. Den nichtlinearen Ursprung des Signals kann man dadurch verifizieren, dass es sofort verschwinden muss, wenn das Glasplättchen aus dem Fokus gefahren wird, und außerdem bei Abschwächen des Anregungspulses die richtige Intensitätsabhängigkeit mit dritter Potenz aufweist. Beides war der Fall, und nach weiterem Optimieren des Interferenzfilters auf ein möglichst großes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis konnte das nichtresonante $\chi^{(3)}$ -Signal von Glas auf der blauen Seite der Abschneidekante als unstrukturiertes Spektrum nachgewiesen werden (Abbildung 38, schwarz gestrichelt).

Mit den Bezeichnungen aus Abschnitt 2.3 (beispielsweise in Abbildung 9) definiert die Abschneidekante die höchste Frequenz ω_p , die als „Probe“ CARS-Signal erzeugen kann.

Die kleinste detektierbare Raman-Verschiebung $\Omega_R = \omega_{\text{CARS,min}} - \omega_p$ wird durch die Breite des toten Bereichs zwischen Abschneidekante und Interferenzfilter von $\sim 50\text{cm}^{-1}$ begrenzt (Abbildung 38). Die Breite des Anregungsspektrums wiederum bestimmt das minimale ω_s , und damit, welche maximale Raman-Verschiebung $\Omega_R = \omega_p - \omega_s$ überhaupt Signal liefern kann. Für den in Abbildung 38 gezeigten Fall einer Zentralwellenlänge des Anregungspulses von 792nm stehen von der Abschneidekante bis zur halben Höhe der im Roten abfallenden Flanke etwas über 220cm^{-1} Spektrum zur Verfügung. Dies ist allerdings eine zu konservative Abschätzung, wie sich zeigen wird, denn es kann durchaus auch noch Signal durch den weiter im Roten liegenden Anteil des Anregungsspektrums entstehen. Dennoch kann man, um möglichst hochfrequente Moden nachzuweisen, die Zentralwellenlänge des Anregungsspektrums noch weiter nach Rot verschieben, z.B. zu 792nm. Diese Technik wird in Abschnitt 3.2.3 angewendet. Wenn man in Abbildung 38 den Durchlassbereich des Filters betrachtet, sieht man, dass die auf 10nm begrenzte Bandbreite des Interferenzfilters Signal durch Moden über 250cm^{-1} bereits durch die blaue Flanke wieder unterdrückt. Will man also höherfrequente Moden untersuchen, kann man den Interferenzfilter durch Verkippen etwas weiter von der Abschneidekante entfernt im Blauen zentrieren.

3.2.1.2 Kalibration der τ_m -Achse der Transienten

Um nach dem in Abschnitt 2.5 vorgestellten Schema kohärent kontrollierte single-beam CARS-Spektroskopie zu betreiben, muss man sich sicher sein, dass die Periode des als Phasenfunktion im Shaper realisierten Sinus (3.7) genau dem vorgegebenen Wert entspricht, da dieser Parameter entscheidend für die Bestimmung der spektroskopischen Konstanten ist.

$$\Phi(\omega) = a \cdot \sin(\tau_m \cdot \omega + c) \quad (3.7)$$

Zur Kalibration wurde die Tatsache ausgenutzt, dass eine Phasenfunktion (3.7) den Fourier-Transform-limitierten Puls in der Zeitdomäne in einen Pulszug aufspaltet, dessen Teilpulse alle den zeitlichen Abstand τ_m haben (vergleiche Abbildung 20c). Diesen Abstand kann man über die Zweiphotonen-Autokorrelation des Pulses vermessen und mit der Vorgabe vergleichen.

Dafür wurde zuerst der zur Verfügung stehende Autokorrelator (APE PulseCheck) kalibriert. Dabei wurde die Zeitachse des Autokorrelators zurückgeführt auf die Längenverstellung eines der Interferometerarme, welche über eine Mikrometerschraube bewerkstelligt wird. Verstellt man die Schraube um 1mm, muss sich eine gemessene Autokorrelation in der Anzeige des Geräts um $\Delta\tau = 2\Delta l/c$, also um 6,67ps verschieben. Nachdem auf diese Weise die Zeitskala des Autokorrelators kalibriert war, wurden Multipulse mit unterschiedlichem Abstand τ_m erzeugt und im Autokorrelator vermessen. Dabei passt man in der Ansteuerungssoftware für den Shaper den Wert für das Zentralpixel für die Beschreibung der räumlichen Dispersion so an, dass die gemessenen Pulsabstände mit den vorgegebenen Werten τ_m übereinstimmen. Die τ_m -Skala der später aufgenommenen Transienten wurde also auf die Längenänderung der Mikrometerschraube zurückgeführt. Diese Kalibration ließe sich anstelle des

kommerziellen Geräts mit einem selbstgebauten Autokorrelator zu sehr hoher Genauigkeit treiben, indem die Interferenz eines mitlaufenden HeNe-Testlasers bekannter Wellenlänge zur Längskalibration benutzt wird.

3.2.1.3 Optimierung der Phasenmodulation

Zur Aufnahme der single-beam CARS-Transienten wird nur die Modulationsfrequenz τ_m der spektralen Phase (3.7) verändert, ohne weitere Parameter im Experiment zu variieren. Das blauverschobene $\chi^{(3)}$ -Signal (vgl. Abbildung 38) wird für jeden Wert von τ_m spektral integriert und registriert. Da man die Oszillationen sehen möchte, die nur durch die Veränderung von $A(\Omega)$ mit τ_m zustande kommen, muss man ausschließen, dass Artefakte durch die unterschiedlichen Phasenfunktionen auf dem Shaper auftreten. Im idealen Fall reinen Phasenshapers sollte die spektrale Intensität des Anregungspulses unverändert bleiben. Allerdings tritt für große τ_m und damit „schnelle“ Modulationen auf der Flüssigkristallmaske Beugung am Phasengitter auf, und die Intensität des Anregungslichts wird um den Betrag vermindert, der in andere Ordnungen gebeugt wird. Dies führt allerdings nur zu einem monotonen Abfall des $\chi^{(3)}$ -Signals (um ca. 30% für ein τ_m von 4000fs), was auf die spektrale Information, die ja in den Oszillationen der Transiente steckt, kaum störenden Einfluss hat.

Störender sind dagegen Effekte, die periodische Artefakte in der Transiente hervorrufen. Genau ein solcher Effekt wurde bei dem ersten Versuch, eine Transiente des $\chi^{(3)}$ -Signals in Glas aufzunehmen, beobachtet (Abbildung 39). Bei einem rein nichtresonanten Signal wie in Glas wäre zu erwarten, dass das Signal für $\tau_m > 0$ durch das Entstehen eines Pulszuges mit schwachen Einzelpulsen sehr schnell abfällt (Abschnitt 2.5), und dann, wenn die Pulse zeitlich separiert sind, konstant bei einem sehr kleinen Wert bleibt. Da in der spektralen Integration des blauverschobenen Signals immer auch noch ein gewisser Streulichtuntergrund mitintegriert wird, fiel das integrierte Signal in den Messungen nie so weit ab.

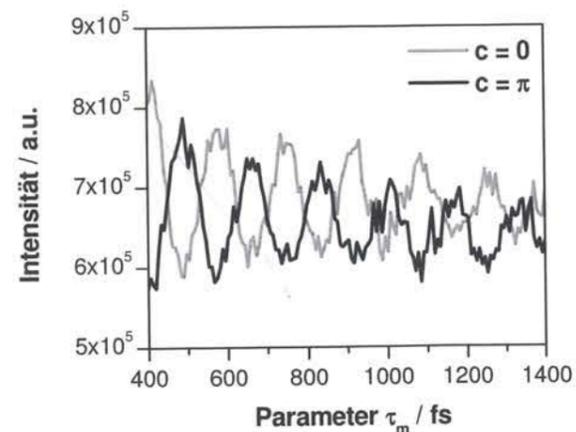


Abbildung 39: Artefaktoszillationen in Transienten von Glas. Glas sollte nur nicht-resonantes Signal, und damit nach dem starken Abfall für $\tau_m > 0$ nur noch eine flache Kurve liefern. Die Oszillationen sind vom Parameter c abhängig, was sie als Artefakte ausweist.

Die Artefakt-Modulationen (Abbildung 39) zeigten eine direkte Abhängigkeit vom Parameter c in (3.7), wohingegen die Theorie zur Signalentstehung über $A(\Omega)$ aussagt, dass das Signal nur von der Periodizität τ_m , nicht aber vom Parameter c abhängt (vergleiche Abschnitt 2.5).

Die Suche nach dem Grund für diese unerwünschten und äußerst störenden Artefakt-Modulationen macht die Zentrierung der Phasenfunktionen notwendig (Abbildung 40). Werden die periodischen Sinus-Funktionen nämlich nicht auf der Maske genau bei der Abschneidekante zentriert, dann wandern die Maxima der Phasenfunktion für zunehmende τ_m nacheinander über die Abschneidekante (siehe Abbildung 40a) und können als kleine „Prismen“ wirken. Dadurch wird zusätzlich (Streu-)Licht der Frequenz, die an der Abschneidekante anliegt, in den Anregungsstrahl oder aus ihm heraus gebrochen. Dieser Effekt ist für die Artefaktmodulation verantwortlich, denn sie verschwindet, sobald man die Phasenfunktionen auf der Abschneidekante zentriert²⁰, wie in Abbildung 40b dargestellt.

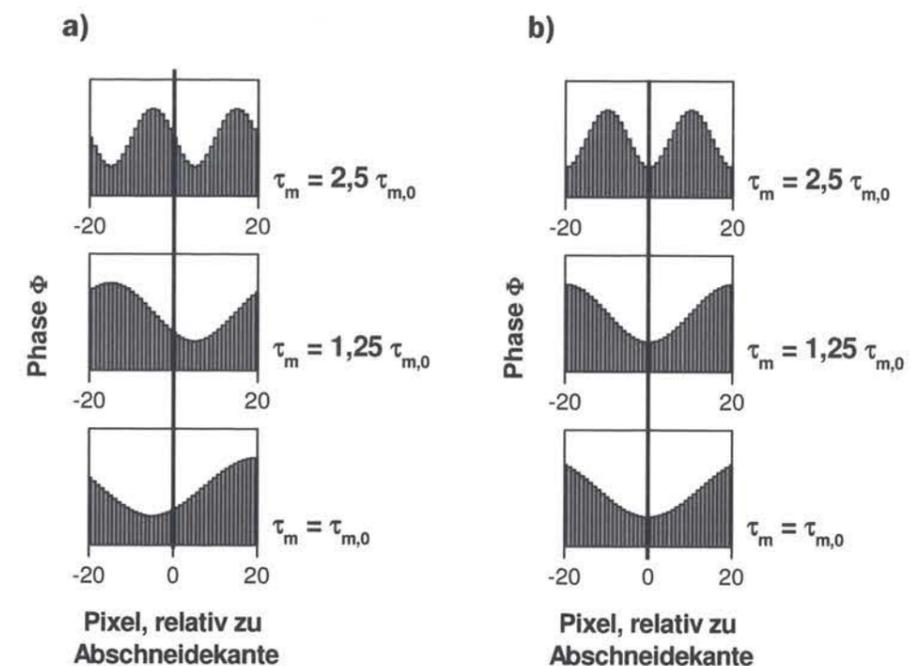


Abbildung 40: Modulation des Streulichts durch periodische Phasenfunktionen auf der Flüssigkristallmaske. In **a)** ist ein Fall gezeigt, in dem die Phasenfunktionen nicht an der Abschneidekante (sondern hier bei Pixel +45) zentriert werden. Dadurch wandern regelmäßig „Phasenberge“ über die Kante, die wie eine diffraktive Optik wirken und Streulicht in oder aus dem Strahl brechen können. In **b)** sind die Phasenfunktionen auf der Abschneidekante zentriert. Diffraktion tritt weiterhin auf, skaliert aber streng monoton und erzeugt dadurch keine Artefakt-Oszillationen.

²⁰ Der zur Abschneidekante zugehörige Pixel wurde experimentell dadurch ermittelt, dass das abgeschnittene Anregungsspektrum mit dem Spektrographen betrachtet und dabei eine π -Stufe als Phasenfunktion über den SLM durchgeführt wurde. Dabei erkennt man durch spektrale Interferenzen immer einen kleinen „Dip“ an der Stelle im Spektrum, wo sich der π -Phasensprung befindet.

Nach der sorgfältigen Zentrierung der Phasenfunktionen auf der Abschneidekante konnte schließlich erfolgreich eine wie erwartet flache Transiente von Glas aufgenommen werden (Abbildung 41). Für diese und alle folgenden Untersuchungen wurde dabei in (3.7) der Parameter $a = 3 \text{ rad}$ gewählt, und so die volle Modulationstiefe des SLM ausgenutzt. Man erkennt den schnellen Abfall. Ab 250fs sind die Anregungspulse im Pulszug (Abbildung 20c) vollständig getrennt, und es treten keine weiteren Modulationen auf. Der schwache weitere Abfall ab 400fs ist auf die oben angesprochene Beugung am Phasengitter zurückzuführen. Diese Ergebnisse zeigen, dass man die Transienten ab 250fs zur Gewinnung von spektraler Information der untersuchten Proben auswerten kann. Somit waren die Voraussetzungen geschaffen, sich an die Spektroskopie von Molekülen zu machen.

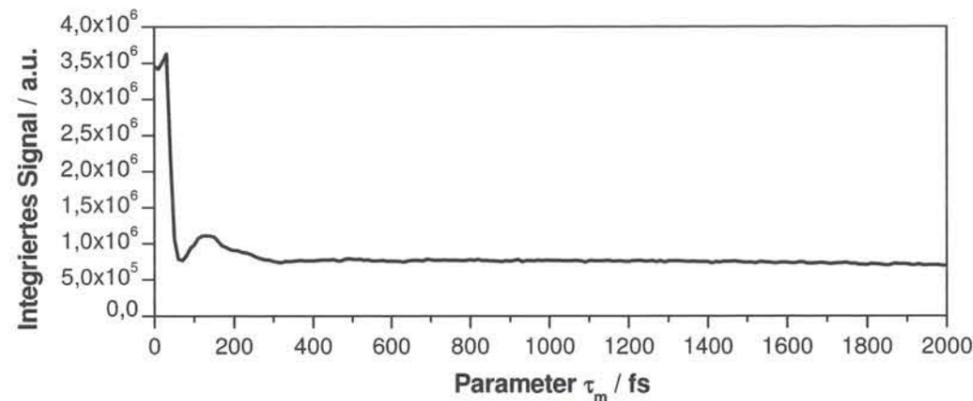


Abbildung 41: Korrekte single-beam CARS-Transiente von Glas. Aufgenommen durch geeignete Phasenzentrierung frei von Artefakt-Oszillationen für den Bereich von $\tau_m = 0 - 2000\text{fs}$ mit einer Schrittweite von 10fs.

3.2.2 Datenaufnahme und Auswertung der Messungen an CHBr_3

Das erste untersuchte Molekül war Bromoform, CHBr_3 . Die Wahl fiel auf CHBr_3 , da es bei 155cm^{-1} und 222cm^{-1} zwei stark Raman-aktive und spektral schmale Schwingungsübergänge zeigt, die im zu untersuchenden Wellenzahlbereich liegen (Tabelle 1). Die Probe bestand aus einer $200\mu\text{m}$ dicken Flüssigkeitszelle, deren vorderes Fenster durch ein Mikroskopie-Deckgläschen von $170\mu\text{m}$ Dicke ersetzt wurde. So war gewährleistet, dass die Probe auf jeden Fall in den Fokus des ersten Mikroskopobjektivs MO1 mit einem Arbeitsabstand von nur $2,8\text{mm}$ gefahren werden konnte. Für jede Probe unterschiedlicher Dicke bzw. mit unterschiedlichem Brechungsindex musste die Kollimation des Signals durch MO2 über den Abstand von MO2 zum Fokus von MO1 durch eine Mikrometerschraube angepasst werden. Wenn man langsam das vordere Fenster der Flüssigkeitszelle aus weiter Entfernung in den Fokus fährt, entsteht zunächst Signal im Glas. Bei „Erreichen“ der Flüssigkeitsschicht wird es dann schlagartig über eine Strecke von wenigen μm ungefähr um den Faktor 3 stärker. Auf diese Weise kann man sicher sein, den Fokus von MO1 und damit das Interaktionsvolumen des nichtlinearen CARS-Prozesses tatsächlich in der Flüssigkeitsprobe platziert zu haben. Wie bei der Voruntersuchung an Glas wurde jetzt eine Transiente durch Aufzeichnen des integrierten,

blauverschobenen Signals gegen die Modulationsperiode τ_m aufgenommen (Abbildung 42). Im Gegensatz zu Glas (Abbildung 41) erkennt man hier deutliche Oszillationen! Wieder wird der erste Teil bis $\tau_m = 250\text{fs}$ durch den (in Abbildung 42 nicht vollständig gezeigten) Abfall dominiert, für größere τ_m lässt sich die Transiente zur Gewinnung spektraler Information über eine Fourier-Transformation auswerten.

