

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

Kontrolle nichtlinearer optischer Effekte  
mit evolutionären Algorithmen

Susanne Frey



---

Juli 2001

Kontrolle nichtlinearer optischer Effekte  
mit evolutionären Algorithmen

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

Susanne Frey

MPQ 273

Juli 2001

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

## Abstract

Coherent control aims to steer the interaction between light and matter by modulating the electrical field of the incident light on the considered atomic or molecular system. Selective excitation of vibrational modes in a molecule with modulated laser pulses is of particular interest because this implies the possibility to influence the result of chemical reactions.

The physical system that is treated in this thesis consists of a Raman active gas (methane) at high pressure that interacts with fs laser pulses. Various nonlinear  $\chi^{(3)}$ -processes arise in competition and contribute to diverse spectral components behind the Raman cell. Besides red shifted light pulses resulting from stimulated Raman scattering, called Stokes pulses, also white light is generated which impedes the Raman process by depleting the pump pulse and disturbing a fixed phase relation between the Stokes and the pump pulse [1, 2]. The appearance of competing white light and stimulated Raman scattering is often undesired, but unavoidable, as in the application of Raman shifters as sources of fs laser pulses of new frequencies [4, 5, 6]. Furthermore, it has been shown experimentally that this complex interaction has the potential for selective excitation of vibrational modes of the Raman material [12] and is therefore studied in the context of coherent control. The presented experimental data examine the dependence of the spectral components behind the cell on phase modulations of the incoming laser pulse.

As this setup deals with highly nonlinear processes, a sufficiently high field strength must be provided, and, to influence the interaction, the field must be modulated by a fs pulse shaper. This was achieved by the implementation of a recently developed pulse shaper based on a liquid crystal mask [18]. This allowed measurement of the Stokes and the white light intensity with gradual variation of the linear chirp of the pump pulse. It was found that not only the distribution and position of the spectral intensity but also the efficiency of Stokes generation displayed sensitivity to the phase function of the pump pulse.

This setup was integrated in a self learning loop steered by an evolutionary strategy. Optimization of the spectral phase function of the exciting laser pulse led to control of the spectral intensities of the Stokes, the white light and the anti-Stokes emission. By maximizing the Stokes emission the conversion efficiency could be improved from 0.9 % to 6%. Even at higher pump pulse intensities (90  $\mu$ J) complete white light suppression with concurrent efficient Stokes generation was achieved. Without pulse shaping the white light intensity decreased at the wavelength of the first anti-Stokes line due to inverse Raman scattering, leading to a characteristic Raman dip. By optimizing a polynomial phase function in the self learning loop, an anti-Stokes peak could be generated instead. Furthermore, complicated pulse structures for efficient white light emission with simultaneous Stokes suppression were found.

The experimental data was discussed with regard to further developments of the experi-

ment for the preparation of selective molecular vibrational excitation.

The robustness of the evolutionary strategy itself was examined prior to the above implementation.

Given a multi-dimensional optimization problem the evolutionary strategy starts the search for the optimal vector in the search space by testing and rating a set of vectors comprising a population. The best vectors in a population are selected and used to form a new set of vectors, which is tested and rated again in the next iteration of the algorithm. The mechanisms for the generation of new vectors are called recombination, mutation and cloning following biological nomenclature. The convergence behavior of the algorithm was characterized by the convergence speed and the quality of the final result. Reliable and fast convergence critically depends on the internal steering parameters that determine the operations for the generation of new vectors. The effect of systematic variation of the internal steering parameters of the algorithm on its convergence behavior was tested on the experimentally simple and well understood problem of laser impulse recompression by SHG optimization and in computer simulations of this physical problem. Additionally the influence of fluctuations of the laser power was studied in the simulations.

These studies afforded concrete values for the internal parameters that were suitable for the algorithm used in this work. In a broader context, some general rules for the efficient implementation of evolutionary strategies were revealed. Critical parameters were separated from non-critical ones. It was found that the threshold value of step length control is a powerful tool to vary in response to the complexity of an optimization problem. In general, slow convergence is the secure way to find a good optimization result. As a higher dimensionality of the search space requires a search that is wider spread, it strongly affects the convergence speed. Therefore the reduction of search parameters by an educated approach to the optimization problem is most useful in experimentally time-demanding applications.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Pulsformung</b>	<b>6</b>
2.1	Aufbau des Pulsformers	6
2.2	Theoretische Beschreibung der Pulsformung	7
2.3	Experimentelle Umsetzung der Pulsformung	9
2.4	Pulscharakterisierung	12
<b>3</b>	<b>Untersuchung des evolutionären Algorithmus</b>	<b>16</b>
3.1	Optimierung	17
3.2	Konzept einer evolutionären Strategie	19
3.3	Einfluß der Steuerungsparameter des Algorithmus	22
3.3.1	Durchführung der Optimierungen	22
3.3.1.1	Experiment	22
3.3.1.2	Simulationen	23
3.3.2	Untersuchungen	24
3.3.2.1	Erzeugungsmechanismen neuer Vektoren	26
3.3.2.2	Schrittweitenregelung	28
3.3.2.3	Größe des Parameterraums	29
3.3.2.4	Rauschen	29
<b>4</b>	<b>Optimierung von transienter stimulierter Ramanstreuung</b>	<b>33</b>
4.1	Transiente stimulierte Ramanstreuung (Theorie)	34
4.1.1	Differentialgleichungen zur Beschreibung der SRS	36
4.1.2	Stationäre SRS: $t_p \gg T_2$	39
4.1.3	Transiente SRS: $t_p < T_2$	41
4.1.4	Einfluss der Gruppengeschwindigkeitsdispersion	42
4.1.5	Konkurrenzprozesse	43
4.1.5.1	Vierwellenwechselwirkung	43
4.1.5.2	Selbst- und Kreuzphasenmodulation	46
4.1.5.3	Einfluss der Konkurrenzprozesse auf die transiente SRS	47
4.1.5.4	Weitere Effekte	48
4.1.6	Zusammenfassung der theoretischen Betrachtung	49
4.2	Aufbau des Experiments	50
4.3	Vorstudien	50

4.3.1	Energieabhängigkeit . . . . .	51
4.3.2	Einfluss der Pulsformung . . . . .	53
4.4	Ergebnisse der Optimierungen . . . . .	58
4.4.1	Weißlichtoptimierungen . . . . .	59
4.4.2	Anti-Stokes-Optimierungen . . . . .	62
4.4.3	Stokes-Optimierungen . . . . .	63
4.4.4	Diskussion . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>70</b>
<b>Anhang</b>		<b>72</b>
<b>A</b>	Lasersystem . . . . .	72
<b>B</b>	Verwendetes Raman-Medium . . . . .	72
<b>C</b>	Untersuchung der Pulsgüte hinter dem Pulsformer . . . . .	73
<b>D</b>	Modifikationen des Aufbaus . . . . .	73
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>75</b>

## Kapitel 1

### Einleitung

Bei der Wechselwirkung intensiver ultrakurzer Laserimpulse mit einem Raman-aktiven Gas treten verschiedene nichtlineare Effekte auf, die auf komplexe Weise miteinander wechselwirken und konkurrieren. Zum einen kommt es durch Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit einer Vibrationsmode der Moleküle des Ramanmediums zu stimulierter Ramanstreuung, zum anderen wird durch stimulierte parametrische Vierwellenwechselwirkung und Selbstphasenmodulation Weißlicht erzeugt. Transiente stimulierte Ramanstreuung, auch unter dem Einfluss von Phasenmodulationen des Anregungspulses, ist in der Literatur theoretisch ausführlich beschrieben [1, 2, 3]. Neuere experimentelle Arbeiten beschäftigen sich mit transienter stimulierter Ramanstreuung bei Anregung mit fs-Laserimpulsen [4, 5, 6]. Dabei werden die konkurrierend auftretenden nichtlinearen Prozesse stets als eine entscheidende Begrenzung der Konversionseffizienz des Anregungspulses in die Stokes-Linie des Ramanprozesses gefunden. Neuerdings wurde erfolgreich versucht, dem durch lineares Chirpen, also durch Variation der quadratischen Phasenfunktion des Anregungspulses, entgegenzuwirken [7, 8].

Die Maximierung der Intensitäten der Stokes-, Weißlicht- oder anti-Stokes-Strahlung durch Modulation des Anregungspulses mit beliebigen Phasenfunktionen kann aufgrund der Komplexität des Systems nicht durch einen theoretischen Ansatz rechnerisch gelöst werden. Sie ist aber durch den Einsatz einer wiederholt durchlaufenen selbstlernenden Schleife experimentell zugänglich. Die Phasenmodulation geschieht in einem Pulsformer, der dem Eingangspuls computergesteuert eine spektrale Phasenfunktion aufaddiert. Durch den Einsatz eines Algorithmus, der den Pulsformer ansteuert, ist man in der Lage auch ohne Kenntnis der theoretischen Lösung den Anregungspuls in seiner Form so zu manipulieren, dass ein geeignetes Rückkopplungssignal maximiert wird. Durch die Entwicklung eines neuartigen Pulsformers in Zusammenarbeit mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena und der Jenoptik GmbH, Jena, der die Modulation von fs-Laserimpulsen hoher Feldstärke erlaubt, wurde die technologische Voraussetzung für ein solches Experiment geschaffen. Die Optimierung der Anregungspulsform zur Erzeugung bzw. Unterdrückung verschiedener Strahlungsanteile in einer Ramanzelle ist Gegenstand dieser Arbeit.

Die Motivation dieses Experiments liegt im Bereich der kohärenten Kontrolle [9], die zu den wegweisenden Forschungsrichtungen der nächsten Jahre gehören wird [10]. Dabei werden

durch gezielt gesteuerte Wechselwirkung eines molekularen Systems mit Licht chemische und physikalische Prozesse durch Ausnutzung von Wellenpaketdynamik und Interferenzeffekten gesteuert. Besonderes Interesse gilt dabei der selektiven Anregung von Vibrationsmoden in komplexen Molekülen mit dem Ziel einer Steuerung chemischer Reaktionen [11].

Die Verbindung zwischen dem Konzept der kohärenten Kontrolle und den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen besteht darin, dass die Erzeugung eines intensiven Stokes-Pulses durch stimulierte Ramanstreuung mit der effizienten Anregung einer Vibrationsmode der Moleküle im Ramanmedium einhergeht. Modifikationen des experimentellen Aufbaus, die im Lauf der Arbeit konkretisiert werden, lassen aussichtsreiche Folgeexperimente zur selektiven Anregung von Vibrationsmoden des Moleküls mittels kohärenter Kontrolle mit fs-Laserimpulsen hoher Feldstärke machbar erscheinen [12, 13, 14].

Ein vorbereitender Teil der Arbeit befasst sich mit den Methoden der kohärenten Kontrolle im Labor. Ein Ansatz zu deren experimenteller Umsetzung ist die gezielte Formung ultrakurzer Laserimpulse in einer selbstlernenden Schleife zur Präparation eines bestimmten Zielzustands im untersuchten System. Da die behandelten Probleme so komplex sind, dass man die Lösung nicht errechnen und zur Zeit teilweise noch nicht intuitiv nachvollziehen kann, ist es für die Bewertung der gewonnenen Ergebnisse wichtig, sich auf die experimentellen Werkzeuge der Optimierung verlassen zu können. Der verwendete Algorithmus zur Steuerung der selbstlernenden Schleife muss gegenüber experimentellem Rauschen stabil sein und in einem Lösungsraum mit vielen Maxima das globale Optimum finden. Evolutionäre Strategien haben diese Eigenschaften und werden deswegen häufig in diesem Zusammenhang eingesetzt. Ein solcher Algorithmus besitzt interne Steuerungsparameter, die über den Erfolg einer Optimierung entscheiden. Der in dieser Arbeit eingesetzte Algorithmus wurde deshalb zuvor an einem bewusst einfach gehaltenen Problem, der Impulsrekompensation durch Maximierung der Erzeugung der zweiten Harmonischen des Laserpulses, experimentell und in Simulationen unter dem Einfluss seiner Steuerungsparameter untersucht.

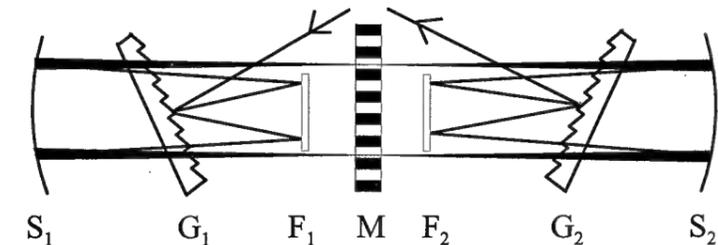
Im nun folgenden zweiten Kapitel werden das Prinzip und die experimentellen Voraussetzungen zur Pulsformung von fs-Laserimpulsen erläutert. Die Ergebnisse der Untersuchung des Algorithmus dienen als Richtschnur bei den weiteren Arbeiten mit der selbstlernenden Schleife. Sie werden deshalb dem Experiment am komplexeren System vorangestellt und in Kapitel 3 präsentiert. Kapitel 4 befasst sich mit dem Optimierungsexperiment zur Kontrolle von nichtlinearen Prozessen in einer Ramanzelle. Die Ergebnisse der Arbeit werden in Kapitel 5 zusammengefasst.