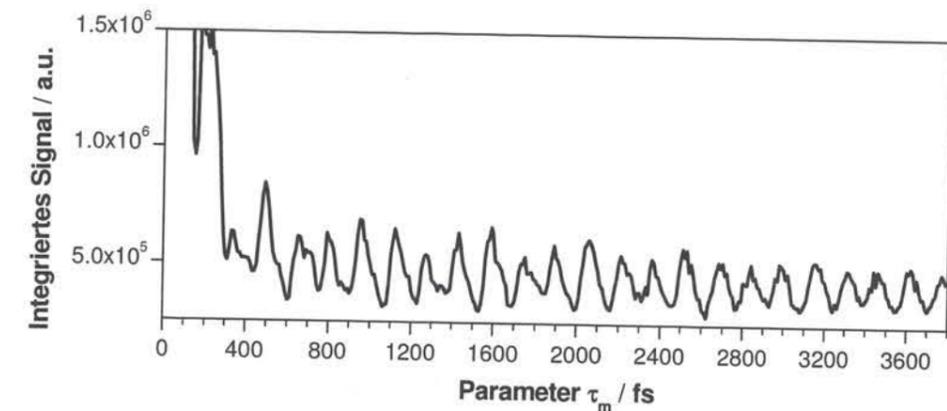


Abbildung 42: Transiente von CHBr_3 . Aufgenommen für $\tau_m = 0-3800\text{fs}$. Der starke Abfall des nichtresonanten Untergrundsignals für $\tau_m < 250\text{fs}$ ist nicht vollständig gezeigt. Die Schrittweite betrug 10fs. Mit der gewählten Integrationszeit der CCD-Kamera von 0,1s und 24 Mittelungen pro Datenpunkt dauert eine solche Messung ungefähr 20min.

Diese Transiente wurde, wie auch alle folgenden – sofern nicht anders bezeichnet – mit einer Schrittweite von 10fs und einer Integrationszeit der CCD-Kamera von 0,1s aufgenommen, außerdem wurde jeder Messpunkt 24fach gemittelt. Die Zentralwellenlänge λ_z des fs-Oszillators betrug in der Regel 790nm .

Um die Daten aus der Transiente für die Fouriertransformation vorzubereiten, wurde zunächst der Bereich ab 250fs ausgewählt und, um den Untergrund abziehen, durch einen exponentiellen Fit angepasst. Diesen subtrahiert man dann von den Messwerten. Ein exponentieller Fit war gut geeignet, den Verlauf des Untergrunds wiederzugeben und führt vor allem nicht dazu, dass die spektrale Information, die ja in den Oszillationen steckt, verfälscht wird. Die so erhaltenen Daten werden nach dem Schema von Welch apodisiert (vgl. Abschnitt 2.4.3), indem sie mit der folgenden Apodisationsfunktion multipliziert werden (Butz, 1998):

$$A(\tau_m) = 1 - \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,\text{max}}} \right)^2. \quad (3.8)$$

Es handelt sich dabei um eine umgekehrte Parabel, die für den letzten aufgenommenen Messwert $\tau_{m,\text{max}}$ die x-Achse schneidet, und daher die Oszillationen in der Transiente zum „Ausklängen“ zwingt. Nach der Apodisation erfolgt das „zero-filling“ als Vorbereitung für die FFT, bei dem nach dem letzten Messwert Nullen als äquidistant fortgeführte

Messpunkte angehängt werden²¹. Hier wurde die Länge der Datenreihe dadurch verzehnfacht. Die so „vorbereitete“ Transiente ist in Abbildung 43 dargestellt.

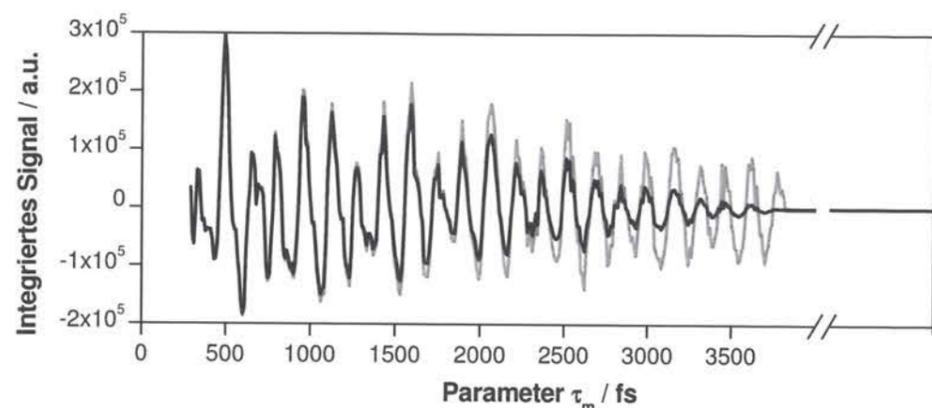


Abbildung 43: Für die FFT vorbereitete Transiente von CHBr_3 nach Abziehen des Untergrunds über einen exponentiellen Fit (vergleiche Abbildung 42). In Schwarz dargestellt sind die Daten nach Apodisation gemäß (3.8), in Grau ohne Apodisation. Das Zerofilling für $\tau_m > 3800\text{fs}$ ist angedeutet.

In der Tat zeigt das Amplitudenspektrum der FFT beide erwarteten Schwingungsmoden (Abbildung 44)!

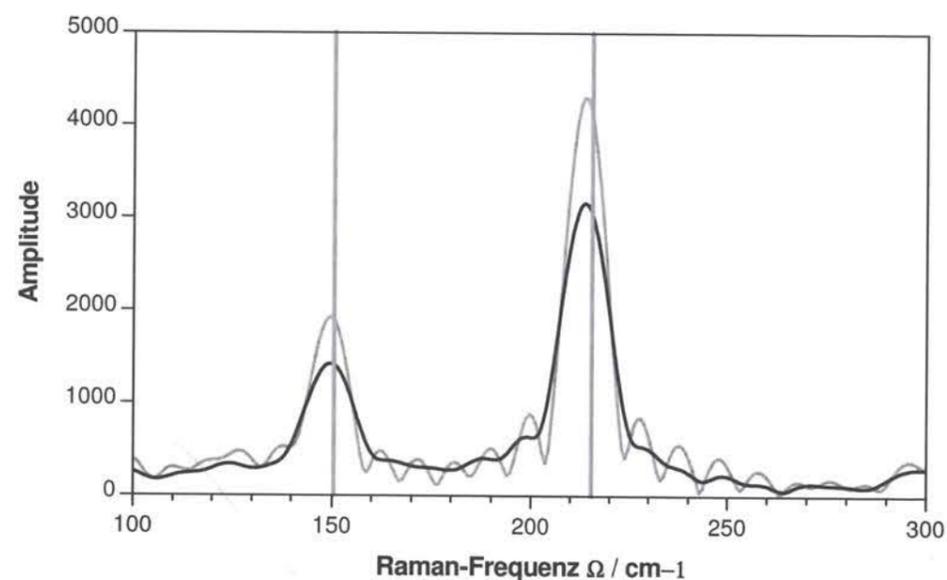


Abbildung 44: Single-beam CARS-Spektrum von CHBr_3 . In Schwarz dargestellt ist das Spektrum nach FFT der apodisierten Daten (Abbildung 43), in grau der Daten ohne Apodisation. Für beide Kurven wurde zunächst ein zero-filling durchgeführt. Die in grau eingezeichneten Horizontalen geben die Lage der Raman-Niveaus aus der Literatur (NIST, 2004) an. Diese wurden hier wegen der systematischen Abweichung der Kalibration um 4% zu kleineren Wellenzahlen skaliert, wie im Text beschrieben.

²¹ Der Algorithmus der FFT funktioniert als diskrete Fouriertransformation. Liegen nicht genügend Datenpunkte in der Zeitdomäne vor, so wird auch der Abstand der diskreten Punkte in der Frequenzdomäne so groß, dass dadurch die Gestalt der Spektren verfälscht wird.

Symmetrie	$\Omega_R / \text{cm}^{-1}$	Schwingung
e	155 dp	CCl_3 d-deform
a ₁	222 p	CCl_3 s-deform
a ₁	540 p	CCl_3 s-str
e	655 dp	CCl_3 d-str
e	1143 dp	CH bend
a ₁	3017 p	CH str

Tabelle 1: Literaturdaten (NIST, 2004) zum Ramanspektrum von CHBr_3 . Angegeben sind die Raman-Resonanzen mit zugehöriger Angabe zur Polarisationserhaltung (p: maximal polarisationserhaltend, dp: depolarisiert)

Man erkennt, dass die Apodisation dafür sorgt, dass störende Nebenmaxima im Spektrum unterdrückt werden. Die spektrale Auflösung leidet nur wenig. Die gesamte eben beschriebene Prozedur zur Datenauswertung wurde in LabView geschrieben und automatisiert, und bildet die Grundlage für alle weiteren in dieser Arbeit gezeigten Spektren.

Vergleicht man die Lage der Schwingungsbanden (149cm^{-1} und 215cm^{-1}) in Abbildung 44 mit Literaturwerten (NIST, 2004), 155cm^{-1} und 222cm^{-1} , stellt man fest, dass die Maxima bei etwa 4% zu niedrigen Wellenzahlen liegen. Wegen dieser Abweichung wurde eine erneute Kalibration der τ_m -Achse gemäß Abschnitt 3.2.1.2 vorgenommen, die allerdings wieder zum gleichen Ergebnis und dementsprechend zur unveränderten Abweichung im single-beam CARS-Spektrum geführt hat. Auch alle weiteren Daten zeigen systematisch um ca. 4% zu niedrige Werte der Wellenzahlen, was auf die in der Kalibration verwendete Mikrometerschraube zurückgeführt werden muss. Da die Abweichung aber immer in gleicher Richtung und gleicher Höhe auftritt, könnte man die Kalibration der τ_m -Achse auch z.B. anhand genau bekannter Raman-Frequenzen vornehmen.

Für die Auswertung der single-beam CARS-Spektren muss darauf geachtet werden, dass durch das Verhalten von $A(\Omega)$ stets auch höhere Harmonische der resonanten Schwingungsniveaus in den FFT-Amplitudenspektren auftreten. Daher muss man einen eindeutigen Bereich wählen, der eine Wellenzahl-Oktave über der „kleinsten“ Schwingung begrenzt wird. In Abbildung 44 liegt die Grenze der Eindeutigkeit bei 310cm^{-1} , da danach die erste Harmonische der 155cm^{-1} -Mode auftaucht. Will man höherfrequente Moden bei Anwesenheit von niederfrequenten Moden untersuchen, muss man die spektrale Filterung des Signals und die Lage des Anregungsspektrums so abstimmen, dass die niederfrequenten Moden nicht zum single-beam CARS-Signal beitragen können. So werden dann Probleme durch ihre höheren Harmonischen im Amplitudenspektrum gänzlich vermieden.

Die Einflüsse von der Schrittweite für τ_m , der Abstimmung der Anregungswellenlänge und Leistung des Anregungslichts auf die single-beam CARS-Spektren wurden anhand von CHBr_3 systematisch untersucht und sollen im Folgenden vorgestellt werden.

3.2.3 Systematische Untersuchung der experimentellen Parameter an CHBr_3

Da die Spektren über eine Fouriertransformation gewonnen werden, ist die Gestalt der Spektren wesentlich mit den Eigenschaften der FT verknüpft. So ist zum Beispiel die Länge der aufgenommenen Transiente der bestimmende Faktor für die spektrale Auflösung, wie schon in Abschnitt 2.4.3 dargelegt: Die Zahl der Pixel beschränkt die „schnellste“ mögliche Phasenmodulation (Abschnitt 3.1.2).

Die Schrittweite von τ_m zur Aufnahme der Transienten muss ebenfalls über ihren Einfluss auf die Fouriertransformation betrachtet werden. Zum einen führt die geringere Anzahl an Datenpunkten aufgrund von größeren Schrittweiten zu einer schlechteren Statistik der Messdaten, d.h. Ausreißer haben ein größeres Gewicht und damit mehr störenden Einfluss. Zum anderen muss man eine Schrittweite verwenden, die deutlich kleiner ist als die Periode der schnellsten Schwingung, da ansonsten die Information aus der diskret abgetasteten Transiente nicht mehr eindeutig gewonnen werden kann²². So zeigte sich im Einklang dazu bei der Aufnahme verschiedener single-beam CARS-Spektren, dass für gewählte Schrittweiten $\Delta\tau_m$ zwischen 6fs und 18fs keine bemerkenswerten Unterschiede auftreten, für $\Delta\tau_m = 54\text{fs}$ jedoch Uneindeutigkeiten im Spektrum auftauchen (Abbildung 45a). Die schnelle 222cm^{-1} -Mode von Bromoform entspricht einer Schwingungsperiode τ_R von etwa 150fs. Das bedeutet, dass man nach den vorliegenden Ergebnissen die Schrittweite $\Delta\tau_m$ deutlich kleiner als ein Drittel der Periode τ_R der schnellsten nachzuweisenden Schwingung wählen muss. Eine Abtastung mit $\Delta\tau_m = 1/10 \tau_R$ ist dagegen ausreichend.

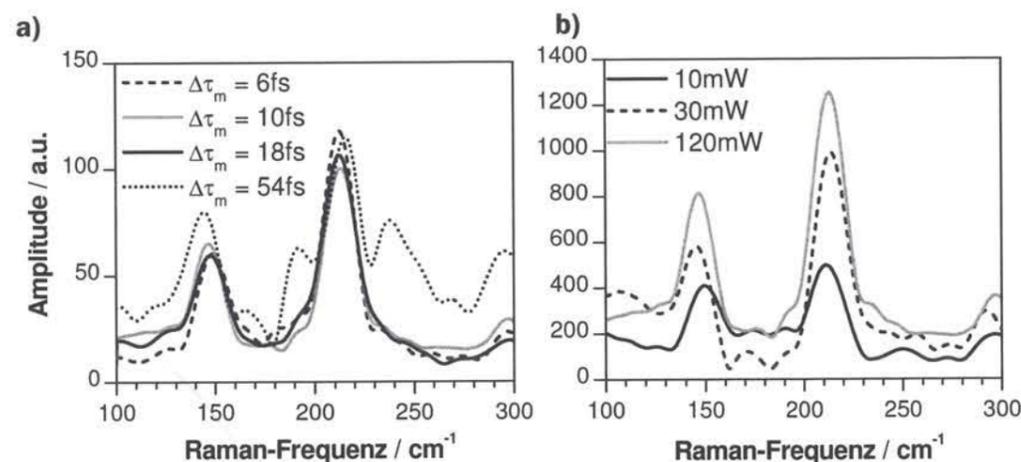


Abbildung 45: Abhängigkeit der Gestalt der single-beam CARS-Spektren von der Schrittweite $\Delta\tau_m$ und der Leistung der Anregungspulse. In grau ist jeweils zur Referenz das Spektrum aus Abbildung 44 eingezeichnet. **a):** Spektren aus der FFT von Transienten, bei denen für die Aufnahme nur $\Delta\tau_m$ verändert wurde. Auflösung und spektrale Information werden erst für $\Delta\tau_m = 54\text{fs}$ beeinträchtigt. **b):** Abschwächen der Anregungsleistung auf 30mW (Transiente aufgenommen mit gleichen Parametern wie für 120mW) und 10mW (Transiente aufgenommen mit 5facher Integrationszeit).