## Kapitel 2

# Grundlagen der Pulsformung

### 2.1 Aufbau des Pulsformers

Abb. 2.1 zeigt den experimentellen Aufbau des Pulsformers. Der Laserstrahl (Zentralwellenlänge 811 nm, 120 fs FWHM Pulsdauer) wird über ein Gitter spektral aufgeweitet. Mit einem Faltspiegel und einem zylindrischen Fokussierspiegel wird er in die Fourierebene abgebildet. Die Abbildung über den Faltspiegel hat den Vorteil, dass so Abbildungsfehler des Zylinderspiegels durch nichtsenkrechten Einfall vermieden werden. In der Fourierebene befindet sich eine Flüssigkristallmaske mit 640 Streifen, an die jeweils computergesteuert Spannungen angelegt werden können. Die Maske (Typ SLM-S 640/12) mit der entsprechenden Elektronik ist in Zusammenarbeit mit der Jenoptik GmbH, Jena, und der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelt worden. Mit dem Anlegen einer Spannung an die Segmente der Maske wird deren Brechungsindex verändert, wodurch dem Laserpuls eine spektrale Phasenfunktion aufaddiert wird. Der so geformte Puls wird durch die inverse Abbildung über Fokussierspiegel, Faltspiegel und Gitter kollimiert und spektral vereint. Es resultiert ein in seinem zeitlichen Verlauf phasenmodulierter Puls.



**Abb. 2.1:** Schematischer Aufbau des Pulsformers;  $G_{1,2}$ : Gitter 1800 Striche/mm,  $F_{1,2}$ : goldbeschichtete Faltspiegel,  $S_{1,2}$ : Zylinderfokussierspiegel,  $f = 30$  cm; M: Flüssigkristallmaske SLM-S 640/12

Es soll zunächst erklärt werden, wie die Modulation der spektralen Phase mit der Form des elektrischen Feldes des Laserpulses hinter dem Pulsformer zusammenhängt. Weiterhin wird in diesem Kapitel die experimentelle Umsetzung der Pulsformung durch eine Darstellung der Funktionsweise der Maske näher erläutert. Eine Charakterisierung der Maske zeigt die

experimentellen Möglichkeiten und Begrenzungen auf. Zur experimentellen Umsetzung der Pulsformung gehört auch eine Charakterisierung der geformten Pulse, womit sich Abschnitt 2.4 beschäftigt. Zum Ende des Kapitels werden Beispiele für mit diesem Aufbau gewonnene Pulsstrukturen gezeigt.

## 2.2 Theoretische Beschreibung der Pulsformung

Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen der Physik ultrakurzer Laserpulse findet man in [15]. Begriffe, die für die Beschreibung der Pulsformung wesentlich sind, sollen hier zusammengefasst werden.

Die Zeitabhängigkeit des Laserpulses wird durch das reelle elektrische Feld  $E(t)$  beschrieben. Um einen mathematischen Ausdruck dieses Feldes zu finden, definiert man zunächst das komplexe Spektrum des Feldes als dessen Fouriertransformierte

$$\tilde{E}(\Omega) = \mathcal{F}\{E(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{i\Omega t} dt = |\tilde{E}(\Omega)|e^{i\Phi(\Omega)}. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $|\tilde{E}(\Omega)|$  die spektrale Amplitude und  $\Phi(\Omega)$  die spektrale Phase. Da  $E(t)$  reell ist, gilt  $\tilde{E}(\Omega) = \tilde{E}^*(-\Omega)$  (\* steht für komplexe Konjugation). Durch inverse Fouriertransformation von  $\tilde{E}(\Omega)$  erhält man  $E(t)$ :

$$E(t) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{E}(\Omega)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\Omega)e^{i\Omega t} d\Omega. \quad (2.2)$$

Man hat so zwei gleichwertige Darstellungen des Pulses in der Zeit- und in der Frequenzdomäne, die durch Fouriertransformation miteinander verknüpft sind.

Eine zweite, oft bequemere Darstellungsmöglichkeit, beschreibt das elektrische Feld auch in der Zeitdomäne komplex. Dies kann geschehen, indem man in Gleichung 2.2 nur über positive Frequenzen integriert

$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \tilde{E}(\Omega)e^{i\Omega t} d\Omega \quad (2.3)$$

und gleichzeitig fordert, dass das spektrale Feld nur positive Frequenzen enthält. Die so erhaltenen Größen  $\tilde{E}(t)$  und  $\tilde{E}(\Omega)$  sind weiterhin durch komplexe Fouriertransformation miteinander verbunden. Das reelle elektrische Feld  $E(t)$  erhält man, indem man

$$E(t) = \tilde{E}(t) + \tilde{E}(t)^* \quad (2.4)$$

berechnet.

Für Laserpulse der Trägerfrequenz  $\omega_l$  mit einer vergleichsweise kleinen spektralen Bandbreite  $\Delta\omega$ ,  $\frac{\Delta\omega}{\omega_l} \ll 1$ , kann man das elektrische Feld in folgender Form ausdrücken:

$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}(t)e^{i\varphi(t)}e^{i\omega_l t} = \tilde{\mathcal{E}}(t)e^{i\omega_l t}. \quad (2.5)$$

$\mathcal{E}(t)$  ist die Einhüllende des Feldes,  $\varphi(t)$  die zeitabhängige Phase. Eine zeitlich veränderliche Phase bedeutet eine Änderung der momentanen Frequenz des Laserpulses

$$\omega(t) = \omega_l(t) \pm \frac{d}{dt}\varphi(t), \quad (2.6)$$

falls  $\frac{d}{dt}\varphi(t)$  eine Funktion der Zeit ist. Für einen konstanten zeitlichen Verlauf von  $\varphi(t)$  hat die Phase keinen Einfluss auf die momentane Trägerfrequenz; ein linearer Phasenverlauf bedeutet einen zeitlichen Versatz des Pulses, die Trägerfrequenz beträgt dann  $\omega = \omega_l + b$ . Ein quadratischer Verlauf  $\varphi(t) = \beta t^2$  beschreibt einen geschirpten Puls. Für  $\frac{d^2}{dt^2}\varphi(t) < 0$  verringert sich die Trägerfrequenz im Lauf des Pulses, man spricht von einem negativen chirp, im umgekehrten Fall ( $\frac{d^2}{dt^2}\varphi(t) > 0$ ) von einem positiven chirp.

Die verwendete Phasenmaske stellt ein lineares optisches Element dar, dessen Wirkung durch Multiplikation von  $E(\Omega)$  mit einer optischen Transferfunktion  $H(\Omega) = R(\Omega)e^{-i\Psi(\Omega)}$  beschrieben werden kann, wobei  $R(\Omega) = 1$  gilt (keine Amplitudenmodulation). Die komplexe Einhüllende des resultierenden Pulses in der Zeitdomäne ist dann die inverse Fouriertransformierte

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{E}(\Omega)|e^{i[\Phi(\Omega)-\Psi(\Omega)]}e^{-i\Omega t} d\Omega. \quad (2.7)$$

Zum Beispiel gilt für einen Gauß-förmigen Puls in der Frequenzdomäne

$$\tilde{E}(\Omega) \propto \exp\left\{i\phi - \frac{\Omega^2\tau_G^2}{4(1+a^2)}\right\} \quad (2.8)$$

mit

$$\phi(\Omega) = -\frac{1}{2} \arctan(a) + \frac{a\tau_G^2}{4(1+a^2)}\Omega^2. \quad (2.9)$$

$a$  wird chirp-Parameter genannt.

In der Zeitdomäne wird das Feld repräsentiert durch

$$\tilde{E}(t) = E_0 \exp\left[-(1+ia)\left(\frac{t}{\tau_G}\right)^2\right] \quad (2.10)$$

mit der Pulsdauer (FWHM)  $t_p = \sqrt{2 \ln 2} \tau_G$ .

Man erkennt, dass bei einer quadratischen Modulation der Phase mit der Frequenz ( $a \neq 0$  in 2.9) in der Zeitdomäne aus einem Fourier-limitierten Puls ( $a=0$ ) ein linear geschirpter Puls entsteht (Gleichung 2.10).

Wie in [16] gezeigt, lassen sich durch reine Phasenmodulation auch sogenannte *bursts* erzeugen. Darunter versteht man einen Pulszug zeitlich äquidistanter Einzelpulse. Die spektrale Phasenfunktion wird mit einer Funktion der Periodizität  $\delta F$  variiert, was zu einer Repetitionsrate  $\delta F$  der erzeugten Ausgangspulse führt. Die Einhüllende des Pulszuges wird durch die spektrale Phasenfunktion innerhalb einer Modulationsperiode bestimmt. Eine mögliche Parametrisierung zur Realisierung solcher Pulsketten ist

$$\Phi(\omega) = a \sin(b\omega + c). \quad (2.11)$$

Beispiele für die Erzeugung von Pulszügen werden am Ende des Kapitels gezeigt.

Im Folgenden wird oft eine Darstellung der Phasenfunktion in Form einer Taylorentwicklung um die Zentralfrequenz  $\Omega_0$  verwendet

$$\Phi(\Omega)_{out} = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_n (\Omega - \Omega_0)^n, \quad (2.12)$$

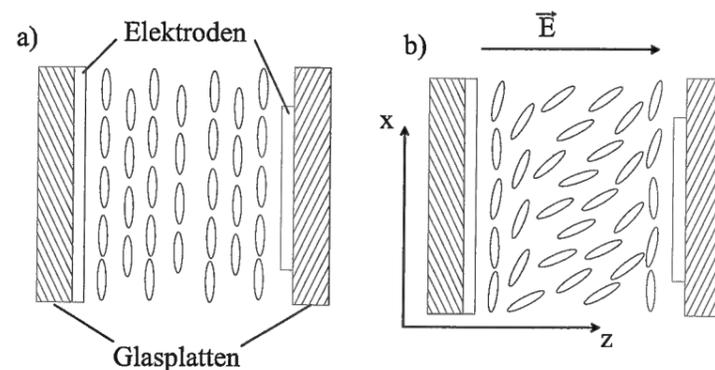
mit  $\phi_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n \Phi}{d\Omega^n} \right|_{\Omega_0}$ .

Es folgt nun die Beschreibung der experimentellen Umsetzung des Prinzips der Pulsformung.

### 2.3 Experimentelle Umsetzung der Pulsformung

#### Funktionsweise der Flüssigkristallmaske

Das zentrale Element des Pulsformers ist die Flüssigkristallmaske SLM-S 640/12 (Jenoptik). Sie besteht aus einer linearen Anordnung von 640 Flüssigkristallelementen (auch „Pixel“) der Fläche  $97 \mu\text{m} \times 10 \text{ mm}$  und der Dicke  $d = 9 \mu\text{m}$ , zwischen denen sich  $3 \mu\text{m}$  breite Lücken befinden. Die stäbchenförmigen Moleküle des Flüssigkristalls tendieren dazu, sich auszurichten. Durch eine äußere mechanische oder elektromagnetische Kraft kann die Ausrichtung beeinflusst werden. In Abb. 2.2 sind sogenannte nematische Zellen skizziert (nach



**Abb. 2.2:** Verhalten der Flüssigkristallelemente der Flüssigkristallmaske, a) ohne Anlegen eines elektrischen Feldes, b) nach Anlegen eines elektrischen Feldes

[17]). Die einschließenden Glasplatten sind mit parallelen Mikrorillen entlang der x-Achse versehen. Die Moleküle sind parallel zu den Platten entlang der x-Achse orientiert. Die Transmission ist größer 95 % im Wellenlängenbereich von 450 bis 1500 nm [18]. Wenn in der x-y-Ebene polarisiertes Licht die Zelle durchläuft, dann erfährt die Komponente, die in x-Richtung linear polarisiert ist, einen anderen Brechungsindex als die y-Komponente. Die beiden Brechungsindizes sind der außerordentliche und der ordentliche Brechungsindex,  $n_e$  und  $n_o$ . Die dadurch verursachte Phasenverzögerung  $\Gamma$  der Komponenten der Wellenlänge

$\lambda$  beim Durchlaufen einer Zelle der Dicke  $d$  ist  $\Gamma = 2\pi(n_e - n_o) \frac{d}{\lambda}$ .

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes ändern die Moleküle ihre Orientierung und richten sich entsprechend dem elektrischen Feld aus. Der Kippwinkel  $\theta$  der Moleküle ist abhängig von der Spannung  $U$ . Der außerordentliche Brechungsindex  $n_e$  hängt dabei ab vom Winkel  $\gamma = 90^\circ - \theta$  zwischen der Ausbreitungsrichtung und der optischen Achse des Kristalls gemäß [19]

$$\frac{1}{n_e(\gamma)^2} = \frac{\sin^2 \gamma}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \gamma}{n_o^2}. \quad (2.13)$$

Die Verzögerung wird damit zu

$$\Gamma(U) = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_\theta(U) - n_o), \quad (2.14)$$

wobei  $n_\theta(U)$  der spannungsabhängige außerordentliche Brechungsindex ist:

$$\frac{1}{n_\theta^2(U)} = \frac{\cos^2(\theta(U))}{n_e^2} + \frac{\sin^2(\theta(U))}{n_o^2}. \quad (2.15)$$

Es lässt sich also durch die angelegte Spannung eine Verzögerung des in x-Richtung polarisierten Anteils einstellen, der ordentlich polarisierte Anteil bleibt unverändert. Bei der Kalibrierung der Maske, also der Bestimmung der Funktion 2.14, muss noch die Dispersion des Lichts berücksichtigt werden. Diese Eichung stand bei den hier beschriebenen Experimenten bereits zur Verfügung.

#### Eigenschaften des SLM-S 640/12

In [18] wurden die entscheidenden Eigenschaften dieser neuen Maske untersucht. Gefunden wurde eine Ausrichtungszeit der Moleküle von 25 ms im Bereich von  $0,25$  und  $2,25 \pi$  Phasenverzögerung. Die Zerstörschwelle liegt bei  $300 \text{ GW/cm}^2$  (bei 800 nm, 45 fs). Hier liegt der für das anstehende Experiment wichtigste Vorteil der neuen Maske gegenüber einer solchen mit 128 Pixeln, wie sie dem bisherigen Stand der Technik entspricht: Bei vollständiger Ausleuchtung der Maske entspricht einer Eingangsenergie von 1 mJ eine Intensität von  $5 \text{ MW/cm}^2$ , was weit unter der Zerstörschwelle liegt. Die höhere Belastbarkeit hat ihren Grund in dem 25mal größeren Display verglichen mit der Maske mit 128 Pixeln, die in vorhergehenden Experimenten der Arbeitsgruppe eingesetzt wurde (Typ CRI-SLM 128), was eine entsprechend stärkere Aufweitung des Strahls erlaubt. Weiterhin ist der SLM-S 640/12 eine Maske zur reinen Phasenmodulation, was den Vorteil mit sich bringt, dass keine Polarisatoren im Aufbau enthalten sind, die die Zerstörschwelle herabsetzen. Aufgrund dieser Eigenschaft bietet der SLM-S 640/12 Zugang zu einer neuen Klasse von Experimenten, bei denen große Feldstärken eine Rolle spielen, wie in Kapitel 4 demonstriert wird.

Bei Verwendung eines Gitters mit 1800 Strichen/mm erreicht man eine spektrale Auflösung von  $0,15 \text{ nm/Pixel}$  (bei 800 nm). Auch hier ist die neue Maske der alten um einen Faktor 5 überlegen. Das bedeutet größere Modulationsmöglichkeiten eines Pulses, deren Begrenzung durch die Diskretisierung der Phasenwerte auf der Maske entsteht. Die Diskretisierung entspricht einem Abtasten der Phasenfunktion im Frequenzbereich. Geschieht dieses Abtasten in Sprüngen, die größer sind als  $\pi$  im Frequenzbereich, dann wird das Signal nach

der Rücktransformation in die Zeitdomäne nicht richtig wiedergegeben (Nyquist-Theorem, [20]). Die spektrale Phasenfunktion wird aus praktischen Gründen oft in Termen einer Taylorreihenentwicklung um die Zentralfrequenz  $\omega_0$  angegeben, wie in Abschnitt 2.2 bereits dargestellt:

$$\Phi(\Omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_n (\Omega - \Omega_0)^n. \quad (2.16)$$

In [18] wurde gezeigt, dass die maximale rein lineare Phasenfunktion, die bei vollständiger Ausleuchtung des Maskendisplay und einer Zentralwellenlänge von 800 nm angelegt werden kann, ohne dass das Nyquist-Theorem verletzt wird, einem Zeitversatz des Laserpulses von  $\pm 7187$  fs entspricht. Für eine rein quadratische Phasenfunktion ergibt sich  $\phi_2 = \pm 102766 \text{ fs}^2$ .

Die Laserpulse, die zur Ermittlung der hier zitierten Daten aus [18] verwendet wurden, haben die doppelte spektrale Breite der Laserpulse, die bei dem in Kapitel 4 beschriebenen Experiment verwendet wurden. Für dieses Experiment werden die gleichen Gitter im Pulsformeraufbau eingesetzt wie in [18], so dass nur etwa ein Drittel der Maske ausgeleuchtet ist. Nach wie vor kann dann die gesamte Ausgangsenergie des Lasersystems (max. 1 mJ) durch die Maske gestrahlt werden, ohne dass die Belastungsgrenze erreicht wird. Die Einschränkung der Modulationsmöglichkeiten durch nichtoptimale Maskenausleuchtung kann durch Verwendung von Gittern höherer Dispersion behoben werden, die aber noch nicht zur Verfügung stehen.

Umgekehrt stellt sich sogar heraus, dass die viel stärkere Begrenzung bei der Pulsformung durch die Ort-Zeit-Kopplung entsteht, die aber bei einer Vergrößerung der Dispersion stärker auftritt. Diese Kopplung entsteht durch Brechung des Lichts an der Maske, die mit der Aufweitung des Strahls zunimmt, und sie führt zu einem transversalen Versatz des Strahlprofils, der linear mit dem zeitlichen Verlauf des Pulses variiert. Für das Ausmaß dieses Versatzes gilt [21]

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -cd \frac{\cos(\theta_i)}{\lambda}. \quad (2.17)$$

Dabei ist  $d$  der Abstand der Striche des Gitters,  $\lambda$  die Zentralwellenlänge,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\theta_i$  der Einfallswinkel auf die Maske. Für einen Puls der Zentralwellenlänge 810 nm und ein Gitter der Strichzahl 1800/mm erhält man bei senkrechtem Einfall auf die Maske einen Versatz von 0,21 mm/ps. Um diesen Effekt klein zu halten, unterliegen die zulässigen Parameter  $\phi_0$ ,  $\phi_1$  und  $\phi_2$  (vgl. Gleichung 2.16) bei den Messungen größeren Einschränkungen als den in [18] errechneten. So wurden  $\phi_0$  und  $\phi_1$  nicht variiert, da sie keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf des Ausgangspulses haben,  $\phi_2$  wurde im Bereich von  $\pm 70000 \text{ fs}^2$  zugelassen.

## 2.4 Pulscharakterisierung

### Autokorrelation

Zur vollständigen Beschreibung eines Pulses müssen seine Phase  $\varphi(t)$  (bzw.  $\Phi(\Omega)$ ) und seine Intensität  $I(t)$  (bzw.  $I(\Omega)$ ) bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.2). Da die zu messenden Pulse extrem kurz sind, stehen zu ihrer Charakterisierung nur die Pulse selbst als Maß zur Verfügung. Den zeitlichen Verlauf der Einhüllenden des Pulses errechnet man üblicherweise aus einem Autokorrelationssignal. Zur Autokorrelation wird ein Puls in zwei Strahlen aufgeteilt, die mit einer variablen Verzögerungszeit  $\tau$  in einem nichtlinearen Medium wieder räumlich überlagert werden. Das Medium liefert unmittelbar ein Antwortsignal, das zum Beispiel im Fall eines SHG-Kristalls proportional zum Produkt der überlagerten Intensitäten ist.

Der Puls wird also durch Variation der Verzögerungszeit  $\tau$  mit sich selbst korreliert, und nur die überlappenden Bereiche tragen zum Autokorrelationssignal bei:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt. \quad (2.18)$$

Wird eine Annahme über die Pulsform gemacht, so kann aus der Halbwertsbreite des Autokorrelationssignals die des Pulses bestimmt werden. Beispielsweise ist im Fall eines Gauß-förmigen Pulses das Autokorrelationssignal ebenfalls Gauß-förmig mit einer Halbwertsbreite, die um den Faktor  $\sqrt{2}$  breiter ist als die des Eingangspulses. Allerdings geht die Phaseninformation verloren, da im Detektor nur die Intensität des Autokorrelationssignals gemessen wird.

Ein Verfahren, das eine vollständige Charakterisierung, also auch die Phaseninformation, des Pulses liefert, ist die FROG-Methode [22, 23, 24, 25].

### Frequency resolved optical gating (FROG)

Der Name FROG steht für *frequency resolved optical gating*. Der Unterschied zwischen dieser Methode und einer Autokorrelation ist der, dass das Autokorrelationssignal bei der FROG-Methode für jede Verzögerungszeit  $\tau$  nach seinen spektralen Komponenten aufgelöst wird. Gemessen wird ein sogenanntes Spektrogramm

$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)g(t-\tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2. \quad (2.19)$$

$g(t-\tau)$  wird als gate-Funktion bezeichnet, beim SHG-FROG ist  $g(t-\tau) = E(t-\tau)$ .

Die FROG-Methode erlaubt über einen geeigneten Algorithmus eine vollständige Charakterisierung des Pulses (abgesehen von einer absoluten Phase). Dazu geht man vom Autokorrelatorsignal  $E_{sig}(t, \tau)$  aus, für das im Fall des SHG-Autokorrelators gilt:

$$E_{sig}(t, \tau) = E(t)E(t-\tau). \quad (2.20)$$

Dann kann eine neue Größe eingeführt werden, nämlich die Fouriertransformierte von  $E_{sig}(t, \tau)$  bezüglich  $\tau$ . Sie wird mit  $\tilde{E}_{sig}(t, \Omega)$  bezeichnet. Kennt man  $\tilde{E}_{sig}(t, \Omega)$ , so ist das

Problem gelöst, denn  $E(t)$  ist gerade  $\tilde{E}_{sig}(t, \Omega = 0)$ . Zur Bestimmung von  $\tilde{E}_{sig}(t, \Omega)$  setzt man diese Größe in Gleichung 2.19 ein:

$$I(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}_{sig}(t, \Omega) \exp(-i\Omega\tau) \exp(-i\omega t) dt d\Omega \right|^2 \quad (2.21)$$

Die gemessene Größe  $I(\omega, \tau)$  lässt sich also als Amplitudenquadrat einer 2-dimensionalen Fourier-Transformation von  $\tilde{E}(t, \Omega)$  schreiben. Das Ausgangsproblem stellt sich dar als die Frage nach der Phase von  $\tilde{E}(t, \Omega)$ . Das ist das sogenannte zweidimensionale Phasenrückgewinnungsproblem, das, (im Gegensatz zum entsprechenden Problem bei der eindimensionalen Fourier-Transformation), eindeutig lösbar ist.

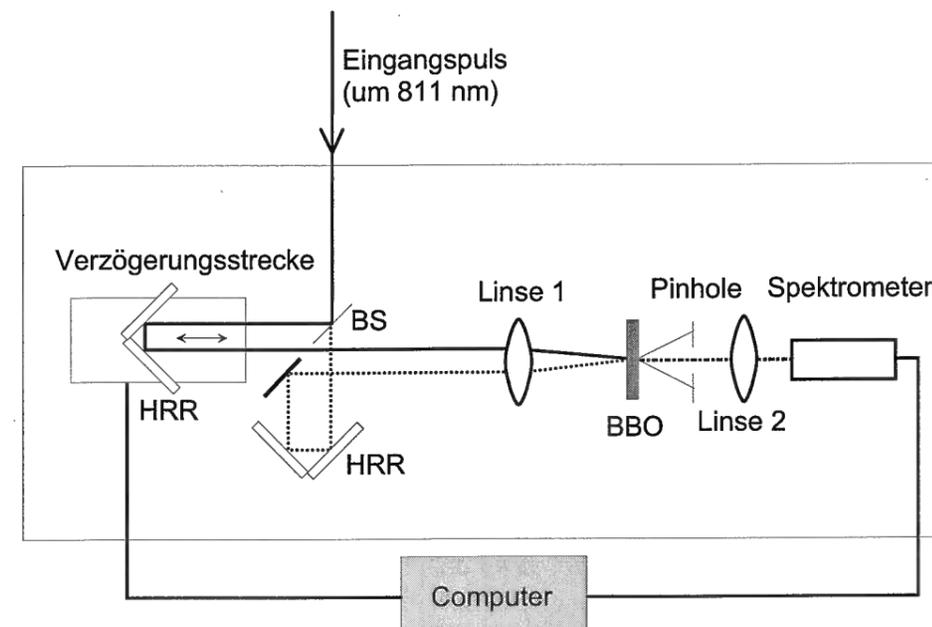
Es steht ein in [26, 27] ausführlich beschriebener Algorithmus zur Verfügung, der  $E_{sig}(t, \Omega)$  aus dem Spektrogramm rekonstruiert.