²² siehe dazu das „Samplingtheorem“ (Butz, 1998).

Auch die Gestalt des Spektrums in Abhängigkeit von der verwendeten Leistung der NIR-Anregungspulse wurde untersucht. Wie zu erwarten, nahm das $\chi^{(3)}$ -Signal für niedrigere Leistungen mit der dritten Potenz ab. Dadurch wird die Aufnahme der Transiente durch Rauschen erschwert, und es musste bei 10mW für jeden Wert τ_m das blauverschobene Signal fünfmal so lange integriert werden. Es gelang so aber, wie die Spektren in Abbildung 45b) zeigen, auch mit einem Viertel oder knapp einem Zehntel der standardmäßig verwendeten Anregungsleistung von 120mW erfolgreich single-beam CARS-Spektroskopie zu betreiben. Das erhöhte Rauschen spiegelt sich im stärker ausgeprägten Untergrund der Spektren bei niedrigerer Leistung wieder.

Der interessanteste experimentelle Parameter ist jedoch die Zentralwellenlänge λ_z des Anregungslichts, wie in 3.2.1.1 bereits angedeutet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 46 zusammengefasst. Das natürliche Verhältnis der Peakflächen von 222cm^{-1} -Mode und 155cm^{-1} -Mode, das aus herkömmlichen Ramanspektren entnommen werden kann (Sigma-Aldrich, 2004), liegt bei ungefähr zwei. Dieses Verhältnis findet man im single-beam CARS wieder, wenn man die Zentralwellenlänge wie in Abbildung 38 gezeigt bei 788nm, oder auch bei 790nm platziert. Schiebt man die Anregungswellenlänge weiter in den roten Spektralbereich, gibt es weniger geeignete Frequenzpaare für niederfrequente Moden, die blauverschobenes, detektierbares Signal jenseits der Abschneidekante liefern können. Dagegen werden nun durch die Form des Anregungsspektrums Frequenzpaare bevorzugt, die zu höherfrequenten Raman-Moden passen. Durch Ausnutzen dieses Effekts ließ sich das Verhältnis der Fläche beider Peaks im single-beam CARS-Spektrum für 794nm auf bis zu sieben steigern. Umgekehrt konnte die Mode bei 222cm^{-1} für eine Anregung, die bei 786nm blauverschoben zentriert war, unterdrückt werden, bis das Peakflächen-Verhältnis 0,7 betrug (Abbildung 46a).

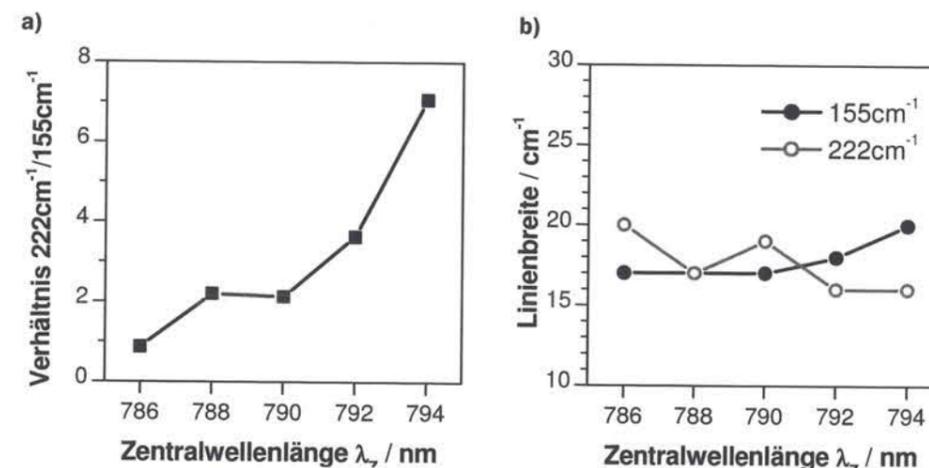


Abbildung 46: Darstellung der Veränderung im single-beam CARS-Spektrum von CHBr_3 für unterschiedliche Zentralwellenlängen λ_z der Anregungspulse des fs-Oszillators. **a):** Flächenverhältnis des Peaks bei 222cm^{-1} gegen den bei 155cm^{-1} . Man erkennt, dass sich durch Veränderung der Anregungswellenlänge um 8nm eine Diskriminierung um fast eine Größenordnung erreichen lässt. Das natürliche Intensitätsverhältnis aus konventionellen Ramanspektren beträgt zwei. **b):** Gefundene Linienbreiten (FWHM) beider Schwingungsmoden. Die Linienbreite verändert sich nur wenig und beträgt durchschnittlich etwa 17cm^{-1} , nur die jeweils unterdrückte Mode erscheint leicht verbreitert.

Die Linienbreite (FWHM) ändert sich durch das Verschieben des Anregungsspektrums nur wenig (Abbildung 46b). So findet man zwar für den jeweils unterdrückten Peak beim „Verschwinden“ eine leichte Verbreiterung, wahrscheinlich aufgrund des kleiner werdenden Signal/Untergrund-Verhältnisses. Die Breite bleibt aber nahe den durchschnittlich festgestellten 17cm^{-1} . Dieser Wert gibt ungefähr die erreichbare instrumentelle Auflösung wieder.

3.2.4 Exploration von Auflösungs- und Frequenzvermögen

Nach den erfolgreichen Experimenten mit CHBr_3 sollte die Methode nun auf andere Moleküle ausgedehnt werden. Zunächst war wichtig zu ermitteln, wie groß die Raman-Verschiebung Ω_R einer Mode im Verhältnis zur spektralen Breite des Anregungslasers sein darf, um in diesem single-beam CARS-Ansatz mit einem Anregungspuls von nur rund 250cm^{-1} spektraler Breite (FWHM) nachweisbar zu sein. Daher war der nächste Schritt der Übergang von Bromoform CHBr_3 zum leichteren Homologen Chloroform CHCl_3 , das prinzipiell die gleichen Schwingungen, jedoch bei merklich höheren Wellenzahlen, nämlich 261cm^{-1} und 363cm^{-1} , aufweist (Tabelle 2).

Symmetrie	$\Omega_R / \text{cm}^{-1}$	Schwingung
e	261 dp	CCl_3 d-deform
a_1	363 p	CCl_3 s-deform
a_1	672 p	CCl_3 s-str
e	760 dp	CCl_3 d-str
e	1217 dp	CH bend
a_1	3030 p	CH str

Tabelle 2: Literaturdaten (NIST, 2004) zum Ramanspektrum von CHCl_3 . Angegeben sind die Raman-Resonanzen mit zugehöriger Angabe zur Polarisationserhaltung (p: maximal polarisationserhaltend, dp: depolarisiert).

Zur Aufnahme der Transiente (Abbildung 47) wurde die Zentralwellenlänge des fs-Oszillators zu $\lambda_z = 792\text{nm}$ verstellt und der Interferenzfilter IF durch Verkippen etwas weiter ins Blaue abgestimmt, um – wie in Abschnitt 3.2.1.1 bei der Besprechung der spektralen Filterung bereits angedeutet – das gesamte CARS-Signal der höherfrequenten Moden detektieren zu können.

Die FFT der gemessenen Transiente zeigt schließlich beide Schwingungsmoden sehr deutlich, auch wenn das Peakflächenverhältnis praktisch umgekehrt ist wie im Raman-Literaturspektrum. Dies kommt daher, dass für die Schwingungsmode, die mit 363cm^{-1} bereits weit außerhalb des Spektrums des Anregungspulses liegt, nur noch wenige Frequenzpaare mit $\Omega = \Omega_R$ zur Verfügung stehen²³.

²³ Dieses Phänomen ist vergleichbar der absichtlichen Unterdrückung der höherfrequenten Moden durch Verschieben der Anregungswellenlänge in Abschnitt 3.2.3.

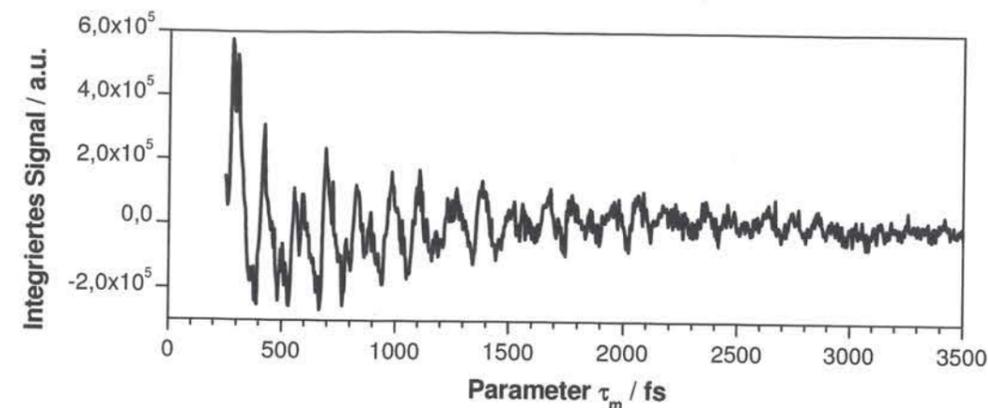


Abbildung 47: Single-beam CARS-Transiente von CHCl_3 nach Abziehen des Untergrunds. Aufgenommen mit Schrittweite 6fs.

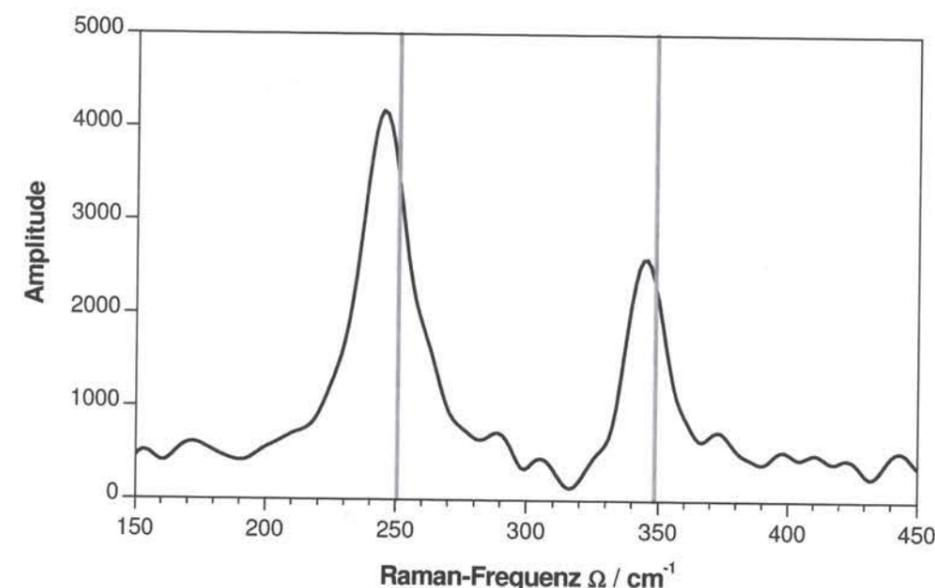


Abbildung 48: Single-beam CARS-Spektrum von CHCl_3 . Erhalten durch Fourier-Transformation von Abbildung 47. In Grau zum Vergleich die Literaturwerte (um 4% skaliert, vgl. Abschnitt 3.2.2).

Nachdem also Moden mit Raman-Frequenzen bis mindestens 360cm^{-1} nachgewiesen werden können, das fast dem zweifachen der spektralen Breite (FWHM) des Anregungslasers entspricht, sollte nun untersucht werden, ob sich auch komplexere Ramanspektren im single-beam CARS wieder finden lassen. Dazu wurde als Molekül der Halogenmethanreihe CBr_2Cl_2 ausgewählt, das im Bereich bis 400cm^{-1} nicht weniger als sechs Raman-Resonanzen zeigt. Ein solch breiter Spektralbereich lässt sich wegen des Eindeutigkeitskriteriums (vgl. Abschnitt 3.2.2) nicht auf einmal aufnehmen. Man muss sich vielmehr immer auf eine Oktave der Wellenzahlen beschränken. Dazu wurde die in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte Unterdrückung von hoch- bzw. niederfrequenten Moden durch Verschiebung des Anregungsspektrums ausgenutzt. Eine erste Transiente wurde für eine Zentralwellenlänge des Anregungsspektrums $\lambda_z = 794\text{nm}$ aufgenommen, außerdem wurde der Interferenzfilter IF, wie schon bei CHCl_3 , etwas weiter nach blau,

bzw. zu höheren Wellenzahlen, abgestimmt. Eine weitere Transiente für $\lambda_z = 788\text{nm}$ wurde für die niederfrequenten Moden aufgenommen; diesmal war der Transmissionsbereich des Interferenzfilters IF wieder möglichst nah an die Kante abgestimmt. Die unterschiedliche Lage der Spektren zur Abschneidekante ist zur Veranschaulichung in Abbildung 49 eingezeichnet.

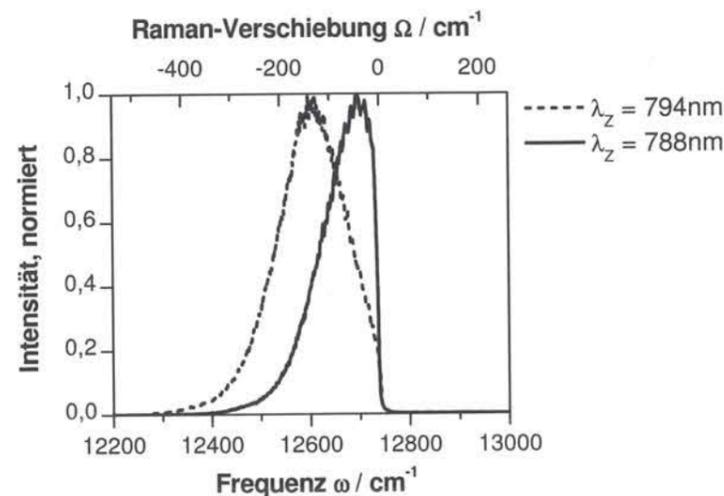


Abbildung 49: Anregungsspektren zentriert bei $\lambda_z = 794\text{nm}$ (grau) und $\lambda_z = 788\text{nm}$ (schwarz), zur abschnittweisen Aufnahme des single-beam CARS-Spektrums von CBr₂Cl₂.

Die beiden so erhaltenen Transienten für CBr₂Cl₂ sind in Abbildung 50 vor Abzug des Untergrunds gezeigt, da sie auf diese Weise schön übereinander dargestellt werden können.

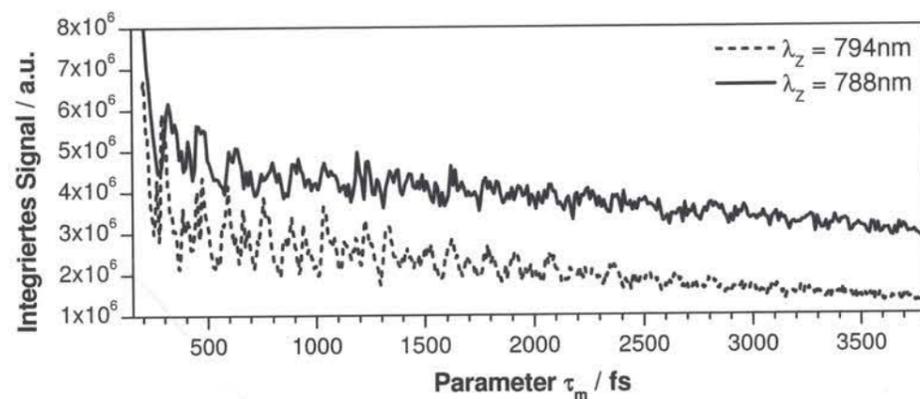


Abbildung 50: Transienten von CBr₂Cl₂ ohne Abziehen des Untergrunds, aufgenommen mit unterschiedlichen Zentralwellenlängen des Anregungspulses $\lambda_z = 794\text{nm}$ (gestrichelt) und $\Delta\tau_m = 5\text{fs}$, sowie mit $\lambda_z = 788\text{nm}$ (durchgezogen) und bei $\Delta\tau_m = 10\text{fs}$. In beiden Fällen betrug die Integrationszeit 0,2s und jeder Datenpunkt wurde 48 Mal gemittelt.