Die obigen Betrachtungen beziehen sich nur in der Festlegung der Bedingung  $E_{sig}(t, \tau) = E(t)E(t-\tau)$  speziell auf die SHG-FROG-Methode, bei der die zeitliche Auflösung in einem Autokorrelator geschieht, der auf der Grundlage der Erzeugung der zweiten Harmonischen der Grundwelle in einem nichtlinearen Kristall basiert. Es sei erwähnt, dass diverse andere Methoden des *optical gatings* angewendet werden, die überwiegend auf Prozessen dritter Ordnung beruhen. Der entscheidende Vorteil der SHG-FROG-Methode, die nur einen Prozess zweiter Ordnung beinhaltet, ist die größere Empfindlichkeit.

Der dafür in Kauf genommene Nachteil gegenüber Verfahren, die auf Prozessen dritter Ordnung beruhen, ist eine Zweideutigkeit im zeitlichen Verlauf des Pulses: Ein SHG-FROG-Bild ist immer symmetrisch in der Zeit, so wie das Autokorrelationssignal bezüglich der Verzögerungszeit. Die zwei Felder  $E(t)$  und  $E(-t)$  liefern somit das gleiche FROG-Bild. Eine weitere Unbestimmtheit betrifft die relative Phase zweier getrennter Pulse, falls diese als ein Puls charakterisiert werden sollen und die gleiche Farbe haben. Die relativen Phasen  $\phi$  und  $\phi + \pi$  ergeben das gleiche FROG-Bild und können nicht unterschieden werden.

Es wird nun ein Aufbau beschrieben, der die FROG-Methode zur Charakterisierung von 100-fs-Pulsen bei 811 nm Wellenlänge nutzt. Seine Grundelemente sind ein SHG-Autokorrelator, ein Spektrometer und ein kommerzielles Computerprogramm zur Auswertung der FROG-Bilder (Abb. 2.3).

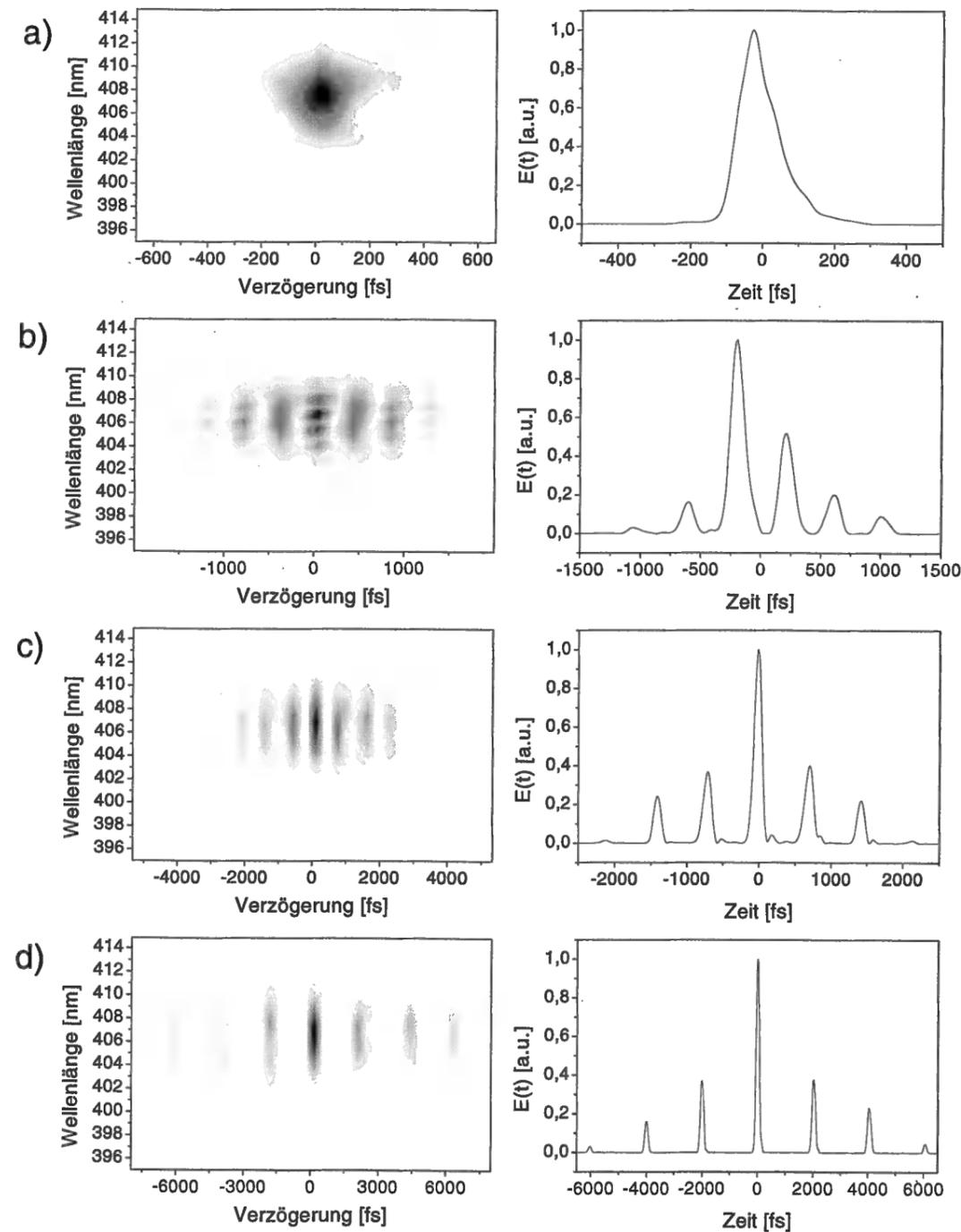
Im Autokorrelator ist die Verzögerungsstrecke über eine motorgesteuerte Translationschiene verwirklicht. Die Spektren der Autokorrelationsignale werden mit einem Faserspektrometer aufgezeichnet. Einige Aufnahmen wurden mit einer CCD-Zeilenkamera gemacht, die eine Auflösung 0,15 nm/Pixel bietet, so dass auch bei komplexen Pulsstrukturen ein gutes Ergebnis bei der Pulsrückgewinnung erreicht wurde. Im oben skizzierten Aufbau wird eine Translationschiene verwendet, die mit einer Auflösung von  $0,5 \mu\text{m}$  ( $\hat{=} 3,33 \text{ fs}$ ) über einen Bereich von 100 mm verfahren werden kann. Der verwendete Algorithmus ist eine kommerzielle Software (FROG version 3.07, Femtosoft Technologies). Hier wird das FROG-Bild auf ein  $N \times N$ -Raster umgeformt, der Untergrund abgezogen und das E-Feld rekonstruiert. Die verbleibende Differenz zwischen dem gemessenen FROG-Bild und dem FROG-Bild des



**Abb. 2.3:** Aufbau der FROG-Apparatur. BS: metallischer 30/30 Strahlteiler, 1mm dick; Linse 1:  $f = 200 \text{ mm}$ ; Linse 2:  $f = 5 \text{ cm}$ ; BBO: Kristall der Dicke  $100 \mu\text{m}$ , geschnitten für Typ I SHG bei  $800 \text{ nm}$ .

E-Feldes, das der Algorithmus findet, wird als FROG error angegeben.

In Abbildung 2.4 sind Beispiele für FROG-Bilder von Pulsketten gezeigt, die mit der auf Seite 7 vorgestellten Methode durch Anlegen von sinus-Phasenfunktionen auf der Maske erzeugt wurden. Die linke Spalte zeigt die experimentellen FROG-Aufnahmen, die rechte Spalte die durch den FROG retrieval-Algorithmus berechneten elektrischen Felder in der Zeitdomäne. Bei den in Abbildung 2.4 gezeigten Aufnahmen wurden Pulsabstände von 400 fs, 700 fs und 2 ps eingestellt. Die spektrale Modulation im FROG-Bild bei einem Pulsabstand von 400 fs entsteht durch Interferenz der Einzelpulse im Spektrometer. Die Bedingung, dass die Periodizität  $\delta F$  in der Frequenzdomäne die Repetitionsrate in der Zeitdomäne festlegt, wird für eine korrekte Zuordnung der Frequenz zu den Maskenpixeln verwendet.

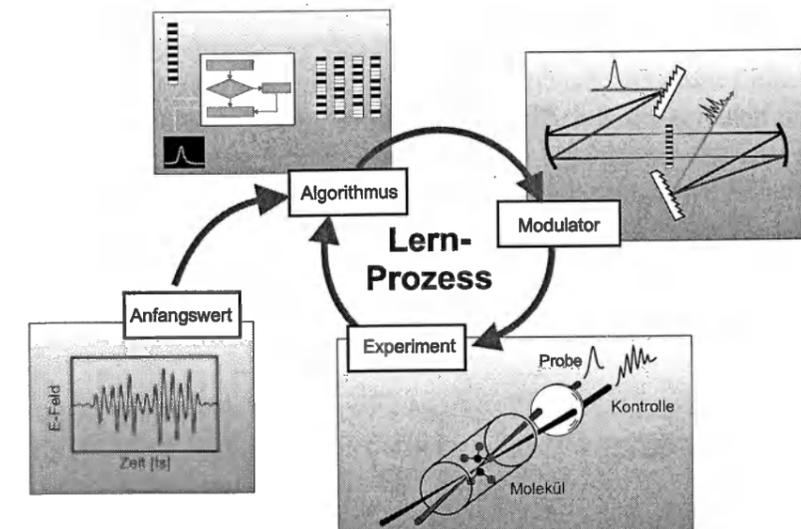


**Abb. 2.4:** Experimentelle FROG-Spektrogramme (linke Spalte) und die entsprechenden  $E(t)$ -Felder (rechte Spalte): a) ohne Maskenfunktion, b) 400 fs Pulsabstand, c) 700 fs Pulsabstand, d) 2 ps Pulsabstand

## Kapitel 3

### Untersuchung des evolutionären Algorithmus

Das Konzept der kohärenten Kontrolle sieht vor, ein atomares oder molekulares System durch Einwirkung eines elektrischen Feldes, durch das die möglichen Anregungswege zur Interferenz gebracht werden, von einem Anfangszustand in einen bestimmten Zielzustand zu bringen. Die Berechnung des erforderlichen Laserfeldes verlangt typischerweise die vollständige Kenntnis des Hamilton-Operators, der das Molekülsystem beschreibt. Mit Ausnahme von zwei- bis dreiatomigen Molekülen ist dieser Operator nur unzureichend bekannt, so dass auf analytischem Weg der Kontrolllaserpuls zur Manipulation komplexerer Systeme nur unter sehr großem Aufwand oder gar nicht zugänglich ist.



**Abb. 3.1:** Selbstlernende Schleife aus Pulsformer, Rückkopplungssignal und evolutionärem Algorithmus

Eine Möglichkeit diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist der Einsatz adaptiver Rückkopplungsschleifen zur experimentellen Ermittlung der optimalen Kontrollpulse, wie er von H.

Rabitz vorgeschlagen wurde [28]. Dabei wird die Pulsformung eines Laserpulses in einer selbstlernenden Schleife optimiert, so dass ein gewünschter Endzustand des Systems erreicht wird [29]. Das Prinzip einer selbstlernenden Schleife aus einem Algorithmus, einem Pulsformer und einem experimentellen Rückkopplungssignal ist in Abbildung 3.1 veranschaulicht. Kohärente Kontrolle im Labor wird damit als Optimierungsproblem behandelt. Es müssen aus allen experimentell möglichen Parameterwerten (d.h. Pulsformen) gerade diejenigen gefunden werden, die den Zielzustand bestmöglich präparieren.

Der Erfolg dieses Konzepts hängt empfindlich von einer geeigneten Wahl des Rückkopplungssignals und der Zuverlässigkeit des Optimierungsalgorithmus ab. In diesem Zusammenhang werden häufig evolutionäre Algorithmen eingesetzt. Eine Minimierung der Zeit der Datenaufnahme in komplizierten Kontrollexperimenten ist dabei essentiell, da ein Experiment nicht auf unbegrenzte Dauer stabil läuft.

Ein evolutionärer Algorithmus stellt keineswegs eine *black box* dar, sondern enthält eine Reihe interner Steuerungsparameter. Die Einstellung der internen Parameter ist entscheidend für das Ergebnis einer Optimierung. Sind diese Parameter falsch gewählt, dann konvergiert der Algorithmus zu langsam oder gar nicht oder unter Umständen zu einem falschen Endwert.

Daher soll hier eine Untersuchung des Algorithmus unter dem Einfluss seiner Steuerungsparameter vorgestellt werden. Das Optimierungsproblem ist dabei bewusst einfach gehalten. Die Aufgabe besteht in der Rekompensation eines gechirpten Laserpulses durch Maximierung des SHG-Signals des Laserpulses [30, 31, 32]. Dieses Systems bietet den Vorteil, dass es sowohl experimentell als auch durch Simulationen untersucht werden kann. In der Simulation des Experiments ist eine absolute Bewertung des gefundenen Optimierungsergebnisses möglich. Weiterhin kann in der Simulation Rauschen der Laserleistung variiert und sein Einfluss auf die Konvergenz des Algorithmus untersucht werden.

Es wird nun das Prinzip eines evolutionären Algorithmus und dessen Einbindung ins Experiment erläutert. Seine Steuerungsparameter, die Durchführung der Untersuchungen und die Ergebnisse werden vorgestellt. Der Schwerpunkt soll dabei auf dem Algorithmus selbst liegen, die Beschreibung des experimentellen Aufbaus und des physikalischen Systems geschieht daher nur am Rande.

### 3.1 Optimierung

Die Optimierung einer Funktion  $f(x_1, \dots, x_n)$  bedeutet die Bestimmung der Werte  $x_1, \dots, x_n$ , für die die Funktion  $f$  ein globales Extremum annimmt. Die geeignete Strategie zum Auffinden dieser Werte hängt vom speziellen Optimierungsproblem ab. Ist die Funktion  $f$  analytisch gegeben, so kann man mit den Methoden der Differentialrechnung das Extremum bestimmen, sofern die entstehenden Gleichungen lösbar sind. Ist das nicht der Fall, werden heuristische Methoden verwendet: Ausgehend von einem beliebigen Punkt  $(x_1, \dots, x_n)$  im Suchraum wird ein neuer Punkt bestimmt, dessen Funktionswert dem Optimum näher

liegt. Die Vorgehensweisen zur Bestimmung dieses neuen Punktes lassen sich grundsätzlich in deterministische und indeterministische Verfahren einteilen. Beispiele für Optimierungsstrategien und ihre Einordnung in diese Unterteilung sind in Abb. 3.2 dargestellt. Ausführliche Beschreibungen der Methoden findet man in [20].

Optimierungsstrategien:

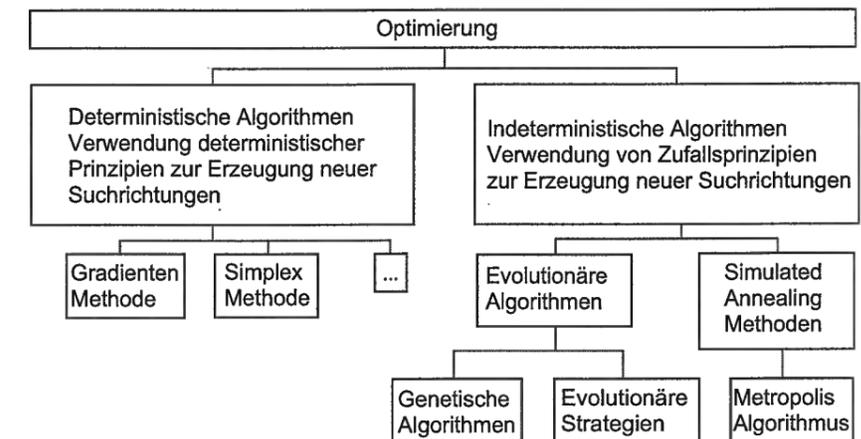


Abb. 3.2: Unterschiedliche Optimierungsstrategien, unterteilt in deterministische und indeterministische Verfahren

Ein deterministischer Algorithmus verfährt bei der Erzeugung einer neuen Suchrichtung nach gewissen festen Regeln. Wiederholt man die Optimierung, wird der gleiche Weg im Suchraum verfolgt und das gleiche Ergebnis gefunden. Mehrere Parameter, die unter Umständen gekoppelt sind, erschweren die Suche wesentlich. Aber speziell solange die Bewertungsfunktion  $f$  einfach ist und nur ein Extremum besitzt, bieten sich deterministische Verfahren, wie das Gradientenverfahren oder die Simplex-Methode an. Ist die Bewertungsfunktion jedoch nur punktwise bekannt, so wird die Berechnung der Richtungsableitungen zur Bestimmung einer Suchrichtung unter Umständen sehr zeitaufwändig und instabil. Die wichtigste Einschränkung für den Einsatz deterministischer Algorithmen ist, dass sie bei Bewertungsfunktionen mit mehreren lokalen Extrema in einer suboptimalen Lösung stecken bleiben können.

Bei einem indeterministischen Algorithmus spielen Zufallsprinzipien eine wichtige Rolle, daher verlaufen Optimierungen bei Wiederholung immer unterschiedlich. Beispiele von indeterministischen Algorithmen sind die Simulated Annealing - Methode, genetische Algorithmen und die evolutionäre Strategie, die hier angewendet wird. Ein evolutionärer Algorithmus selektiert zufällig gefundene gute Parametereinstellungen. Im folgenden Schritt des Algorithmus werden die guten Einstellungen zur weiteren Auswahl der Parameter verwendet. In diesem Schritt wird mit den getesteten Werten nach einem Prinzip verfahren, das sich Evolutionstheorien zum Vorbild nimmt. Dem verdanken diese Art der Algorithmen ihren Namen.

### 3.2 Konzept einer evolutionären Strategie

Zuerst wird ein Satz von Vektoren erzeugt, von denen jeder einem Suchpunkt im Parameterraum entspricht. In Anlehnung an die Begriffe aus der Evolution in der Natur nennt man die einzelnen Vektoren Individuen, den Satz von Vektoren eine Population. In unseren Anwendungen wird die Populationsgröße im Lauf der Optimierung immer konstant gehalten.

Für jeden dieser Vektoren wird ein Rückkopplungssignal bestimmt, experimentell oder rechnerisch, wodurch ihm ein Bewertungswert zugeordnet wird. Im biologischen Bild entspricht das der Festlegung der Tauglichkeit (oder auch „fitness“) des Individuums. Ein berechneter oder gemessener Wert kann noch durch eine Zwischenabbildung, die als Zielfunktion bezeichnet werden soll, umgewandelt werden, so dass das Optimierungsziel möglichst effektiv angesteuert wird.

Nach der Bewertung findet Selektion statt: Die Vektoren werden nach absteigender Tauglichkeit geordnet und nur die besten zur Erzeugung einer neuen Generation herangezogen. Das Verhältnis der Anzahl  $m$  der ausgewählten Vektoren zur Anzahl  $P$  der Vektoren der gesamten Population sollte  $m/P \approx 1/7$  sein [33].

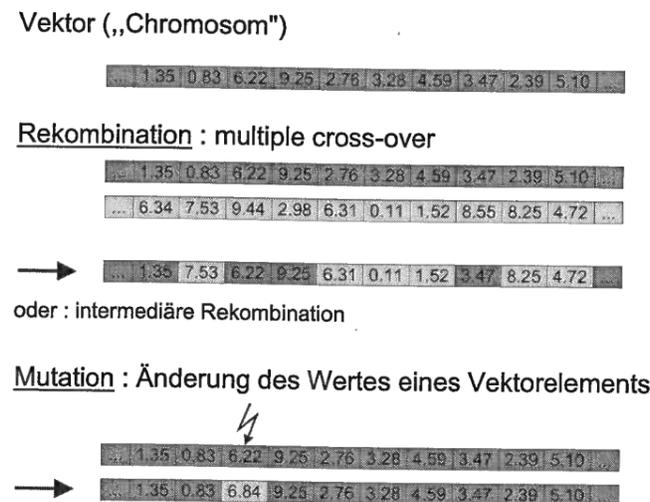


Abb. 3.3: Veranschaulichung der Rekombination und der Mutation von Vektoren

Die Erzeugung einer neuen vollständigen Population aus diesen besten Vektoren geschieht über drei mögliche Prozeduren, die als Klonen, Rekombination und Mutation bezeichnet werden. Die Umsetzung ist beispielhaft in Bild 3.3 dargestellt, und hier vollständig für die einzelnen Vektorelemente in mathematischer Notation beschrieben:

Ein Suchpunkt wird als  $N$ -dimensionaler Vektor mit den Elementen  $x_i \in \mathcal{R}, i = 1, \dots, N$  beschrieben. Eine Population ist dann ein Satz von  $P$  Vektoren  $x_j \in \mathcal{R}^N, j = 1 \dots P$ .  $\mathcal{M}$  sei die Menge der  $m$  besten Vektoren nach der Bewertung.

1. **Rekombination:** Man nimmt zwei Vektoren  $x_{j'}, x_{j''} \in \mathcal{M}$ . Die verschiedenen Rekombinationschemata lassen sich dann folgendermaßen beschreiben:

a) single point cross over

$$y_i = \begin{cases} (x_{j'})_i, & i \leq i' \\ (x_{j''})_i, & i > i' \end{cases} \quad (3.1)$$

für einen zufällig gewählten Index  $i', 1 \leq i' \leq N$ .

b) two point cross over

$$y_i = \begin{cases} (x_{j'})_i, & 1 \leq i \leq i' \\ (x_{j''})_i, & i' < i < i'' \\ (x_{j'})_i, & i'' < i \leq N \end{cases} \quad (3.2)$$

für zufällig gewählte Indizes  $i', i'', 1 \leq i' \leq i'' \leq N$ .

c) multiple cross over

$$y_i = \begin{cases} (x_{j'})_i, & r_i = 0 \\ (x_{j''})_i, & r_i = 1 \end{cases} \quad (3.3)$$

wobei  $r_i \in \{0, 1\}, i = 1, \dots, N$  eine Zufallssequenz bilden, in der jeweils 0 und 1 mit gleichen Wahrscheinlichkeiten vorkommen.

d) intermediäre Rekombination

$$y = \frac{x_j + x_{j''}}{2} \quad (3.4)$$

2. **Klonen:** Die besten Vektoren werden unverändert in die neue Generation übernommen.

3. **Mutation:**

Mutation bedeutet die zufällige Änderung des Wertes eines Vektorelements. Diese Änderung findet für die einzelnen Vektorelemente mit der Wahrscheinlichkeit  $P_{mut}$  statt. Anders formuliert: Konstruiert man eine Sequenz  $r$  der Länge  $N, r_i \in \{0, 1\}, i = 1, \dots, N$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $P(1) = P_{mut}, P(0) = 1 - P_{mut}$ , dann kann man die Berechnungsvorschrift für den neuen Vektor aus dem alten als

$$y_i = \begin{cases} x_i + \sigma \cdot m_i & r_i = 1 \\ x_i & r_i = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

angegeben. Wie weit der neue Wert vom alten entfernt liegt, wird demnach durch  $\sigma$  und  $m_i$  festgelegt.  $m_i$  ist eine Zufallszahl mit einer Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung um Null:

$$P(m_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{m_i^2}{2}\right). \quad (3.6)$$

$\sigma$  ist die sogenannte Schrittweite des Algorithmus. Sie bestimmt entscheidend über die Dynamik und den Erfolg der Suche nach dem Optimum. Eine große Schrittweite bedeutet eine weite Streuung der neuen Vektoren im Suchraum, durch die speziell das Steckenbleiben in suboptimalen Lösungen verhindert werden soll. Andererseits gehen durch eine zu weite Mutation gute Lösungen verloren. Die Konvergenz des Algorithmus wird dann verzögert oder verhindert. Um den Algorithmus an den jeweiligen Stand der Suche anzupassen, wird daher eine Schrittweitensteuerung eingeführt.

#### Schrittweitenregelung

Als Kriterium für ein eher expandierendes oder kontrahierendes Suchverhalten wird nach dem Vorschlag in [20] die Anzahl der erfolgreichen Mutationen ins Verhältnis zur Anzahl aller Mutationen gesetzt:

$$\eta = \frac{n_{\text{erfolgreich}}}{n_{\text{gesamt}}} \leq 1. \quad (3.7)$$

Die Mutation eines Vektors wird erfolgreich genannt, wenn sein Tauglichkeitswert besser als der des Ausgangsvektors ist. Sind wenige Mutationen erfolgreich, so befindet sich die Population in einem guten Gebiet des Suchraums, und die Schrittweite wird herabgesetzt. Sind viele Mutationen erfolgreich, dann befindet sich die Population in einem vergleichsweise schlechten Gebiet und das Suchgebiet muss expandiert werden, die Schrittweite  $\sigma_t$  in Generation  $t$  muss also vergrößert werden gegenüber der Schrittweite in der vorhergehenden Generation  $t-1$ :

$$\sigma_t = \begin{cases} \sigma_{t-1}q & \eta \leq \eta_{\text{krit}} \\ \sigma_{t-1}/q & \eta > \eta_{\text{krit}} \end{cases} \quad (3.8)$$

Dabei wurde der Schrittweitenfaktor  $q$  eingeführt.  $q$  ist eine Konstante mit  $0 < q < 1$ .  $\eta_{\text{krit}}$  ist der entscheidende Parameter der Schrittweitenregelung, genannt Schwellwert der Schrittweitenregelung.

Je näher  $\eta_{\text{krit}}$  an die Zahl 1 herankommt, desto konservativer verhält sich der Algorithmus, denn er tendiert dann dazu, stets die Schrittweite zu reduzieren. In diesem Fall erhält man schnelle Konvergenz, allerdings unter Umständen mit einem Ergebnis, das eine suboptimale Lösung darstellt. Wählt man  $\eta_{\text{krit}}$  zu klein, dann konvergiert die Suche des Algorithmus nicht, oder erst so langsam, dass innerhalb einer realistischen Zeitvorgabe kein gutes Ergebnis erreicht wird. Es gibt also einen idealen Wert für  $\eta_{\text{krit}}$ , der zu einem möglichst schnellen und gleichzeitig zuverlässigen Konvergenzverhalten des Algorithmus führt.