Der sichtbare Unterschied im Niveau des Untergrunds liegt im Wesentlichen darin begründet, dass für die Transiente mit $\lambda_z = 788\text{nm}$ die Kante des Interferenzfilters IF viel näher an der Abschneidekante des Anregungslichts lag und damit das Niveau an Streulicht im Detektor deutlich höher war, was zusätzlich die hohen Anforderungen an

Messungen von kleinen Raman-Verschiebungen Ω_R deutlich macht. Das single-beam CARS-Spektrum wird nun aus den FFT beider Transienten zusammengesetzt, und ist in Abbildung 51 zu sehen.

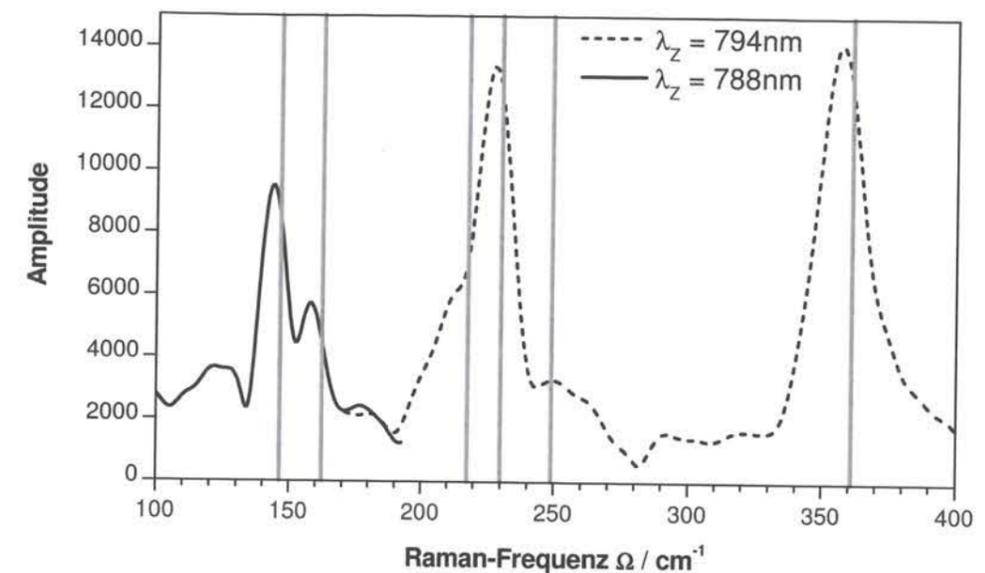


Abbildung 51: Single-beam CARS-Spektrum von CBr₂Cl₂. Erhalten durch FFT der Transienten bei $\lambda_z = 794\text{nm}$ (schwarz gestrichelt) und $\lambda_z = 788\text{nm}$ (schwarz durchgezogen). In Grau zum Vergleich die Literaturwerte (um 4% skaliert, vgl. Abschnitt 3.2.2).

Symmetrie	$\Omega_R / \text{cm}^{-1}$	Schwingung
a ₁	154 p	CBr ₂ scis
a ₂	175 dp	CCl ₂ twist
b ₁	229 dp	CCl ₂ wag
a ₁	242 p	CCl ₂ scis
b ₂	262 dp	CCl ₂ rock
a ₁	380 p	CBr ₂ s-str
b ₁	684 dp	CBr ₂ a-str
a ₁	734 p	CCl ₂ s-str

Tabelle 3: Literaturdaten (NIST, 2004) zum Ramanspektrum von CHCl₃. Angegeben sind die Raman-Resonanzen mit zugehöriger Angabe zur Polarisierung (p: maximal polarisationserhaltend, dp: depolarisiert).

Man sieht in Abbildung 51, dass alle Banden des Ramanspektrums bis 400 cm^{-1} (vgl. Tabelle 3) auch in den single-beam CARS-Spektren zu finden sind: So werden die nur 21 cm^{-1} entfernten niederfrequenten a₁ und a₂-Banden um 150 cm^{-1} deutlich getrennt. Auch die drei sehr nahe beieinanderliegenden Niveaus um 240 cm^{-1} lassen sich erkennen: Der zentrale Peak (242 cm^{-1} , a₁-Mode) zeigt auf der Seite niedriger Wellenzahlen eine ausgeprägte Schulter (entsprechend der nur 13 cm^{-1} verschobenen b₁-Mode). Die b₂-Mode bei 262 cm^{-1} ist wiederum als (kleiner) getrennter Peak zu sehen. Die hochfrequente a₁-Mode bei 380 cm^{-1} ist deutlich sichtbar.

3.2.5 Spektroskopie anderer Stoffklassen und von Substanzen in Lösung

Nach den erfolgreichen Untersuchungen an den Vertretern der Halogenmethane sollte die Methode des single-beam CARS auch auf einen Vertreter einer anderen Stoffklasse angewendet werden. Die Wahl fiel auf Ethylbenzen, das im Ramanspektrum bei etwa 160cm^{-1} eine schwache, etwa 50cm^{-1} breite Bande zeigt.

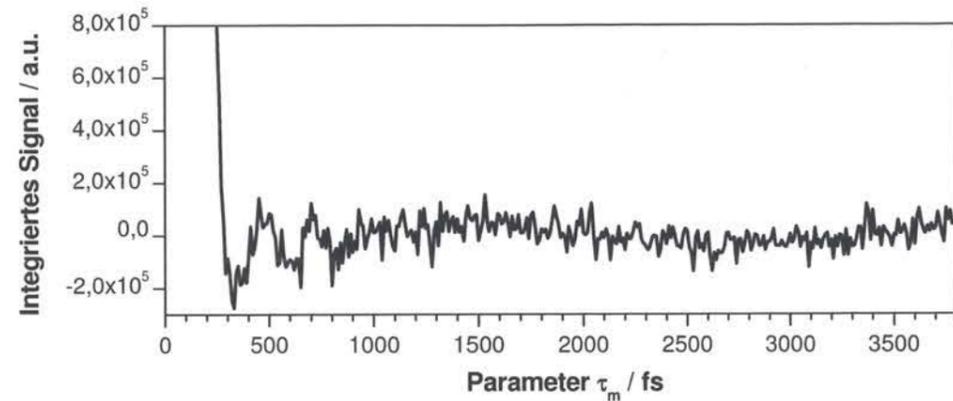


Abbildung 52: Single-beam CARS-Transiente von Ethylbenzen nach Subtraktion des Untergrunds. Aufgenommen mit Schrittweite $\Delta\tau_m = 10\text{fs}$. Integrationszeit $0,2\text{s}$, 48fache Mittelung.

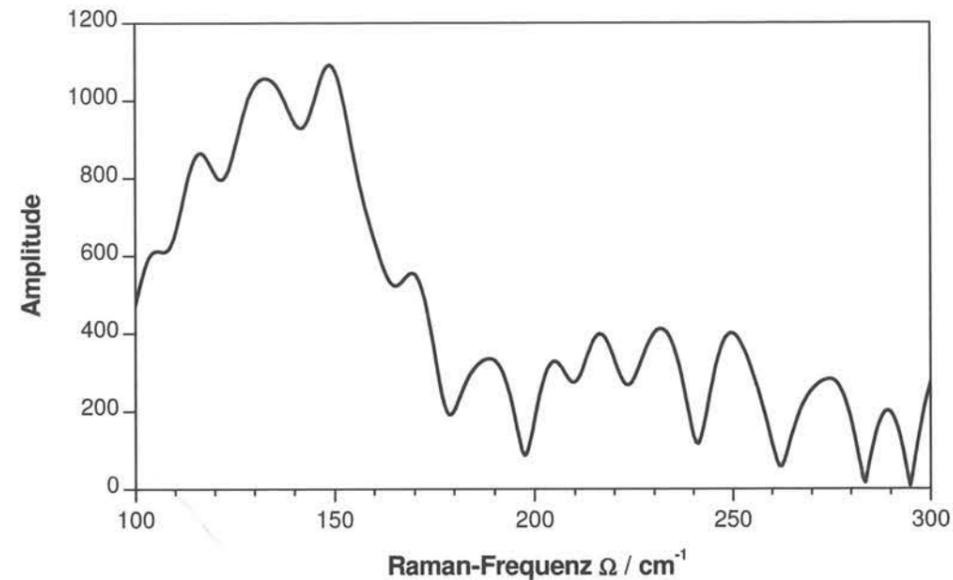


Abbildung 53: Single-beam CARS-Spektrum von Ethylbenzen. Erhalten durch FFT der in Abbildung 52 gezeigten Transiente. Die schnelle Modulation ist ein Artefakt, das durch das Rauschen in den Messdaten bedingt ist.

Ethylbenzen ist ein deutlich schwächerer Ramanstreuer als die Halogenmethane, daher gestaltete sich die Aufnahme der Transiente schwieriger, da das $\chi^{(3)}$ -Signal etwa um einen Faktor 20 geringer war als das von CHBr_3 . Dementsprechend stärker verrauscht ist die in Abbildung 52 gezeigte Transiente, für die das $\chi^{(3)}$ -Signal $0,2\text{s}$ integriert und jeder

Messpunkt 48 Mal gemittelt wurde. In der FFT der Transiente (Abbildung 53) findet man wie erwartet einen breiten Peak im richtigen Wellenzahl-Bereich, korrespondierend zu der gedämpften Oszillation in Abbildung 52. Die schnelle Modulation auf dem FFT-Spektrum ist als Artefakt einzustufen. Es ist ausgeschlossen, dass so langsame molekulare Oszillationen detektiert werden, deren höhere Harmonische im single-beam CARS-Spektrum sichtbar wären. Das Signal von solch extrem niederfrequenten Moden würde durch den endlichen Abstand des Detektionsbereichs (Durchlassbereich des Interferenzfilters IF) von der Abschneidekante vollständig unterdrückt (vergleiche Abbildung 38).

Nach Ethylbenzen, das wie auch alle untersuchten Halogenmethane in flüssiger Phase vorlag, sollte die single-beam CARS-Technik auch auf Proben angewendet werden, die als Feststoffe vorliegen, und nur in Lösung untersucht werden können.

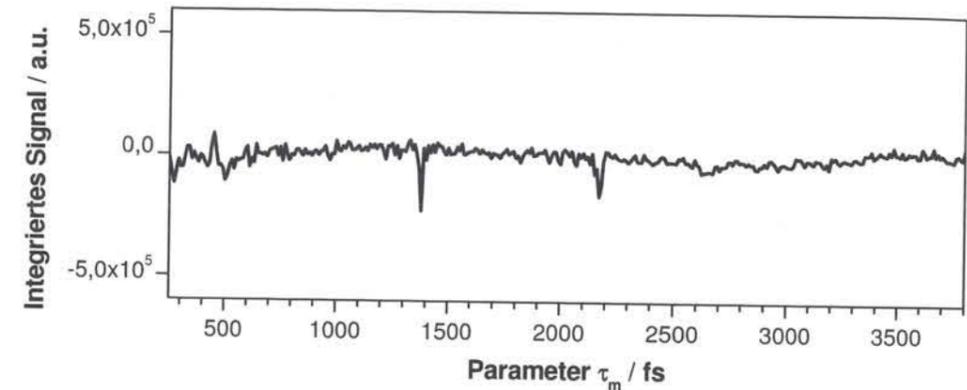


Abbildung 54: Single-beam CARS-Transiente von THF nach Abziehen des Untergrunds. Zu sehen ist ein flacher Verlauf (mit einzelnen „Ausreißern“).

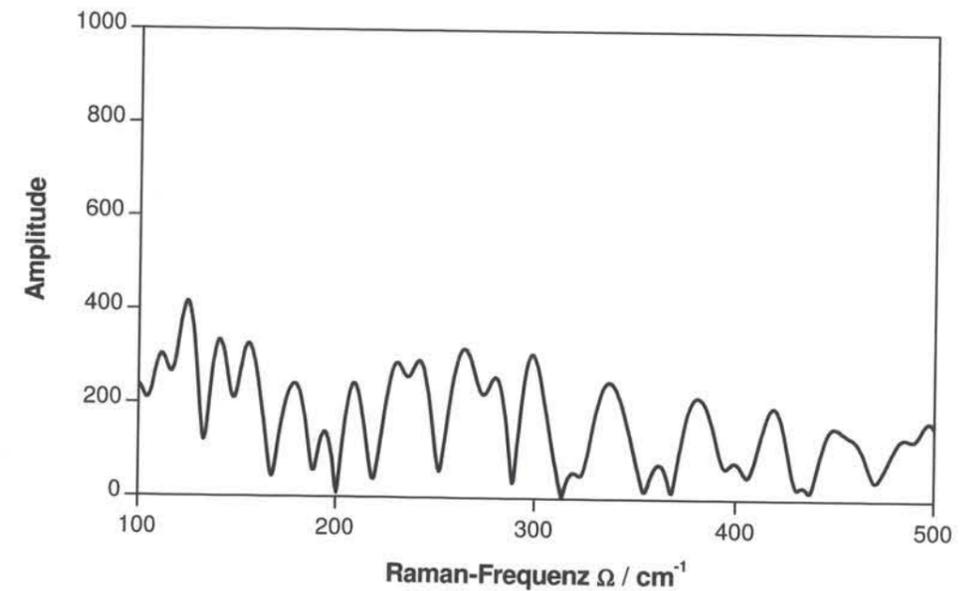


Abbildung 55: Single-beam CARS Spektrum von THF. Erhalten durch FFT der Transiente aus Abbildung 54.

Als Beispielmolekül, das nur eine starke, scharfe Resonanz bei 180cm^{-1} aufweist, wurde 1,4-Brom-Iodbenzen ausgewählt. Dieses löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF), das laut Raman-Spektrum (*Sigma-Aldrich, 2004*) keine Resonanz im nachweisbaren Bereich unter 400cm^{-1} aufweist. Der erste Schritt war, das THF selbst zu charakterisieren: Tatsächlich findet sich nach dem Abfall des nichtresonanten Untergrunds für $\tau_m > 250\text{fs}$ eine flache, unmodulierte Transiente (Abbildung 54), die in der FFT keine spektrale Information zeigt (Abbildung 55).

Nimmt man als Probe stattdessen eine Lösung von ungefähr 100mg/ml 1,4-Brom-Iodbenzen in THF, sind deutliche Oszillationen in der Transiente zu erkennen (Abbildung 56). Dementsprechend findet man auch die Raman-Resonanz bei etwa 180cm^{-1} im single-beam CARS-Spektrum nach der FFT (Abbildung 56).

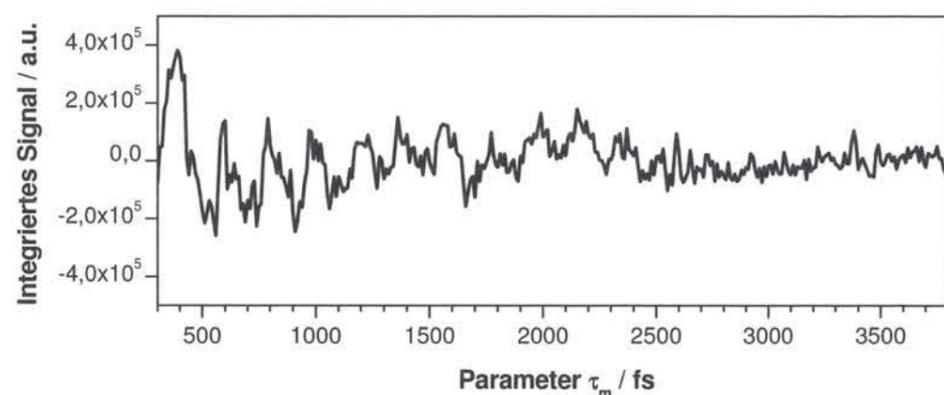


Abbildung 56: Single-beam CARS Transiente von 1,4-Brom-Iodbenzen in THF. Die Konzentration der Probe betrug ungefähr 100mg/ml .