Die durch die beschriebenen Operationen gewonnenen neuen Vektoren bilden schließlich eine neue vollständige Population. Die Entwicklung der gemittelten Tauglichkeit der Vektoren von Generation zu Generation liefert eine Konvergenzkurve, die es zulässt, das Funktionieren des Algorithmus sowohl in Geschwindigkeit als auch im Endergebnis zu beurteilen.

Anhand der eingeführten Begriffe lässt sich eine Unterteilung der evolutionären Algorithmen in zwei Klassen vornehmen, den genetischen Algorithmen [34] und der evolutionären Strategie. Bei genetischen Algorithmen werden die Vektoren der Parameterwerte über eine Zwischenabbildung zu bit-Strängen verändert. Die Erzeugung neuer Vektoren geschieht dann überwiegend durch Rekombination dieser bit-Stränge. Dagegen beruhen evolutionäre Strategien, die hier untersucht werden, hauptsächlich auf Mutation.

### 3.3 Einfluß der Steuerungsparameter des Algorithmus

Als System zur Untersuchung des Verhaltens des Algorithmus wurde die Rekompensation eines absichtlich gechirpten Laserpulses gewählt. Die Vorteile dieses Systems liegen in der einfachen experimentellen Umsetzung, seiner Stabilität, da als einzige Rauschquelle die Schwankung der Laserleistung vorkommt und in dem physikalisch gut verstandenen Prozess, der einfach zu simulieren ist und Vergleiche zwischen Theorie und Experiment erlaubt. Die Optimierungsgeschwindigkeit und die erreichten Endergebnisse der Optimierungen werden bei verschiedenen Einstellungen der internen Parameter des Algorithmus ausgewertet. In den Simulationen werden zudem Leistungsschwankungen des Laserpulses (Rauschen) variiert und die Auswirkung auf die Qualität des Endergebnisses der Optimierungen ermittelt. Vorweg wird die Durchführung der Optimierungen im Experiment und in der Simulation dargelegt. Dann folgt die Präsentation der Ergebnisse dieser Untersuchung mit den entsprechenden Schlussfolgerungen für den Einsatz des evolutionären Algorithmus zur kohärenten Kontrolle im Labor.

#### 3.3.1 Durchführung der Optimierungen

Bei konstanter Energie des anregenden Laserpulses ist die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH-Erzeugung, SHG (*second harmonic generation*)) um so effektiver, je kürzer und damit intensiver der Puls ist. Daher wird ein gechirpter Puls wieder rekomprimiert, indem sein SHG-Signal durch Pulsformung maximiert wird. Mit dem identischen Computerprogramm des evolutionären Algorithmus werden experimentelle und simulierte Optimierungen zur Impuls - Rekompensation getestet.

##### 3.3.1.1 Experiment

Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 3.4 skizziert. Ein Ti:Sa Lasersystem (820 nm, 1 mJ, 120 fs FWHM Pulsdauer) pumpt einen optischen parametrischen Verstärker (OPA), der Laserpulse bei 600 nm mit einer Pulsdauer von etwa 100 fs und einer Energie von 5  $\mu$ J pro Puls erzeugt. Eine ausführlichere Beschreibung des Lasersystems folgt in Kapitel 4.

Diese Pulse werden in einem Prismenkompressor absichtlich gechirpt, so dass sich ungefähr eine Verdopplung der Pulsdauer einstellt.

Der Pulsformer ist aus zwei  $1/d=1800/\text{mm}$  Gittern und zwei Zylinderlinsen ( $f = 150 \text{ mm}$ ) in der 4f-Konfiguration aufgebaut, wie sie in Kapitel 2 eingeführt wurde. Die hier eingesetz-

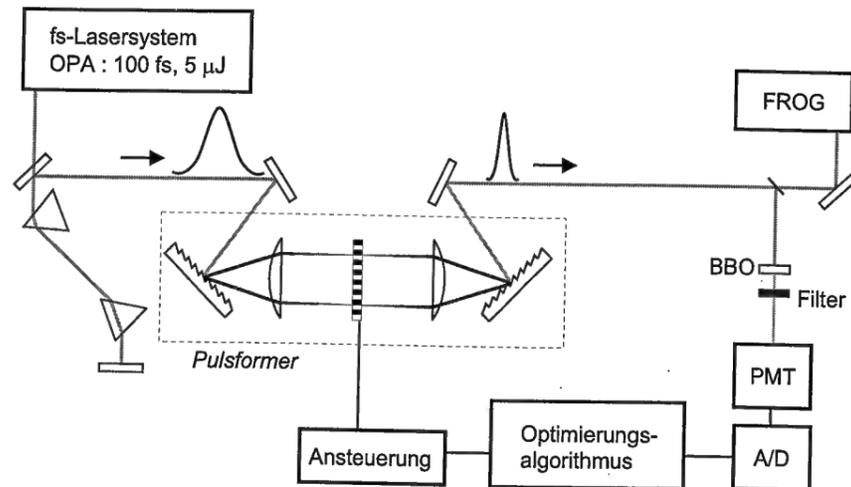


Abb. 3.4: Experimenteller Aufbau zur Impulsrekompresseion durch Optimierung; Details im Text.

te Maske (Typ CRI-SLM 256) besteht aus zwei hintereinander angebrachten Schichten mit je 128 Flüssigkristallzellen, die von Polarisatoren eingeschlossen sind. Mit dieser Anordnung kann prinzipiell neben der spektralen Phase auch die spektrale Intensität des Pulses verändert werden. In den hier durchgeführten Optimierungen wird der Laserpuls nur in seiner spektralen Phase und nicht in der Amplitude geformt. Der Unterschied zwischen der hier verwendeten und der in Abschnitt 2.3 behandelten Maske besteht im Wesentlichen in der geringeren Anzahl der Pixel (128) gegenüber der dort beschriebenen Maske (640 Pixel) und den erwähnten Polarisatoren. In einem 100  $\mu\text{m}$  dicken BBO-Kristall wird die zweite Harmonische der Pulse erzeugt. Dieses Signal wird durch ein Filter (UG11) von der Fundamentalen getrennt und mit einem Photomultiplier aufgenommen. Das Photomultiplier-Signal wird in einem Boxcar-System integriert, digitalisiert und an einen PC weitergegeben. Am PC dient dieses Signal als Rückkopplung für den Algorithmus, der die Spannungen an den Pixeln der Maske so steuern soll, dass das SHG-Signal maximal wird. Im Labor ist die Zeit, die eine Optimierung dauern darf, begrenzt: Vergleichs- und Referenzmessungen müssen durchgeführt werden, solange der Aufbau stabil ist. Daher wird als Abbruchkriterium das Durchlaufen von 50 Generationen festgelegt, was einer Optimierungsdauer von etwa 7 Minuten entspricht.

Nach einer erfolgreichen Optimierung erhöht sich das Rückkopplungssignal typischerweise um einen Faktor 2,5, die Pulsdauer reduziert sich um die Hälfte verglichen mit der Pulsdauer bei passiver Maske (Maske ohne angelegte Spannungen).

### 3.3.1.2 Simulationen

Zur Simulation des Experiments muss zu einem theoretisch gegebenen Laserpuls ein SH-Signal berechnet werden. Der Eingangspuls wird als Gauß-förmig angenommen mit dem

zeitlichen Verlauf

$$\tilde{E}(t) = E_0 e^{-(1+ia)(t/\tau_G)^2} \quad (3.9)$$

und in Fourier-limitierter Form ( $a = 0$ ) diskretisiert:

$$E(t_i) = E_0 e^{-\left(\frac{N-n_i}{\tau_G}\right)^2}, \quad (3.10)$$

mit  $i = 1, \dots, N$ ;  $N = 128$ . Die Größe  $\tau_G$  wird so gewählt, dass nach diskreter Fouriertransformation die spektrale Halbwertsbreite 40 Pixel auf den 128 Elementen abdeckt, so wie das Laserspektrum im Experiment die Maske ausleuchtet.

Der Phase  $\Phi(\Omega) = 0$  des Fourier-transformierten bandbreitebegrenzten Pulses wird dann eine quadratische Phasenfunktion  $\Phi_{in}(\Omega_i) = c \cdot \left(\frac{N}{2} - n_i\right)^2$  zuaddiert, wobei der Wert von  $c$  durch die Bedingung festgelegt wird, dass bei Rücktransformation des Pulses eine Verdopplung der zeitlichen Halbwertsbreite entsteht. Diesem Eingangspuls

$$\tilde{E}(\Omega_i)_{in} = |\tilde{E}(\Omega_i)_{in}| e^{i\Phi_{in}(\Omega_i)} \quad (3.11)$$

werden im Algorithmus spektrale Phasenfunktionen  $\Phi_{Maske}(\Omega_i)$  aufaddiert, so dass als „geformter“ Puls

$$\tilde{E}(\Omega_i)_{out} = |\tilde{E}(\Omega_i)_{out}| e^{i[\Phi_{in}(\Omega_i) + \Phi_{Maske}(\Omega_i)]} \quad (3.12)$$

entsteht. Mittels diskreter inverser Fourier-Transformation wird der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes  $\tilde{E}(t_i)_{out} = A_{out}(t_i) \exp[i\varphi_{out}(t_i)]$  berechnet. Unter Vernachlässigung von Sättigungseffekten und der Annahme einer instantanen Materialantwort ist das SH-Signal proportional zum Quadrat der Intensität der Fundamentalen. Um den Integrationsprozess im Photomultiplier zu berücksichtigen, wird insgesamt als Bewertungsfunktion

$$f = \sum_{i=1}^{128} (A_{out}(t_i))^4 \quad (3.13)$$

verwendet.

Dieser Wert wird mit dem identischen Algorithmus wie im Experiment maximiert. Ein beispielhaftes Ergebnis der Optimierungen in der Simulation und im Experiment ist in Abb. 3.5 a) und b) gezeigt. In Abb. 3.5 a) zur Simulation ist zusätzlich die Differenz aus der ursprünglich aufgeprägten Phasenfunktion und der durch Optimierung gefundenen Kompensationsphasenfunktion gezeigt. Man erkennt den linearen Phasenverlauf im „Ausleuchtungsbereich“ der Pixel, was bedeutet, dass der optimierte Puls zeitlich versetzt, aber ungechirpt ist.

### 3.3.2 Untersuchungen

Eine evolutionäre Strategie ist in der graphischen Programmiersprache LabView für die Anwendungen im Labor programmiert worden. Der verwendete Algorithmus beinhaltet 48 Individuen pro Generation. Aus den acht besten Individuen einer Generation wird die nächste erzeugt. Klonen wird dabei nicht angewendet, da sich herausstellte, dass es sich

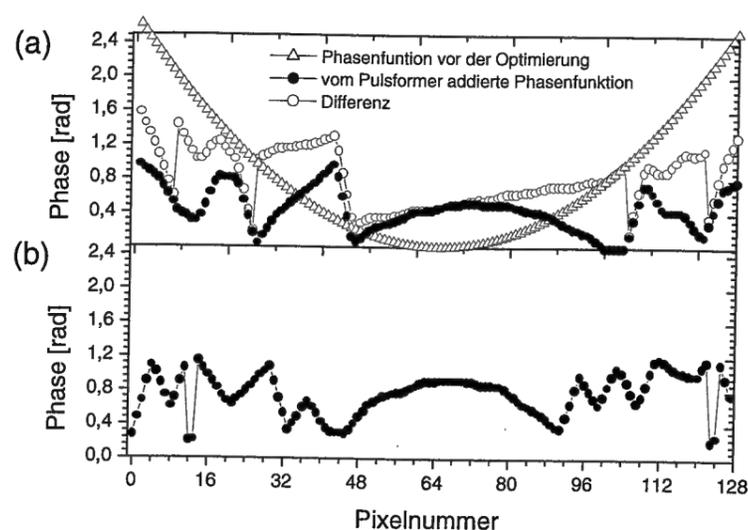


Abb. 3.5: Vergleich der in der Simulation (a) und im Experiment (b) durch den Algorithmus gefundenen Phasenfunktion; bei der Simulation sind außerdem die dem Puls aufaddierte Phase vor der Optimierung und die Differenz aus dieser und der Kompensationsphasenfunktion gezeigt

eher nachteilig auf das Ergebnis auswirkt. Mit Klonen neigt der Algorithmus dazu, zu suboptimalen Lösungen zu konvergieren. Bei Anwendungen mit sehr einfachen Bewertungsfunktionen, die von wenigen Parametern abhängen, beschleunigt das Klonen allerdings die Konvergenz des Algorithmus.

Die zu optimierenden Parameter sind nicht direkt die Spannungen an den Pixeln. Es wird eine Zwischenabbildung eingeführt, das heißt, eine Phasenfunktion wird optimiert, die dann in Pixelspannungen umgerechnet wird. Die Anzahl der Parameter kann so variiert werden, indem die aufzuprägende Phasenfunktion durch eine Funktion mit einer bestimmten Anzahl äquidistanter Stützstellen approximiert wird, zwischen denen linear (oder auch mit anderen Funktionen) interpoliert wird. Die Anzahl dieser Stützstellen ist veränderlich und wird hier als Anzahl der Suchparameter bezeichnet.

Folgende Steuerungsparameter des Algorithmus werden variiert:

- die Mutationsrate,
- die Anzahl der durch Mutation und Rekombination erzeugten Vektoren,
- die Steuerungsparameter der Schrittweitenregelung  
 $\eta_{krit}$  und  $q$ ,
- die Anzahl der Suchparameter (Stützstellen der Phasenfunktion).

Immer zwei Steuerungsparameter werden gegeneinander durchgeföhren, während die übrigen auf bestimmte, immer gleiche Werte festgelegt sind. Diese Werte sind  $P_{mut}=0,1$ , Anzahl der Suchparameter = 64, Anzahl der möglichen Phasenwerte = 64,  $q = 0,9$ ,  $\eta_{krit} = 0,6$ . In den Simulationen wird zusätzlich 1% Rauschen auf der Bewertungsfunktion angenommen (genauer s. unten). Während der Optimierungen werden für jede Generation, also für die Population bei jeder durchlaufenen Schleife des Algorithmus, der beste, der schlechteste und der gemittelte SH-Wert gespeichert. Bei der Normierung der Konvergenzdaten dient der SH-Wert des Fourier-limitierten Pulses als Referenz. Die so gewonnenen Daten lassen sich in den betrachteten Parameterbereichen gut durch eine Exponentialfunktion fitten (siehe dazu Abbildung 3.6):

$$f(n) = a + b \cdot \exp(-c \cdot n). \quad (3.14)$$

Dabei ist  $n$  die Generation, also die Anzahl der durchlaufenen Schleifen,  $a$ ,  $b$ , und  $c$

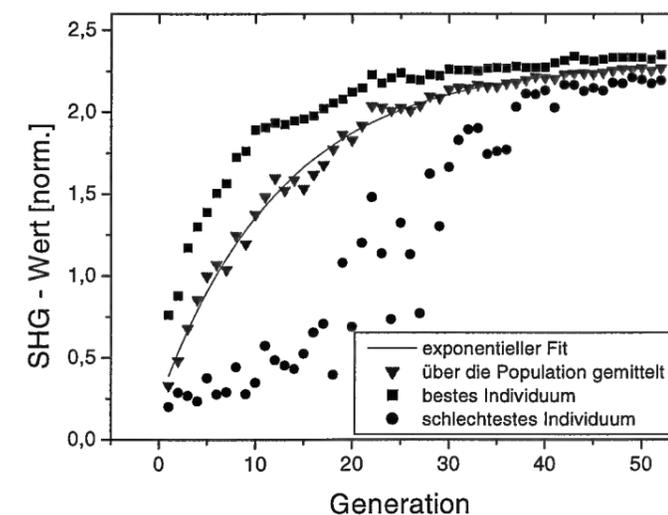


Abb. 3.6: Verbesserung des SH-Wertes im Lauf der Optimierung mit exponentieller Fitfunktion

sind Fitparameter. Der Anstieg  $c$  ist ein Maß für die Konvergenzgeschwindigkeit. Als Endwert der Optimierung wird der Mittelwert des SH-Wertes der letzten fünf Generationen berechnet. In den Simulationen findet zusätzlich Mittelung der Endwerte und der Konvergenzgeschwindigkeiten über 50 Optimierungen statt. Die Datenaufnahme geschieht ausserdem mit wesentlich kleineren Schritten beim Durchstimmen der Steuerungsparameter. Der Übersichtlichkeit halber sind hier aber nur die Daten dargestellt, die sowohl in der Simulation als auch im Experiment aufgenommen wurden.

### 3.3.2.1 Erzeugungsmechanismen neuer Vektoren

Eine Population des Algorithmus besteht aus 48 Individuen. Aus den acht besten Vektoren einer Generation wird die nächste vollständige Population erzeugt. Folglich entstehen aus

jedem alten Vektor sechs neue. Lässt man das Klonen außer Acht (mit dem schon oben ausgeführten Grund), dann können diese neuen Vektoren entweder durch Rekombination oder durch Mutation gebildet werden. Bei den nun vorgestellten Optimierungen wurden die Anteile der durch Mutation und durch Rekombination entstehenden neuen Vektoren verändert.

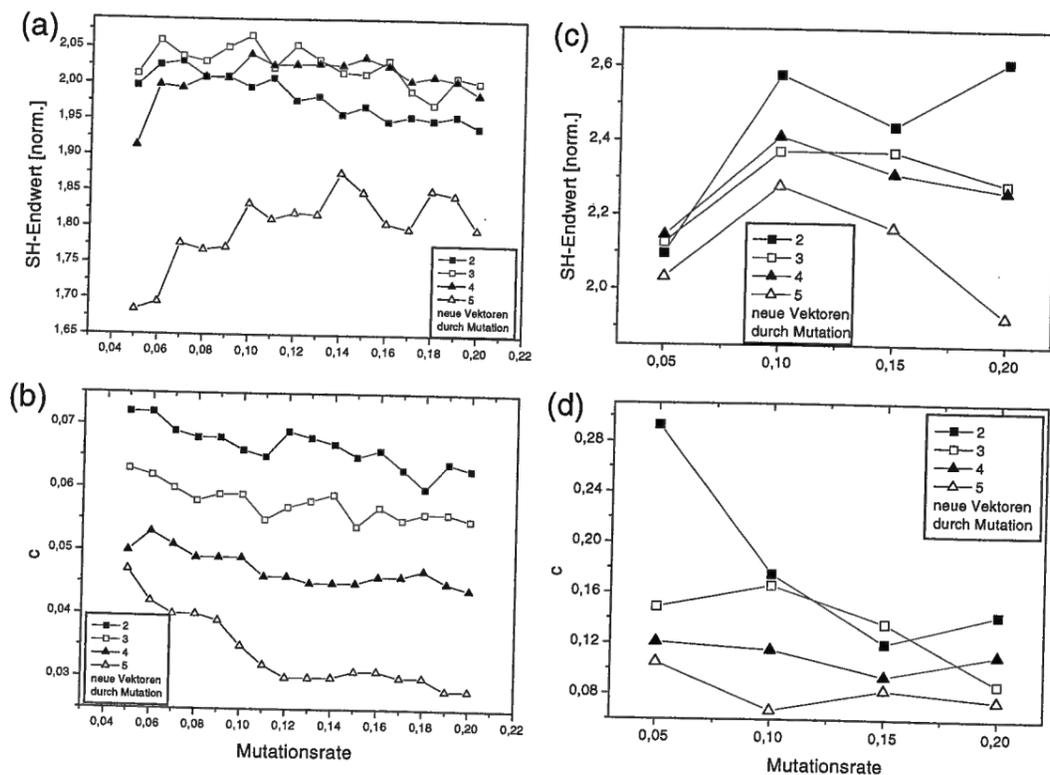


Abb. 3.7: Einfluss der Variation der Erzeugungsmechanismen neuer Vektoren (a) und (b) in der Simulation, (c) und (d) im Experiment; c bezeichnet die Konvergenzgeschwindigkeit.

Abb. 3.7 zeigt Konvergenzgeschwindigkeiten und Endwerte für Optimierungen, bei denen zwei, drei, vier und fünf der sechs Vektoren durch Mutation entstanden. Man erkennt, dass die Konvergenzgeschwindigkeit zunimmt, wenn mehr Vektoren durch Rekombination gebildet werden. Zusätzlich zu diesem Effekt bemerkt man bei den Simulationen, dass der beste Endwert nicht mit dieser schnellsten Konvergenz zusammenfällt, er wird gefunden bei drei bis vier Mutationsvektoren. Bei schnellerer Konvergenz wird eine suboptimale Lösung gefunden, was zu unterbinden ist. Deshalb wurden in allen weiteren Optimierungen vier Vektoren durch Mutation erzeugt. Die passende Mutationsrate für einen guten Endwert ist, wie Simulation und Experiment gleichermaßen zeigen,  $P_{mut} = 0,1$ .

### 3.3.2.2 Schrittweitenregelung

Die Steuerungsparameter der adaptiven Schrittweitenregelung sind der Schwellwert  $\eta_{krit}$ , der bestimmt, wann die Suche sich auf einen größeren Bereich im Suchraum ausdehnen oder im Gegenteil die Streubreite bei der Mutation abnehmen soll, sowie der Schrittweitenfaktor  $q$ , der festlegt, um welchen Faktor sich die Streubreite ändern soll.

Es werden die Werte  $\eta_{krit} = 0,3; 0,4; \dots; 0,9$  und  $q = 0,8; 0,85; \dots; 0,95$  verwendet. Diese Werte werden gegeneinander durchgeföhrt. Dabei ist zu erwarten, dass die so erzeugte Dynamik des Algorithmus unterschiedlich gute Ergebnisse im Endwert der Optimierung bewirkt, je nach Größe des Suchraumes. Deshalb wurden diese Messungen jeweils viermal für verschieden große Suchräume vorgenommen, mit 16, 32, 64 und 128 Stützstellen in der Phasenfunktion.

Die Resultate für die Änderung von  $q$  sind in Abbildung 3.8 und 3.9 dargestellt. Man kann zunächst feststellen, dass  $q$  ein unkritischer Parameter ist, solange  $\eta_{krit}$  kleiner als 0,5 bleibt. Nähert sich  $\eta_{krit}$  gegen eins, dann wird die Schrittweite fast ständig verkleinert und es wird besonders bei vielen Suchparametern notwendig,  $q$  so zu wählen, dass die Kontraktion im Suchraum nicht zu schnell passiert, damit ein guter Endwert erzielt wird.

Der  $\eta_{krit}$ -Wert, für den der beste Endwert erreicht wird, ist offenbar abhängig von der Anzahl der Suchparameter. Er verschiebt sich von 0,5 bei 128 Parametern bis 0,8 bei 16 Parametern (siehe Tabelle 3.3.2.2). Das ist ein sinnvolles Ergebnis, denn ein niedriger Schwellwert bedeutet eine große Schrittweite; ein großer Suchraum erfordert also eine weiter gestreute Suche. Es ist auch insofern ein zufriedenstellendes Ergebnis, als man mit der Schrittweitenregelung offensichtlich ein Mittel an der Hand hat, auf die Komplexität eines Systems zu reagieren. Man beobachtet, dass das Erreichen des besten Endwerts einhergeht mit einer langsamen Konvergenzgeschwindigkeit. Um Konvergenz im globalen Optimum sicher zu erreichen, sollte man also eine Schrittweite wählen, die bei gegebener Anzahl der Suchparameter langsame Konvergenz erzeugt. Unter den schon erwähnten praktischen Einschränkungen der Zeit, die eine Optimierung im Labor dauern darf, läuft diese Bedingung auf eine weitestmögliche Eingrenzung des Suchraums hinaus.

Anzahl der Suchparameter	$\eta_{krit}$
16	0,8
32	0,7
64	0,6
128	0,55

Tabelle 3.1: Werte zur Anpassung des Schwellwerts der Schrittweitenregelung  $\eta_{krit}$  an die Größe des Suchraums

## 3.3.2.3 Größe des Parameterraums

Aus der Variation der Größe des Suchparameterraums werden folgende Zusammenhänge gefolgert.

Die Optimierungen verlangsamten sich, wenn der Suchraum größer wird. Der schlechteste Endwert wird bei der Suche mit 128 Parametern erzielt, was sich dadurch erklärt, dass bei dieser Einstellung der Algorithmus aufgrund der niedrigen Konvergenzgeschwindigkeit innerhalb der vorgegebenen 50 Generationen nicht bei seinem stabilen Endwert ankommt. Abbildung 3.10 demonstriert diese Aussagen. Gezeigt ist a) der maximale erreichte Endwert (also bei optimalem  $\eta_{krit}$ ) und b) die zugehörige Konvergenzgeschwindigkeit für die getesteten Suchraumgrößen. Der Schrittweitenfaktor  $q$  wurde dabei konstant bei  $q = 0,9$  festgehalten.

Besonders bei Optimierungen, die eine langwierige Datenaufnahme beinhalten, ist die Anzahl der Iterationen, die pro Optimierung durchlaufen werden können, durch zeitliche Einschränkungen begrenzt. Dann ist eine schnelle Konvergenz essentiell für die Arbeit mit dem Algorithmus. Eine weitestmögliche Einschränkung des Suchraums wird zu einer entscheidenden Voraussetzung für ein erfolgreiches Arbeiten mit der evolutionären Strategie.