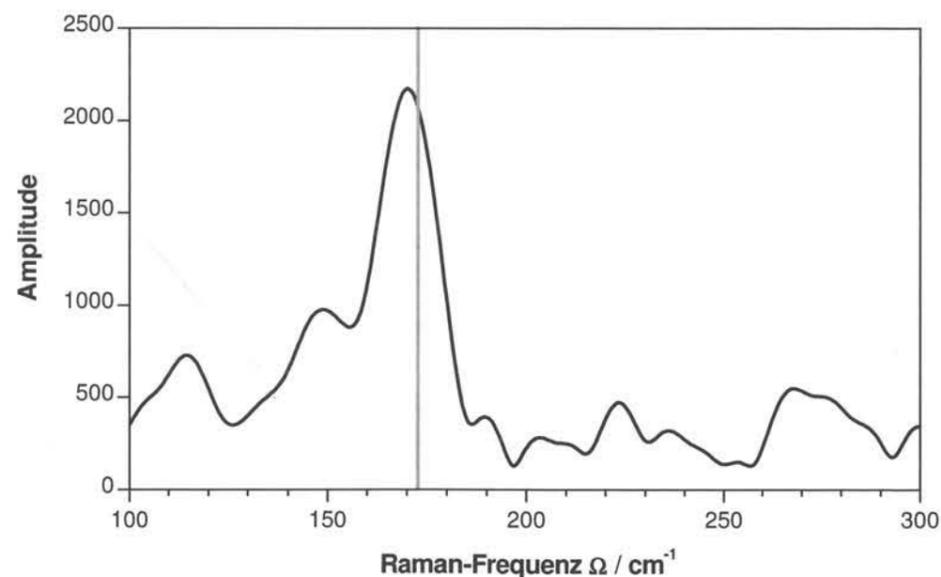


Abbildung 57: Single-beam CARS-Spektrum von 1,4-Brom-Iodbenzen in THF. Erhalten durch FFT von Abbildung 56. Die Konzentration der Probe betrug ungefähr 100mg/ml . In grau eingezeichnet die Lage der starken niederfrequenten Raman-Bande bei 180cm^{-1} (um 4% skaliert, vgl. 3.2.2) aus Literaturspektren (*Sigma-Aldrich, 2004*).

3.2.6 Niederfrequente Moden von β -Carotin

Nach der erfolgreichen Untersuchung sowohl von einer schwachen, spektral breiten niederfrequenten Schwingungsmoden in Ethylbenzen als auch von 1,4-Brom-Iodbenzen als gelöster Probe in THF sollte dieser neuartige single-beam CARS-Zugang zum Spektralbereich zwischen 50cm^{-1} und 400cm^{-1} auf die offene Fragestellung niederfrequenter Schwingungsmoden von β -Carotin angewendet werden. Diesen Moden wird eine große Bedeutung für Mechanismen der internen Konversion von elektronisch angeregten Zuständen des β -Carotins zugemessen (*Fuß, 2000, Scherer, 2001 und Wohlleben, 2004*). Ein direkter experimenteller Nachweis durch single-beam CARS-Spektroskopie wäre daher sehr interessant.

Um β -Carotin mit single-beam CARS untersuchen zu können, muss man wie bei 1,4-Brom-Iodbenzen eine Lösung anfertigen. Das Lösemittel THF war ja bereits im Hinblick auf β -Carotin gewählt worden, da THF keine störenden Raman-Resonanzen aufweist (siehe Abbildung 54 und Abbildung 55) und sich β -Carotin darin mit am besten löst. Eine konzentrierte Lösung von β -Carotin in THF zeigte im Gegensatz zum reinen Lösemittel beim Einbringen in den Fokus von MO1 mit Transform-limitierten Pulsen ein sehr starkes blauverschobenes $\chi^{(3)}$ -Signal.

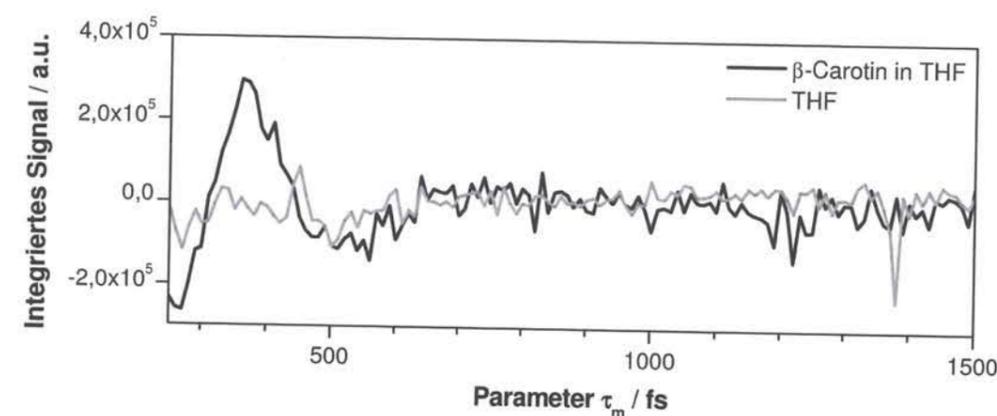


Abbildung 58: Single-beam CARS-Transienten von β -Carotin und THF im Vergleich. Zu erkennen ist der deutliche Unterschied des β -Carotins in THF zum reinen Lösemittel. Die Aufnahme der Transienten erfolgte mit einer Integrationszeit der CCD-Kamera von $0,5\text{s}$ und durch 64fache Mittelung jedes Datenpunkts.

Die Auswertung der Transiente durch FFT (Abbildung 59) zeigt entsprechend der überdämpften Oszillation in Abbildung 58 ein breites Band niedriger Frequenzkomponenten, die man Torsions- und Biegemoden von β -Carotin zuordnen muss. Eine Aussage über den Verlauf des Spektrums zu kleineren Wellenzahlen als ungefähr 50cm^{-1} kann man an dieser Stelle nicht treffen, da die niedrigsten nachweisbaren Raman-Verschiebungen Ω durch den endlichen Abstand des Durchlassbereichs des Interferenzfilters IF von der Abschneidekante (vgl. Abschnitt 3.2.1.1) unterdrückt werden. Für den Abfall des Spektrums gegen hohe Wellenzahlen gilt eine solche Einschränkung nicht, da mit den vorliegenden experimentellen Parametern Resonanzen bis 300cm^{-1} nachweisbar gewesen wären.

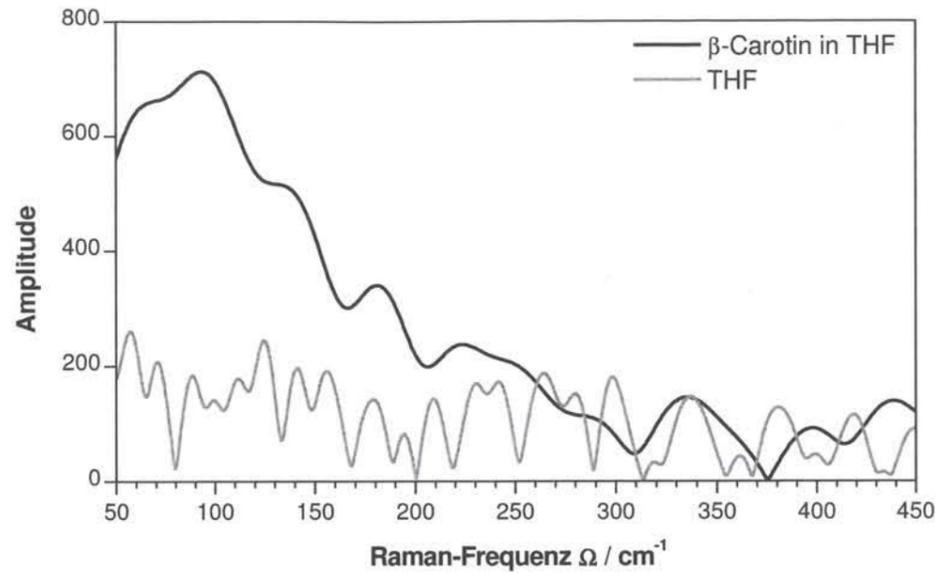


Abbildung 59: Single-beam CARS-Spektrum von β -Carotin. Man erkennt - wie zu erwarten - einen deutlichen Unterschied zum FFT-Spektrum der Transiente von reinem THF. Es zeigt sich bei β -Carotin ein breites Band von Moden zwischen 50cm^{-1} bis 200cm^{-1} .

Das Resultat in Abbildung 59 zeigt daher eindeutig, dass sich durch die vorliegende Implementierung des single-beam CARS-Schemas niederfrequente Schwingungsmoden im Bereich von rund 150cm^{-1} in β -Carotin nach bestem Wissen des Autors erstmals direkt nachweisen lassen.

3.2.7 Ortsauflösung, Demonstration von CARS-Mikroskopie

Nach der erfolgreichen Anwendung des single-beam CARS-Aufbaus zur Spektroskopie niederfrequenter Moden von Molekülen sollte auch die inhärente Ortsauflösung der Methode (vergleiche Abschnitte 1.1 und 2.2) demonstriert werden.

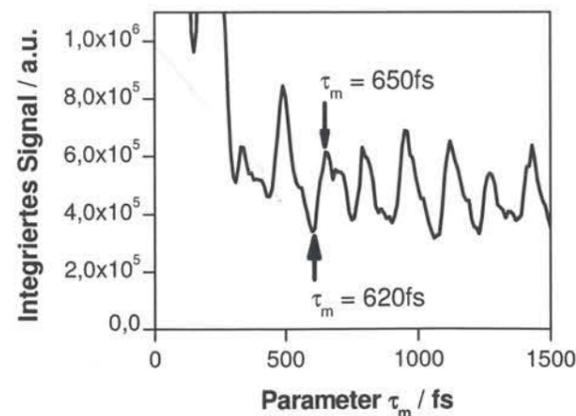


Abbildung 60: Ausschnitt aus der CHBr_3 -Single-beam CARS-Transiente (Abbildung 42).

Dafür wurde zunächst die Auflösung in z-Richtung, also in Strahlrichtung (vgl. Abbildung 37), bestimmt. Die Probe wurde also durch den Piezo-XYZ-Verstelltisch in Strahlrichtung über den Übergang einer Flüssigkeitsschicht von CHBr_3 in das vordere Deckgläschen verfahren. Einmal wurde das single-beam CARS-Signal für einen Parameter $\tau_m = 620\text{fs}$ gemessen, der einem Minimum in der Transiente von CHBr_3 entspricht, ein anderes Mal mit $\tau_m = 650\text{fs}$, der einem Maximum entspricht (Abbildung 60). Man erkennt, dass in beiden Fällen das Signal beim Übergang von CHBr_3 in Glas über eine Strecke von etwa $20\mu\text{m}$ (bestimmt als 90% zu 10% - Kriterium) abfällt. Das Signalniveau in CHBr_3 ist für die Messung mit $\tau_m = 650\text{fs}$ deutlich größer als für die mit $\tau_m = 620\text{fs}$, wie aus der Transiente (Abbildung 60) zu erwarten. In Glas fällt das Signal dagegen in beiden Fällen auf etwa das gleiche Niveau ab. Der Unterschied in CHBr_3 zwischen den Messungen mit beiden Werten von τ_m lässt sich über die kohärente Kontrolle der Raman-Übergänge erklären, wie sie in Abschnitt 2.5 ausführlich beschrieben wurde. Dass auch für $\tau_m = 620\text{fs}$ ein Kontrast im Vergleich zu Glas auftritt, liegt an dem insgesamt größeren $\chi^{(3)}$ in CHBr_3 . Dadurch ist auch das Niveau durch den nichtresonanten Untergrund höher, auch wenn dieser durch die periodischen Phasenfunktionen mit $\tau_m > 0$ massiv unterdrückt ist.

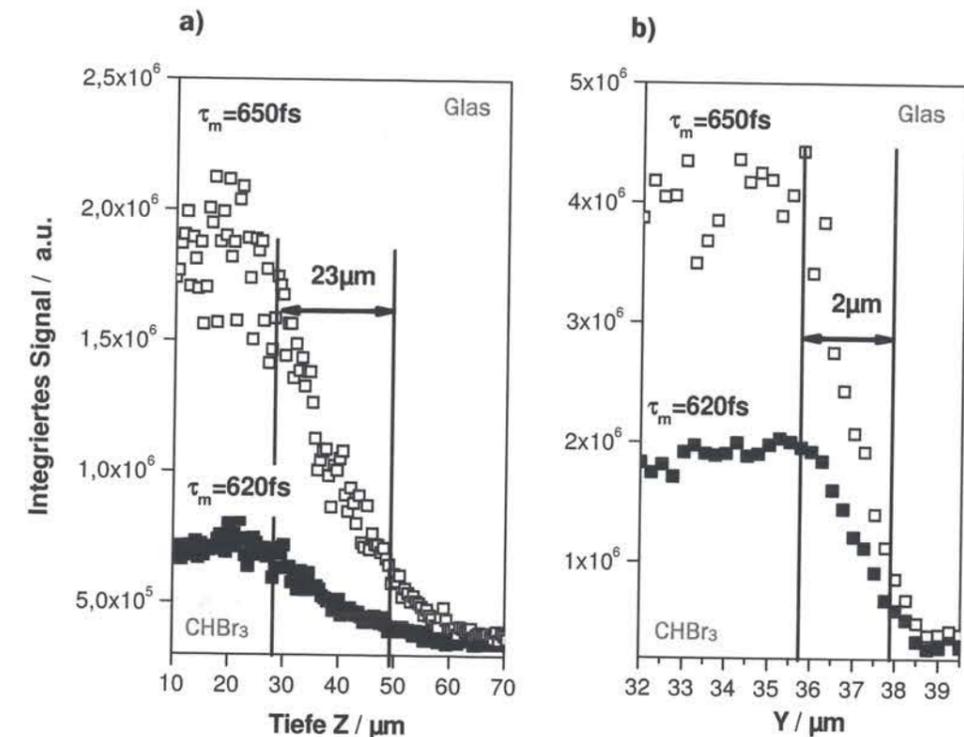


Abbildung 61: Demonstration der Ortsauflösung des single-beam CARS. **a):** Darstellung eines Scans in z-Richtung (Strahlrichtung) aus CHBr_3 in Glas mit Schrittweite $0,25\mu\text{m}$. **b):** Darstellung eines transversalen Scans von CHBr_3 über die Kante eines Glasstückchens mit Schrittweite $0,25\mu\text{m}$. Die Datenpunkte wurden jeweils nur 4fach gemittelt.

Für die Auflösung in transversaler Richtung (x, y) wurde ein kleines Glasstückchen in der CHBr_3 -Probe platziert, über dessen Kante dann von CHBr_3 in Glas gescannt wurde. Hier

findet man eine Auflösung (bestimmt als 90% zu 10% - Kriterium) von etwa $2\mu\text{m}$. Die Kante des Glasstückchens konnte auf diese Weise auch zweidimensional abgebildet werden (Abbildung 62).

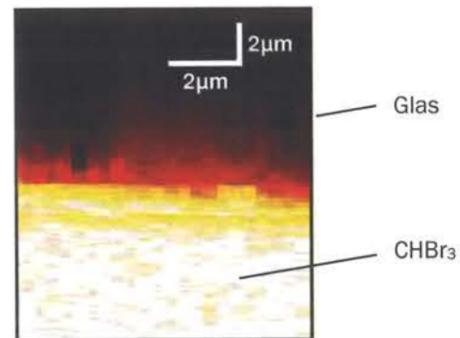


Abbildung 62: Single-beam CARS-Mikroskopie-Aufnahme einer Glaskante in CHBr_3 . Aufgenommen mit $\tau_m = 650\text{fs}$. Der helle Bereich entspricht dem CHBr_3 , der Dunkle dem Glas.

Die Auflösung erreicht nicht die für ein Objektiv mit den Daten von MO1 erwarteten Werte von unter einem μm , insbesondere die z-Auflösung liegt deutlich darüber. Das liegt wahrscheinlich zum Großteil daran, dass es sich bei MO1 um eine asphärische Linse handelt, die keinerlei chromatische Korrektur aufweist. Die dadurch auftretenden Linsenfehler – insbesondere in z-Richtung – verhindern einen Fokus mit „idealen“ Abmessungen. Hier sollte sich die Auflösung deutlich steigern lassen, indem die jetzt benutzte asphärische Linse MO1 durch ein gut korrigiertes achromatisches Mikroskopobjektiv ersetzt wird.

Für Abbildungen mit chemischem Kontrast nimmt man zweidimensionale Bilder ähnlich wie Abbildung 62 auf, allerdings mit Pulsen, die eine unterschiedlich modulierte spektrale Phase aufweisen, angegeben durch τ_m . Die τ_m kann man sich entsprechend der single-beam CARS-Transienten der zu unterscheidenden Stoffe so aussuchen, dass ein maximaler Kontrast im single-beam CARS-Signal auftritt. Dies wurde in Abbildung 61 exemplarisch für zwei Werte von τ_m innerhalb der Transiente eines Moleküls gezeigt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es gelang in dieser Arbeit, erfolgreich ein Schema zur single-beam CARS-Spektroskopie im Bereich niederfrequenter Moden zwischen 50 und 400cm^{-1} experimentell umzusetzen und die Fähigkeiten der Methode durch Anwendung auf eine Anzahl von Molekülen, sowohl als Reinstoffe in flüssiger Phase, wie auch für Proben in Lösung, zu demonstrieren. Damit wurde gezeigt, dass sich single-beam CARS im gesamten Spektralbereich von 50cm^{-1} (im Rahmen dieser Arbeit) bis 1400cm^{-1} (Dudovich, 2003 und Oron, 2002) verwirklichen lässt. Allein durch die Veränderung der Phasenstruktur der fs-Anregungspulse konnte ein vollständiges CARS-Schema innerhalb des Spektrums von nur einer Laserquelle mit Leistungen zwischen 10mW und 120mW (entsprechend 125pJ/Puls und $1,5\text{nJ/Puls}$) verwirklicht werden. Die durch die kohärente Kontrolle des CARS-Prozesses erreichte spektrale Auflösung von unter 17cm^{-1} ist um weit mehr als eine Größenordnung besser als die spektrale Breite der Anregungspulse von 250cm^{-1} (FWHM). Der nichtresonante Untergrund im CARS-Prozess wird durch das verwendete Schema mit periodisch modulierten Phasenfunktionen ebenfalls um mehr als eine Größenordnung unterdrückt. Außerdem war es möglich, durch diese Methode nach bestem Wissen des Autors erstmals deutliche experimentelle Hinweise auf niederfrequente Moden von β -Carotin zu etablieren. Die inhärente Ortsauflösung des nichtlinearen Prozesses wurde mit einer Auflösung auf der Mikrometerskala demonstriert. Das große Potential von single-beam CARS für die Mikroskopie mit chemischem Kontrast liegt in der einfachen Kontrastmaximierung durch selektiven Nachweis bestimmter Raman-Moden-Strukturen.

Die andere Entwicklungslinie, die in der Arbeit verfolgt wurde, war die Etablierung einer innovativen Superkontinuumquelle für single-beam CARS. Damit soll der zugängliche Spektralbereich ($\lambda = 500 - 1100\text{nm}$) und die mögliche Bandbreite ($\Omega_R = 50 - 1500\text{cm}^{-1}$) für diese Methode deutlich erweitert werden. Hier gelang es, Superkontinuum mit mehr als oktavumfassendem Spektrum in photonischen Kristallfasern zuverlässig zu erzeugen und die ersten erfolgreichen Schritte zur Kompression der nach der Faser zeitlich gestreckten Superkontinuumpulse zu gehen.

Die Perspektive, die sich aus dieser Arbeit ergibt, ist deutlich vorgezeichnet: Es geht darum, beide Linien zusammenzuführen mit dem Ziel eines flexiblen Superkontinuum-CARS-Mikroskops. Zunächst wird wichtig sein, die Kompression des Superkontinuums durch einen verbesserten Weißlicht-Shaper voranzutreiben. Dieser neue Shaper wird bereits mit den Anforderungen an einen Einsatz als Quelle für single-beam CARS im Blick entworfen und die Erfahrungen aus der erfolgreichen Implementierung von single-beam CARS im Spektralbereich von $50 - 400\text{cm}^{-1}$ bündeln, indem die räumliche Dispersion auf die Aspekte der spektralen Auflösung im single-beam CARS abgestimmt wird. Damit rückt das Ziel, eines sehr kompakten und gleichzeitig flexiblen single-beam CARS-Mikroskops in greifbare Nähe. Dieses wird es ermöglichen, verschiedene Schemata für spektral aufgelöstes oder, wie in dieser Arbeit beschrieben, kohärent kontrolliertes CARS mit dem gleichen Aufbau zu verwirklichen, indem allein die elektronische Ansteuerung der Phasen- und Amplitudenmaske im Shaper verändert wird, ohne dass weitere Umbauten notwendig werden. Außerdem werden Spektralbereiche im Sichtbaren für single-beam

CARS erschlossen, die es erlauben, Systeme auch mit resonanter Verstärkung durch angeregte elektronische Niveaus zu untersuchen. Dabei bleibt der Aufbau, dadurch dass er nur auf einen fs-Oszillator als Strahlquelle angewiesen ist, vergleichsweise einfach und kostengünstig umzusetzen.

Mit verbesserter Ortsauflösung durch korrigierte Mikroskopobjektive werden sich viele Möglichkeiten eröffnen, den gegebenen chemischen Kontrast in der Mikroskopie für die Bildgebung auszunutzen. Hier kann man sich zum Beispiel Polymerfolien, bei denen sich verschiedene Phasen über die Vibrationsstruktur unterscheiden lassen, oder (lebende) Zellen als Proben vorstellen. Darüber hinaus ermöglicht das gleiche System, auch Mehrphotonenfluoreszenz mit mikroskopischer Auflösung zu beobachten und kohärent zu kontrollieren.

5 Literatur

- Adachi, M., Yamane, R. M., Yamashita, M.: *Microstructured fiber feedback pulse compression*. Konferenzbeitrag "technical digest ME47", 14th Ultrafast Phenomena, Niigata (2004).
- Assion, A., Baumert, T., Bergt, M., Brixner, T., Kiefer, B., Seyfried, V., Strehle, M., Gerber, G.: *Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses*. *Science* **30**, 282 (1998).
- Atkins, P. W., Friedman, R. S.: *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition. Oxford University Press, Oxford (2001).
- Bardeen, C. J., Wang, Q., Shank, C. V.: *Selective excitation of vibrational wave packet motion using chirped pulses*. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3410 (1995).
- Bardeen, C. J., Yakovlev, V. V., Squier, J. A., Wilson, K. R.: *Quantum control of population transfer in green fluorescent protein by using chirped femtosecond pulses*. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13023 (1998).
- Baumert, T., Grosser, M., Thalweiser, R., Gerber, G.: *Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization - the Na₂-System*. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3753 (1991).
- Baumert, T., Brixner, T., Seyfried, V., Strehle, M., Gerber, G.: *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*. *Appl. Phys. B* **65**, 779 (1997).
- Bjorklund, G. C.: *Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear processes in Isotropic Media*. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11**, 287 (1975).
- Boyd, R. W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego (1992).
- Brumer, P., Shapiro, M.: *Control of unimolecular reactions using coherent light*. *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541 (1986).
- Butz, T.: *Fouriertransformation für Fußgänger*. Teubner, Stuttgart (1998)
- Cheng, J.-X., Volkmer, A., Book, L. D., Xie, X. S.: *An Epi-Detected Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (E-CARS) Microscope with High Spatial Resolution and High Sensitivity*. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1277 (2001).
- Cheng, J.-X., Xie, X. S.: *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Instrumentation, Theory and Applications*. *J. Phys. Chem. B* **108**, 827 (2004).
- Dantus, M., Lozovoy, V. V.: *Experimental Coherent Laser Control of Physicochemical Processes*. *Chem: Rev.* **104**, 1814 (2004).
- Dudley, J. M., Coen, S.: *Coherence properties of supercontinuum spectra generated in photonic crystal and tapered optical fibers*. *Optics Letters* **27**, 1180 (2002).
- Dudovich, N., Oron, D., Silberberg, Y.: *Single-pulse coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in the fingerprint spectral region*. *J. Chem. Phys.* **118**, 9208 (2003).
- Feurer, T., Glass, A., Sauerbrey, R.: *Two-photon photoconductivity in SiC photodiodes and its application to autocorrelation measurements of femtosecond optical pulses*. *Appl. Phys. B* **65**, 295 (1997).
- Fuß, W., Haas, Y., Zilberg, S.: *Twin states and conical intersections in linear polyenes*. *Chem. Phys.* **259**, 273 (2000)
- Haken, H., Wolf, H. C.: *Molekülphysik und Quantenchemie*, 3. Auflage. Springer, Berlin (1998).
- Hecht, E.: *Optik*, 3. Auflage. Oldenbourg, München (2001).
- Herek, J. L., Wohlleben, W., Cogdell, R. J., Zeidler, D., Motzkus, M.: *Quantum control of energy flow in light harvesting*. *Nature* **417**, 533 (2002)
- Herman, B.: *Fluorescence Microscopy*, 2nd edition. BIOS Scientific Publishers, Oxford (1998).
- Hornung, T., Meier, R., Motzkus, M.: *Optimal control of molecular states in a learning loop with a parametrization in frequency and time domain*. *Chem. Phys. Lett.* **326**, 445 (2000).
- Husakou, A. V., Herrmann, J.: *Supercontinuum generation, four-wave-mixing, and fission of higher-order solitons in photonic crystal fibers*. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203901 (2001).
- Judson, R. S., Rabitz, H.: *Teaching Lasers to control molecules*. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500 (1992).
- Lakó, S., Seres, J., Apai, P., Balázs, J., Windeler, R. S., Szpöcs, R.: *Pulse compression of nanojoule pulses in the visible using microstructured optical fiber and dispersion compensation*. *Appl. Phys. B* **76**, 267 (2003).
- Lang, T.: *Spektral hochauflösende, nichtresonante Femtosekunden-CARS-Spektroskopie in der Gasphase*. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik MPQ 262, Garching (2001).
- Levenson, M. D., Kano, S. S.: *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, 2nd edition. Academic Press, San Diego (1988).
- Lozovoy, V. V., Pastirk, I., Walowicz, K. A., Dantus, M.: *Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon induced fluorescence with shaped pulses*. *J. Chem. Phys.* **118**, 3187 (2003).
- Meshulach, D., Yelin, D., Silberberg, Y.: *Adaptive ultrashort pulse compression and shaping*. *Opt. Comm.* **138**, 345 (1997).
- Meshulach, D., Silberberg, Y.: *Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse*. *Nature* **396**, 239 (1998).
- Meshulach, D., Silberberg, Y.: *Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses*. *Phys. Rev. A* **60**, 1287 (1999).
- Müller, M., Schins, J. M.: *Imaging the Thermodynamic state of Lipid Membranes with Multiplex CARS Microscopy*. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3715 (2002)
- Mukamel, S.: *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, Oxford (1995).
- NIST. *Internet-Datenbank "Chemistry Webbook"*, unter <http://webbook.nist.gov/chemistry> (Okt. 2004).
- Oron, D., Dudovich, N., Silberberg, Y.: *Quantum control of coherent anti-Stokes Raman processes*. *Phys. Rev. A* **65**, 043408 (2002).
- Paulsen, H. N., Hillingsøe, K. M., Thøgersen, J., Keiding, S. R., Larsen, J. J.: *Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a photonic crystal fiber based light source*. *Opt. Lett.* **28**, 1123 (2003).
- Potma, E. O., Jones, D. J., Cheng, J. X., Xie, X. S., Ye, J.: *High-sensitivity coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with two tightly synchronized picosecond lasers*. *Opt. Lett.* **27**, 1168 (2002).
- Rabitz, H., de Vivie-Riedle, R., Motzkus, M., Kompa, K.-L.: *Whither the future of controlling quantum phenomena*. *Science* **288**, 824 (2000).
- Ranka, J. K., Windeler, R. S., Stentz, A. J.: *Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm*. *Optics Letters*, **25**, 25 (2000).
- Russel, P.: *Photonic Crystal Fibers*. *Science* **299**, 358 (2003).
- Scherer, P. O. J., Fischer, S. F.: *Vibronic couplings and radiationless transitions between the lowest ¹Bu and the first excited ²Ag state of linear polyenes*. *J. Photochem. Photobiol.* **A145**, 71 (2001).

- Schmid, B., Hacker, M., Stobrawa, G., Feurer, T.: *LAB2-A virtual femtosecond laser lab*, <http://www.lab2.de>. (2002).
- Sigma-Aldrich. *Internet-Datenbank mit FT-IR-Raman-Spektren*, unter <http://www.sigmaaldrich.com> (Okt. 2004).
- Skenderovic, H., Hornung, T., Kompa, K.-L., Motzkus, M.: *Degenerate Four-Wave Mixing of the Ground and First Excited State in β -Carotene with sub-20fs pulses*. Konferenzbeitrag "technical digest ThC7", 14th Ultrafast Phenomena, Niigata (2004). Weitere Veröffentlichung in Vorbereitung.
- Tannor, D. J., Kosloff, R., Rice, S. A.: *Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions. Exact quantum mechanical calculations*. *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986).
- Trebino, R.: *Frequency resolved optical gating: the measurement of ultrashort pulses*. Kluwer Academic, Dordrecht (2000).
- Volkmer, A., Book, L. D., Xie, X. S.: *Time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: Imaging based on Raman free induction decay*. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1505 (2002).
- Wefers, M. M., Nelson, K. A.: *Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid crystal spatial light modulators*. *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1343 (1995).
- Wefers, M. M., Nelson, K. A.: *Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms*. *Opt. Lett.* **20**, 1047 (1995).
- Weiner, A. M., Leaird, D. E., Wiederrecht, G. P., Nelson, K. A.: *Femtosecond pulse sequences used for optical manipulation of molecular motion*. *Science* **247**, 1317 (1990).
- Weiner, A. M.: *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*. *Rev. Sci. Instr.* **71**, 1929 (2000).
- Wohlleben, W.: *Femtosekunden-Spektroskopie biologischer Systeme mittels kohärenter Kontrolle*. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik MPQ 291, Garching (2003).
- Wohlleben, W., Buckup, T., Hashimoto, H., Cogdell, R. J., Herek, J. L., Motzkus, M.: *Pump-Deplete-Probe spectroscopy and the puzzle of carotenoid dark states*. *J. Phys. Chem. B* **108**, 3320 (2004).
- Wong, V., Walmsley, I. A.: *Characterization of the electric field of ultrashort optical pulses*. *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2453 (1996).
- Zeidler, D., Hornung, T., Proch, D., Motzkus, M.: *Adaptive compression of tunable pulses from a non-collinear-type OPA to below 16 fs by feedback-controlled pulse shaping*. *Appl. Phys. B* **70**, S125 (2000).
- Zeidler, D., Frey, S., Kompa, K.-L., Motzkus, M.: *Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies*. *Phys. Rev. A* **64**, 023420 (2001).
- Zhu, L., Kleiman, V., Li, X., Lu, S. P., Trentelman, K., Gordon, R. J.: *Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation on HI*. *Science* **270**, 77 (1995).
- Zimmermann, C. *Nichtlineare Optik mit Wellen und Teilchen*. Vorlesungsskript, korrigierte Version. Universität Tübingen (2003).

Anhang A: Halbklassische, zeitabhängige Störungsrechnung zur quantenmechanischen Berechnung der nichtlinearen Polarisation²⁴

Die Schrödingergleichung für das ungestörte Molekül lautet

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n^{(0)} = i\hbar \dot{\Psi}_n^{(0)}. \quad (5.1)$$

Als Lösungen des zeitunabhängigen ungestörten Hamilton-Operators faktorisieren die ungestörten Wellenfunktionen in die Ortsfunktionen $|n\rangle$ und die bekannten Phasenfaktoren

$$\Psi_n^{(0)} = |n\rangle \cdot \exp(-i\omega_n t) \quad (5.2)$$

wobei damit

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}|n\rangle &= E_n^{(0)}|n\rangle \\ E_n^{(0)} &= \hbar\omega_n \end{aligned} \quad (5.3)$$

Als zeitabhängige Störung setzt man nun die Dipol-Wechselwirkung mit dem E-Feldvektor des Lichtfeldes klassisch an:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}'(t) = \hat{H}^{(0)} - \lambda \hat{\mu} E(t), \quad (5.4)$$

wobei λ ein dimensionsloser Störparameter mit ($0 < \lambda < 1$) ist. Die gesuchte gestörte Wellenfunktion entwickelt man in Potenzen von λ :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (5.5)$$

Dabei ist $\Psi^{(0)}$ der ungestörte Ausgangszustand, $\Psi^{(n)}$ sind die gestörten Wellenfunktionen n-ter Ordnung, angesetzt als Linearkombinationen der ungestörten Funktionen $|n\rangle$.

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)} &= c_g^{(0)} |g\rangle \cdot \exp(-i\omega_g t) = |g\rangle \cdot \exp(-i\omega_g t) \\ \Psi^{(m)} &= \sum_n c_n^{(m)} |n\rangle \cdot \exp(-i\omega_n t) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Den Hamilton-Operator aus (5.4) wendet man nun auf diesen Ansatz (5.6) an:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}'(t) \right) \left(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \right) \quad (5.7)$$

Nach Ausmultiplizieren der Klammern sortiert man die Terme nach Potenzen von Lambda, ebenso auf der rechten Seite der Gleichung:

²⁴ Details zur grundsätzlichen Herangehensweise finden sich zum Beispiel in (Atkins, 2001) und (Haken, 1998).

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi &= \hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} \\
&+ \lambda \left(\hat{H}^{(0)}\Psi^{(1)} + \hat{H}'(t)\Psi^{(0)} \right) \\
&+ \lambda^2 \left(\hat{H}^{(0)}\Psi^{(2)} + \hat{H}'(t)\Psi^{(1)} \right) \\
&+ \lambda^3 \left(\hat{H}^{(0)}\Psi^{(3)} + \hat{H}'(t)\Psi^{(2)} \right) + \dots \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(0)} + \lambda i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(1)} + \lambda^2 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(2)} + \lambda^3 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(3)} + \dots
\end{aligned} \tag{5.8}$$

Der Koeffizientenvergleich bezüglich λ liefert die folgenden Gleichungen, die unabhängig voneinander zu erfüllen sind. Die erste Zeile ist dabei nichts anderes als die bekannte Gleichung für das ungestörte System, die zweite Zeile der allgemeine Ausdruck für eine Korrektur der Wellenfunktion in m-ter Ordnung:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} &= i\hbar \dot{\Psi}^{(0)} \\
\hat{H}^{(0)}\Psi^{(m)} + \hat{H}'(t)\Psi^{(m-1)} &= i\hbar \dot{\Psi}^{(m)}
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Das explizite Einsetzen der Wellenfunktionen (5.6) und folgende Linksmultiplikation mit einem „Bra“ $\langle i|$ liefert für die Koeffizienten $c_i^{(m)}$ der Wellenfunktionen m-ter Ordnung $\Psi^{(m)}$ schließlich²⁵

$$\begin{aligned}
\dot{c}_i^{(m)} &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(m-1)} \langle i|\hat{\mu}|n\rangle \cdot \exp(i\omega_n t) \cdot E(t) \\
&= -\frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(m-1)} \cdot \mu_{in} \cdot \exp(i\omega_n t) \cdot E(t),
\end{aligned} \tag{5.10}$$

wobei $\omega_m = (E_i^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar = \omega_i - \omega_n$ und die Summation immer über alle Zustände $|n\rangle$ des ungestörten Moleküls läuft.

Man kann also ausgehend von der Wellenfunktion nullter Ordnung $\Psi^{(0)}$, die ja der Eigenzustand $|g\rangle$ des ungestörten Hamiltonoperators ist (mit $c_n^{(0)} = 0$ bis auf $c_g^{(0)} = 1$), alle Koeffizienten über die Differentialgleichungen (5.10) berechnen. Für die Korrekturen in dritter Ordnung erhält man beispielsweise für den Mischungskoeffizient von $|s\rangle$:

$$\begin{aligned}
c_s^{(3)} &= -\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \\
&\cdot \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \exp(i\omega_{rg} t_1) \cdot \exp(i\omega_{fr} t_2) \cdot \exp(i\omega_{sf} t_3) \cdot E(t_1) \cdot E^*(t_2) \cdot E(t_3).
\end{aligned} \tag{5.11}$$

²⁵ der Störoperator H' wurde hier in Dipolnäherung durch $\langle \mu \rangle \cdot E$ ausgedrückt, wobei streng genommen für die Berücksichtigung von Effekten durch die Polarisation des Lichtfelds E und $\langle \mu \rangle$ vektoriell verwendet werden müssten.

Die Bezeichnung der Energieniveaus aus der Störungsrechnung sind in Abbildung 63 veranschaulicht.

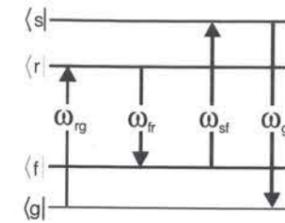


Abbildung 63: Darstellung der in der Störungsrechnung verwendeten Molekül-Eigenzustände.

In (5.11) ist bereits zu erkennen, dass eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld in dritter Potenz vorliegt, wie sie bei der für CARS ausschlaggebenden Polarisation ebenfalls auftaucht. Aus der gestörten Wellenfunktion Ψ kann man also- nach erneutem Sortieren der Potenzen - auch die Polarisation dritter Ordnung berechnen. Schlüssel dazu ist Gleichung (2.19), in der der Erwartungswert des Dipolmomentoperators steht. Da die $c_i^{(m)}$ im Rahmen der Gültigkeit des perturbativen Ansatzes nur sehr klein sind, kann man bis auf jene mit $c_g^{(0)} = 1$ alle anderen Mischterme vernachlässigen. Die Polarisation dritter Ordnung ist so schnell hingeschrieben:

$$\begin{aligned}
P(t) &= {}^1N \langle \mu \rangle = {}^1N \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle \\
P^{(3)}(t) &= {}^1N \sum_s c_s^{(3)} \mu_{gs} \exp(-i\omega_{gs} t) + \text{c.c.} .
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Schließlich liefert Einsetzen von (5.11)

$$\begin{aligned}
P^{(3)}(t) &= -{}^1N \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \sum_s \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \mu_{gs} \cdot \exp(-i\omega_{gs} t) \\
&\cdot \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E(t_1) \cdot E^*(t_2) \cdot E(t_3) \cdot \exp(i\omega_{rg} t_1) \cdot \exp(i\omega_{fr} t_2) \cdot \exp(i\omega_{sf} t_3) \\
&+ \text{c.c.} .
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Berücksichtigt man zusätzlich die endlichen Lebensdauern der (angeregten) quantenmechanischen Zustände des ungestörten Moleküls über die Linienbreite Γ_{ab} des Übergangs zwischen $|a\rangle$ und $|b\rangle$, so bekommt man die folgende Erweiterung, die sich als Ausdruck so (bis auf den Vorfaktor der Teilchendichte) auch bei (Dudovich, 2003) findet:

$$\begin{aligned}
P^{(3)}(t) = & -^1 N \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \sum_s \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \mu_{sg} \cdot \exp \left([i\omega_{sg} + \Gamma_{sg}] t \right) \\
& \cdot \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E(t_1) \cdot E^*(t_2) \cdot E(t_3) \\
& \cdot \exp \left([i\omega_{rg} + \Gamma_{rg}] t_1 \right) \cdot \exp \left([i\omega_{fr} + \Gamma_{fr}] t_2 \right) \cdot \exp \left([i\omega_{sf} + \Gamma_{sf}] t_3 \right) \\
& + \text{c. c.} .
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Die frequenzabhängige Polarisation ergibt sich durch Fourier-Transformation von (5.14) und lautet nach (Dudovich, 2003):

$$\begin{aligned}
P^{(3)}(\omega) = & -^1 N \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \sum_s \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \mu_{sg} \cdot \frac{1}{\omega - \omega_{rg} - i\Gamma_3} \\
& \cdot \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{1}{\Omega - \omega_{fg} - i\Gamma_2} E(\omega - \Omega) \cdot \int_0^\infty d\omega' \frac{1}{\omega' - \omega_{sg} - i\Gamma_1} E^*(\omega') E(\Omega + \omega') \right] \\
& + \text{c. c.} .
\end{aligned} \tag{5.15}$$

wobei $E(\omega) = |E(\omega)| \cdot \exp(i\phi(\omega))$ ²⁶ die Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes ist, und die Linienbreiten $\Gamma_1 = \Gamma_{gs}$, $\Gamma_2 = \Gamma_{gs} + \Gamma_{sf}$, $\Gamma_3 = \Gamma_{gs} + \Gamma_{sf} + \Gamma_{fr}$ sind.

Handlicher und für die Betrachtung von CARS-Prozessen geeigneter wird (5.15) durch die folgende Näherung. Man nimmt an, dass der zur Anregung verwendete Puls mit Zentralfrequenz ω_0 und Bandbreite $\Delta\omega$ nicht resonant mit elektronischen Niveaus $|r\rangle$, $|s\rangle$ ist, dass also gilt $|\omega - \omega_{rg}| \gg \Delta\omega$, $|\omega - \omega_{sg}| \gg \Delta\omega$:

$$\begin{aligned}
P^{(3)}(\omega) = & -^1 N \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \sum_s \sum_f \sum_r \mu_{rg} \mu_{fr} \mu_{sf} \mu_{sg} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega_{rg})(\omega_0 - \omega_{sg})} \\
& \cdot \int_0^\infty d\Omega \left[\frac{1}{\Omega - \omega_{fg} - i\Gamma_2} E(\omega - \Omega) \cdot \int_0^\infty d\omega' E^*(\omega') E(\Omega + \omega') \right] + \text{c. c.}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

²⁶ Man beachte die spektrale Phase $\phi(\omega)$ des Lichtfeldes, über die der CARS-Prozess kohärent kontrolliert werden kann. Vergleiche 1.2 und 2.5.

Anhang B: Kalibration der Maske CRI SLM-1280

Die verwendete Flüssigkristallmaske CRI-SLM1280 kam hier erstmals zum Einsatz und musste daher zunächst kalibriert werden. Für die Benutzung der Maske zum Shapen eines spektral sehr breiten Weißlicht-Superkontinuums musste auf die Berücksichtigung der nichtlinearen Wellenlängenabhängigkeit der Retardationen besonderer Wert gelegt werden.

B.1 Aufnahme der Transmissionskurven

Wie in Kapitel 3.1.2 über die Funktionsweise von Shapern mit Flüssigkristall-Masken beschrieben, beruht deren Wirkung auf der Doppelbrechung der länglichen Flüssigkristall-Moleküle. Diese richten sich im Feld einer angelegten Spannung (im Fall der vorliegenden Maske zwischen 0 und 10V) aus. So erfährt eine durch den Eintrittspolarisator linear p-polarisierte²⁷ Lichtwelle je nach angelegter Spannung eine unterschiedliche Verzögerung und gleichzeitige Rotation der Polarisationssebene. Schickt man dieses Licht nun nach Austritt aus der Doppelmaske durch einen zweiten, ebenfalls p-orientierten Polarisator, so wird die Rotation der Polarisationsrichtung in eine Änderung der Transmission überführt, die sich leicht messen lässt. Hierfür wurden die bei der Maske mitgelieferten Dünnschicht-Polarisationsfilter für den sichtbaren Spektralbereich verwendet.

Für diesen einfachsten Zugang zur Kalibration muss man also bei einer Doppelmaske wie der CRI-SLM1280 die Spannung nur einer Maske schrittweise hochfahren, während die zweite Maske bei konstanter Spannung (bzw. spannungslos) gehalten wird. Für jede Spannung nimmt man wellenlängenabhängig die Transmission auf, in unfokussiertem, nicht dispergiertem Durchgang des Strahls durch die Doppelmaske.

Als Lichtquelle wurde sowohl das Weißlicht-Superkontinuum selbst als auch eine Deuterium-Spektroskopielampe verwendet. Die Lampe bietet den Vorteil eines breiteren für die Messung nutzbaren Spektralbereichs. Alternativ wurden Wellenlängen, die im Superkontinuum nur schwach vorkommen, einzeln mit Interferenzfiltern vermessen.

Die Messung der Transmissionskurven erfolgte automatisiert mit einem LabVIEW-Programm. Dieses fuhr alle LCD-Spannungen in einer Schrittweite von 5 digitalen Einheiten (10V entsprechen 4096 in 12 Bit Auflösung) durch und maß Spektren mit einem Ocean Optics Faserspektrometer. Um Schwankungen der Lichtquelle und Drifts auszugleichen, wurden für jeden Spannungswert ein Intensitäts-Spektrum mit anliegender Spannung und eines mit spannungsloser Maske gemessen. Daraus konnte jeweils ein Transmissionsspektrum errechnet werden. Diese Messung wurde wiederum je nach Intensität des Weißlichts im untersuchten Spektralbereich zwei- bis fünfmal wiederholt und die Spektren schließlich gemittelt. Solche gemessenen Transmissionsspektren finden sich in Abbildung 64 oben, dazu Schnitte für zwei ausgewählte Wellenlängen links unten.

²⁷ p-polarisiert meint „parallel“ zur Tischebene, also horizontal.

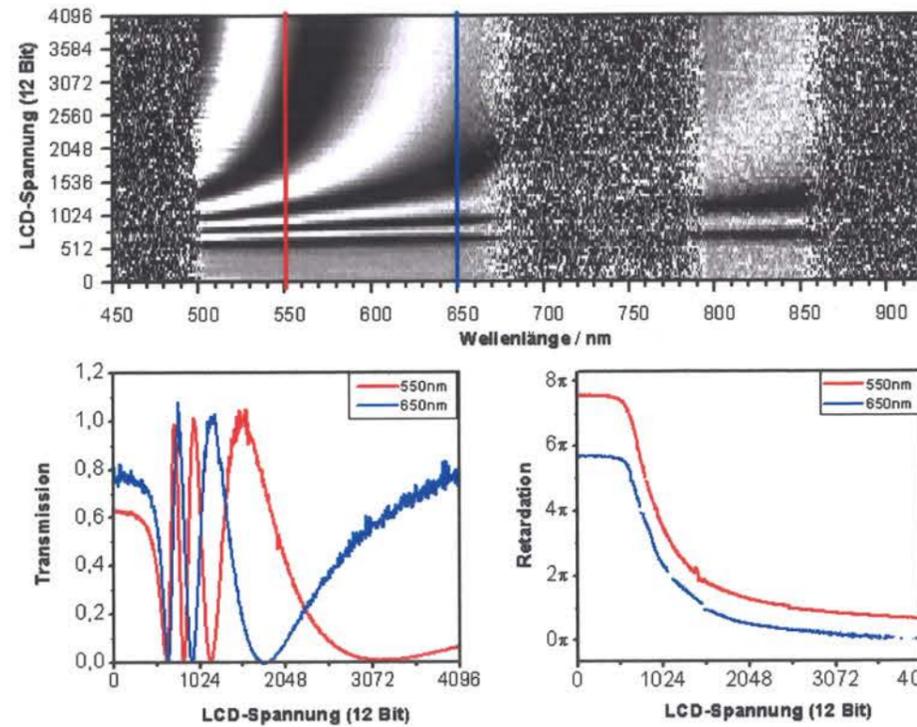


Abbildung 64: Transmissionsspektren (oben) in Abhängigkeit von der LCD-Spannung als Intensitätsgraph, weiß entspricht hoher Transmission. (Die verrauschten Bereiche der Transmission entspringen Wellenlängen, in denen die Intensität des Weißlichtkontinuums sehr schwach ist). Aus diesen Daten lassen sich für jede Wellenlänge Transmissionskurven (unten links) erhalten, die nach (6.1) zu den Phasenfunktionen (unten rechts) invertiert werden können.

B.2 Auswertung

Für den Zusammenhang zwischen der Retardation einer Maske entsprechend einer Polarisationsdrehung um Φ und der Transmission gilt:

$$T(U, \lambda) = \cos^2 \left(\frac{\phi(U, \lambda)}{2} \right) \quad (6.1)$$

$$\phi(U, \lambda) = \pm 2 \cdot \cos^{-1} \left(\sqrt{T(U, \lambda)} \right) \pm m \cdot 2\pi$$

Um aus einer Transmissionskurve für eine bestimmte Wellenlänge die zugehörige Retardationskurve Φ der Flüssigkristalle zu erhalten, muss man sie gemäß (6.1) invertieren. Da der periodische \cos^2 nicht eindeutig ist, muss man hierfür manuell durch geeignete Wahl der Vorzeichen und der natürlichen Zahl m dafür sorgen, dass eine stetige, monotone Funktion Φ entsteht. Solche manuell invertierten Funktionen finden sich in unten rechts in Abbildung 64. Diese Vorgehensweise ist allerdings zu mühsam, um sie für alle Wellenlängen zwischen 450 und 1000nm in kleinen Schrittweiten vorzunehmen. Daher wurde der interessante Teil der Retardationsfunktion $\Phi(U, \lambda)$, also außerhalb des Plateau-Bereichs bei Spannungen kleiner 600, durch einen vierfach exponentiellen Fit angepasst. Dies lieferte im Vergleich mit den manuell invertierten

Funktionen sehr gute Anpassungen (vgl. Abbildung 65), daher wurde die Funktion $\Phi(U, \lambda)$ allgemein angesetzt als

$$\Phi(U, \lambda) = A_0(\lambda) + \sum_{i=1}^4 A_i(\lambda) \cdot \exp(-U/p_i(\lambda)). \quad (6.2)$$

Es wurden nun direkt Funktionen $T(U, \lambda)$ an die experimentellen Daten angepasst, wobei sich die $T(U, \lambda)$ gemäß (6.1) und (6.2) ergeben als

$$T(U, \lambda) = \cos^2 \left(\frac{1}{2} \left[A_0(\lambda) + \sum_{i=1}^4 A_i(\lambda) \cdot \exp(-U/p_i(\lambda)) \right] \right). \quad (6.3)$$

Dazu hat ein LabVIEW-Programm, das einen evolutionären Algorithmus (Zeidler, 2001) verwendet, die Parameter (A_i, p_i) so optimiert, dass die Summe der Fehlerquadrate zu den gemessenen Daten minimiert wurde. Diese Vorgehensweise liefert für alle gefitteten Wellenlängen (mit Schrittweite von 10-50nm zwischen 450 und 1000nm) glatte, monoton fallende Funktionen $\Phi(U, \lambda)$ (Abbildung 66A). Speziell für die (beliebig gewählte) Wellenlänge $\lambda_0=540\text{nm}$ (Abbildung 65) erhält man als Parameter von $\Phi(U, \lambda_0)$:

A_0	0,561	p_1	289,657
A_1	105,872	p_2	529,611
A_2	17,235	p_3	1078,754
A_3	4,561	p_4	3531,130
A_4	4,158		

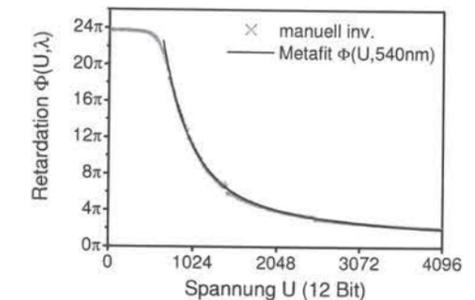


Abbildung 65: Vergleich „Metafit“ mit manuell invertierter Funktion für $\lambda = 540\text{nm}$

Diese Funktionen zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich alle durch einfache Skalierung und Verschieben entlang der y-Achse (durch einen Offset) ineinander überführen lassen. Dies wurde anhand der erhaltenen Fitfunktionen $\Phi(U, \lambda)$ verifiziert.

Um eine Kalibration für beliebige Wellenlängen zu erhalten, sollte nun ein analytischer Ausdruck für die Skalierung und den Offset gefunden werden. Dafür wurden den Funktionen der Offset $O(\lambda) = \Phi(U_{\max}, \lambda)$ abgezogen (Abbildung 66B) und diese Werte in ein gesondertes Diagramm eingetragen (Abbildung 66C).

Für den wellenlängenabhängigen Offset konnte eine Anpassung mit einer Funktion vom folgenden Typ erfolgen:

$$O(\lambda) = O_1 + \frac{(O_0 - O_1)}{\left(1 + \exp \left[\frac{(\lambda - O_2)}{O_3} \right] \right)} \quad (6.4)$$

Die Auswahl dieses Typs erfolgte nach Augenschein ausschließlich wegen des geeigneten Verlaufs (Abbildung 66C).

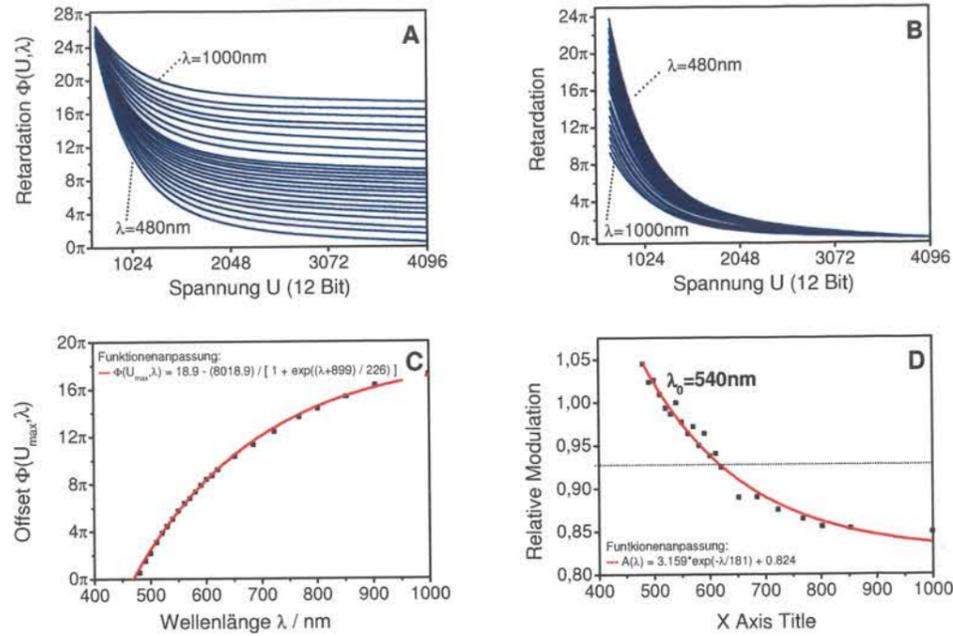


Abbildung 66, A: Retardationsfunktionen, wie sie durch Fits nach (6.3) erhalten wurden. Da die Funktionen nur bis auf einen Offset von $n \cdot 2\pi$ bestimmt sind, wurden die n so gewählt, dass eine monotone Abfolge für ansteigende Wellenlängen erhalten wurde. **B:** Darstellung der Funktionen nach Abziehen des Offsets $O(\lambda)$. **C:** Anpassung der Offsets $O(\lambda)$. **D:** Anpassung der relativen Modulation $A(\lambda)$ wie im Text beschrieben.

Jetzt kann aus der Auftragung der Funktionswerte $\Phi(0, \lambda)$ - $\Phi(U_{\max}, \lambda)$ (Abbildung 66B) ein Skalierungsfaktor $F(\lambda)$ erhalten werden. Die Skalierungsfaktoren²⁸

$$F(\lambda) = \frac{\lambda_0}{\lambda} \cdot A(\lambda) = \frac{[\Phi(0, \lambda) - \Phi(U_{\max}, \lambda)]}{[\Phi(0, \lambda_0) - \Phi(U_{\max}, \lambda_0)]} \quad (6.5)$$

ließen sich ihrerseits durch eine e-Funktion gut anpassen (Abbildung 66D). Jede beliebige Phasenfunktion $\Phi(U, \lambda)$ lässt sich also folgendermaßen darstellen:

$$\Phi(U, \lambda) = F(\lambda) \cdot [\Phi(U, \lambda_0) - \Phi(U_{\max}, \lambda_0)] + \Phi(U_{\max}, \lambda) \quad (6.6)$$

Für die spätere Benutzung in der Ansteuerung der Flüssigkristallmaske braucht man genau die inverse Beziehung, nämlich $U(\Phi, \lambda)$, die einem die Spannung liefert, die an ein Pixel, das von der Wellenlänge λ beleuchtet wird, angelegt werden muss, um eine Retardation Φ zu erreichen.

Dafür wurde die Retardationsfunktion zu einer einzigen Wellenlänge λ_0 , $\Phi(U, \lambda_0)$, dadurch invertiert, dass die Funktionswerte in Origin transponiert aufgetragen und durch einen dreifach exponentiellen Fit angepasst wurden:

²⁸ Die wellenlängenabhängige Phase für eine gegebene Retardation wird bereits durch den Quotienten λ/λ_0 beschrieben, $A(\lambda)$ enthält dann nur noch die stoffspezifischen Abhängigkeiten der Flüssigkristalle.

$$U(\Phi, \lambda_0) = U_0(\lambda_0) + \sum_{i=1}^3 U_i(\lambda_0) \cdot \exp(-\Phi/q_i(\lambda_0)) \quad (6.7)$$

Die gefundenen Parameter lauten dabei:

U_0	413	q_1	0,89
U_1	12082	q_2	2,37
U_2	2770	q_3	13,15
U_3	1351		

Für jede andere Wellenlänge lässt sich nun mit $A(\lambda)$, $O(\lambda)$ und $U(\lambda_0, \Phi)$ das $U(\Phi, \lambda)$ ausdrücken:

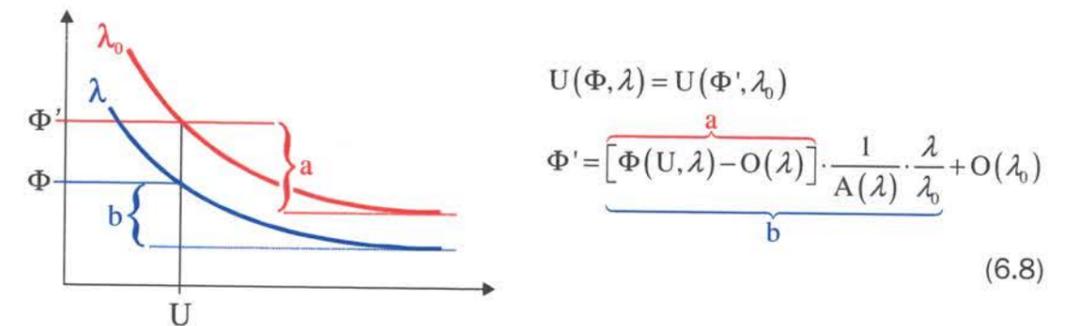


Abbildung 67: Analytischer Ausdruck für Spannungen zu beliebiger Wellenlänge

Somit ist ein vollständig analytischer Ausdruck für die Pixelspannung in Abhängigkeit von Phase und Wellenlänge gegeben, der direkt in der Ansteuerungssoftware verwendet wird.

B.3 Alternative Auswertung

Mit den Erfahrungen aus dieser Kalibration kann man etwas abkürzend auch so vorgehen, dass man manuell die Retardationsfunktion für eine Wellenlänge λ_0 invertiert und durch fallende e-Funktionen fittet. Diese passt man dann analog zu (6.3) an die experimentellen Transmissionsdaten an.

$$T(U, \lambda) = \cos^2 \left(\frac{1}{2} [F'(\lambda) \cdot \Phi(U, \lambda_0)] + O'(\lambda) \right) \quad (6.9)$$

Jetzt muss der evolutionäre Algorithmus jeweils nur noch zwei Parameter, nämlich $F'(\lambda)$ und $O'(\lambda)$ optimieren. Dieser Weg wurde für die Kalibration der zweiten, senkrecht zur ersten ausgerichteten Flüssigkristallmaske beschritten, wobei nun alle Phasenfunktionen dargestellt werden durch

$$\Phi(U, \lambda) = F'(\lambda) \cdot \Phi(U, \lambda_0) + O'(\lambda) \quad (6.10)$$

Ab hier ist der Gang der Kalibration gleich wie in B.2. Für eine Wellenlänge λ_0 passt man die Umkehrfunktion an und kann damit wiederum einen geschlossenen analytischen

Ausdruck wie oben gewinnen. Für die zweite Flüssigkristallmaske ergeben sich explizit für $\Phi(U, \lambda_0)$ gemäß (6.2):

A_0	0,403		
A_1	178,08	p_1	289,28
A_2	13,67	p_2	505,94
A_3	1,68	p_3	1629,90
A_4	6,27	p_4	6502,54

Offset $O'(\lambda)$ und Skalierungsfunktionen $F'(\lambda)$ ergeben sich zu

$$O'(\lambda) = 19,833 - (348,802) / [1 + \exp((\lambda + 64,602) / 189,82)]$$

$$F'(\lambda) = 0,4996 + 11,2272 \exp(-\lambda / 175,39)$$

Die Umkehrfunktion zu λ_0 erhält man analog zu (6.8). Dieses Mal ergab der dreifach exponentielle Fit zwei identische Parameter q , so dass sich der Ausdruck zu einem zweifachen exponentiellen Fit vereinfachen ließ:

$$U(\Phi, \lambda_0) = U_0(\lambda_0) + \sum_{i=1}^2 U_i(\lambda_0) \cdot \exp(-\Phi / q_i(\lambda_0)). \quad (6.11)$$

U_0	454		
U_1	41607	q_1	1,39
U	1499	q_2	14,33

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Betreuern, Prof. Marcus Motzkus (Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching und Physikalische Chemie, Universität Marburg) und Prof. Dines Christen (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen) dafür bedanken, dass sie mir diese spannende und herausfordernde Arbeit ermöglicht haben.

Desweiteren gilt mein besonderer Dank Wendel Wohlleben, zu dem ich stets mit erfreulichen und Fragen aufwerfenden Zwischenergebnissen kommen durfte und der mich mit großer Geduld in allen Aspekten des experimentellen Alltags, bei den vielen Diskussionen über Theorie und Strategie und vor allem auch mit unzähligen konstruktiven Vorschlägen für diesen Text unterstützt hat.

Herrn Prof. Karl-Ludwig Kompa gebührt großer Dank für die generöse Unterstützung der Arbeitsgruppe.

Allen bisher genannten, und den weiteren Mitstreitern in Garching und Marburg, Tiago Buckup, Jürgen Hauer, Steffen Kahra und Hrvoje Skenderovic, möchte ich herzlich für die wissenschaftlich anregende und menschlich außerordentlich nette Zusammenarbeit während meiner Diplomarbeit und meinen vorhergehenden Werkstudenten-Aufenthalten am MPQ danken.

Vor der Diplomarbeit steht das Studium, das ohne die Gemeinschaft in „meinem Semester“ nicht halb so schön gewesen wäre. Nicht möglich wäre es mir gewesen, ohne die fortwährende Unterstützung durch meine Eltern - in jeglicher Hinsicht. Zum Schluss darf ich nicht versäumen, meiner Freundin Anja aus ganzem Herzen zu danken, die in allen Höhen und Tiefen von Studium und Diplomarbeit immer für mich da war!