## 3.3.2.4 Rauschen

Der Einfluss von Rauschen auf die Zuverlässigkeit der Optimierungen wurde nur in den Simulationen untersucht, da sich Rauschen im Experiment nicht kontrollierbar einstellen lässt. Das Rauschen wurde eingeführt, indem die Intensität mit zufälligen normierten Gaußverteilten Werten multipliziert wurde. Die Variation der Breite der Gaußverteilung ist in Prozent, bezogen auf die Intensität des unverrauschten Laserpulses, angegeben. Für jeden Puls, der vom Algorithmus als Lösung gefunden wurde, erfolgte eine Berechnung der Halbwertsbreite (FWHM), die mit der des Fourier-limitierten Pulses verglichen wurde. Die Durchführung der Simulationen erfolgte für 16, 32, 64 und 128 Parameter, der Schwellwert der Schrittweitenregelung wurde den im letzten Abschnitt dargestellten Untersuchungen entsprechend angepasst ( $\eta_{krit} = 0,8, 0,7, 0,6$  und  $0,5$ ). Abbildung 3.11 zeigt die Konvergenzkurven. Wenn man 10% Abweichung vom bestmöglichen FWHM-Wert als Grenze für ein akzeptables Optimierungsergebnis festlegt, dann ist Rauschen tolerierbar bis zu 14%, 9% und 3% für 16, 32 und 64 Suchparameter. Für 128 Parameter wird das Optimierungsziel nach 50 Generationen durchweg nicht erreicht.

Es bestätigt sich also hier, was im letzten Abschnitt gefunden wurde: die Reduzierung der Suchparameter ist entscheidend für eine zuverlässige Konvergenz in einer realistischen Zeit.

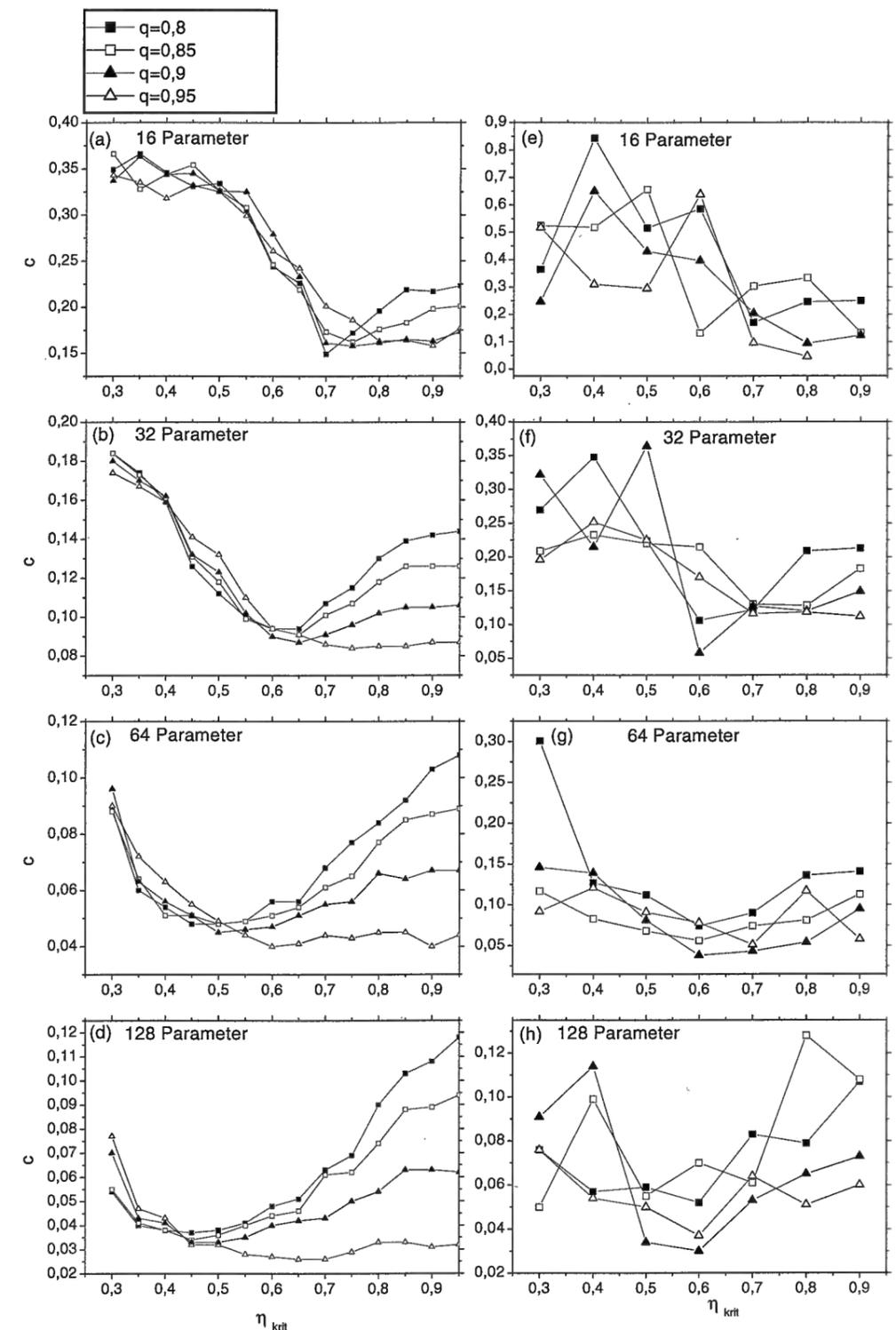


Abb. 3.8: Einfluss der Schrittweiten-Parameter auf die Konvergenzgeschwindigkeit  $c$ , (a), (b), (c) und (d) in der Simulation, (e), (f), (g) und (h) im Experiment

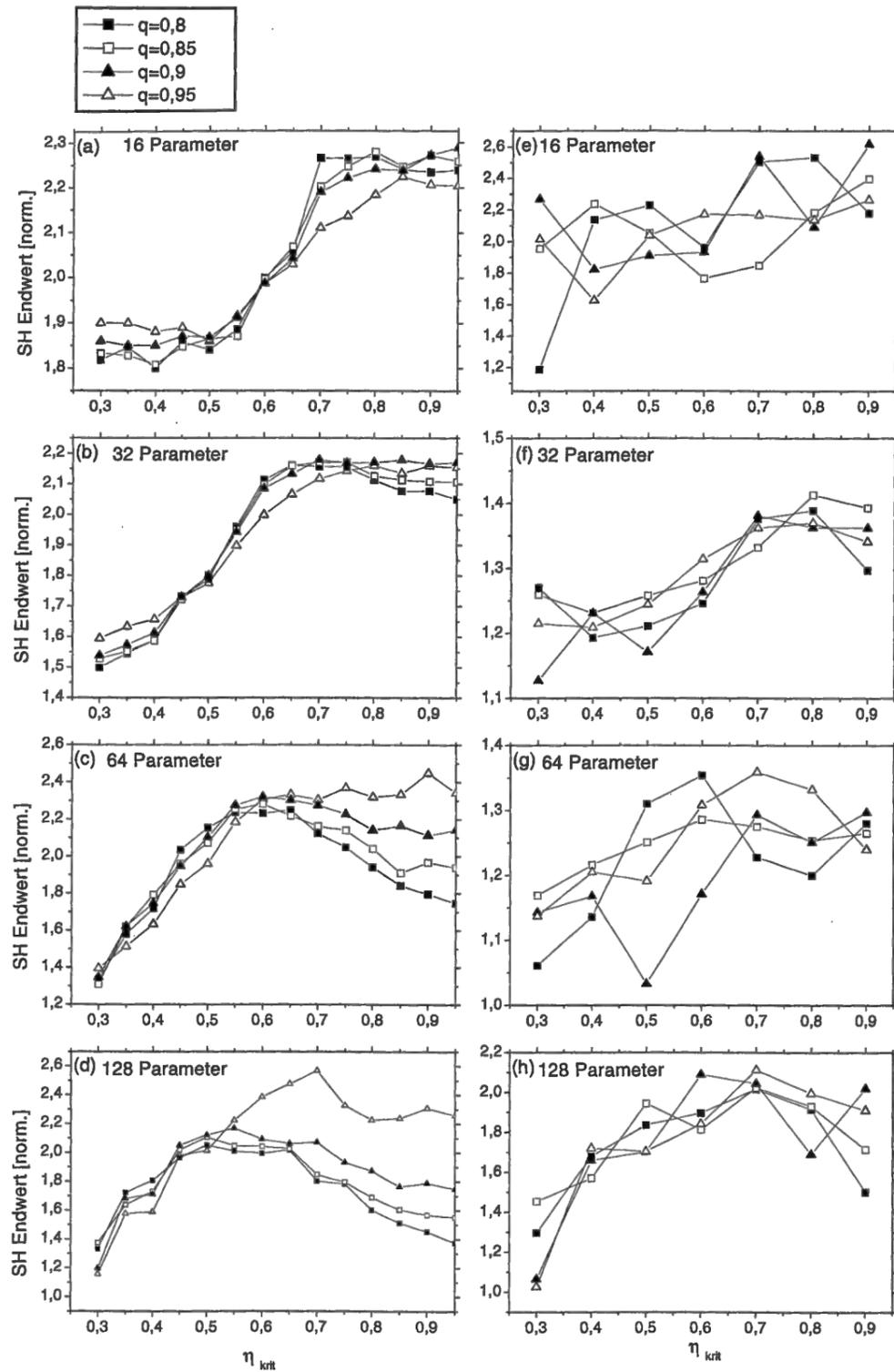


Abb. 3.9: Einfluss der Schrittweiten-Parameter auf den Endwert, (a), (b), (c) und (d) in der Simulation, (e), (f), (g) und (h) im Experiment

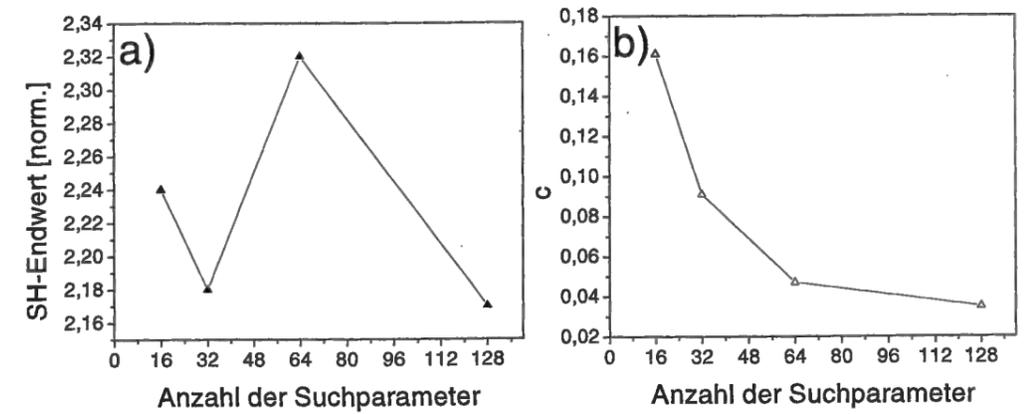


Abb. 3.10: Einfluss der Anzahl der Suchparameter a) auf den Endwert und b) die Geschwindigkeit der Optimierungen

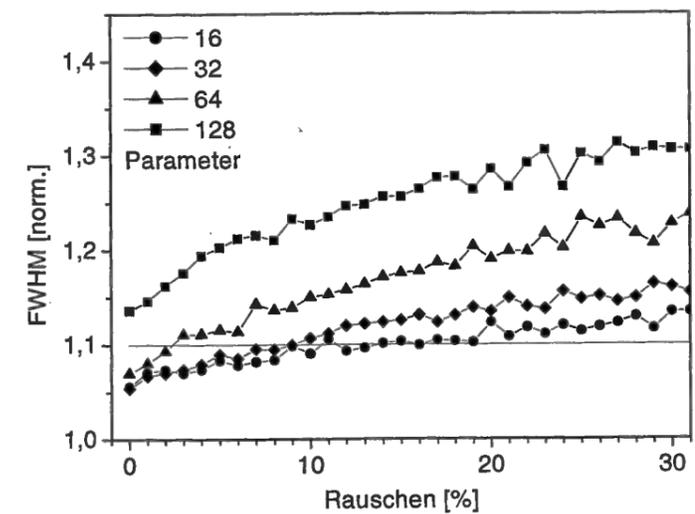


Abb. 3.11: Einfluss von Leistungsrauschen des Lasers auf das Ergebnis der Optimierung

## Kapitel 4

# Optimierung von transienter stimulierter Ramanstreuung

Das im vorhergehenden Kapitel vorgestellte Experiment maximiert die Erzeugung der zweiten Harmonischen eines Laserstrahls. Es handelt sich um die Optimierung eines nichtlinearen  $\chi^{(2)}$ -Effektes. Der eigentliche Vorteil der Optimierung in einer selbstlernenden Schleife zeigt sich bei zunehmender Komplexität eines Systems. Die nichtlineare Wechselwirkung eines intensiven Laserfeldes mit Molekülen eines Raman-aktiven Gases ist ein solches komplexes System, es treten verschiedene konkurrierende Prozesse auf. Dabei handelt es sich nun um  $\chi^{(3)}$ -Prozesse. Die Lösungen der Optimierungsaufgabe sind nicht mehr bekannt und mittels adaptiver Pulsformung können Ergebnisse erzielt werden, die rechnerisch nicht mehr vorhergesagt werden können.

Bei der Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit einem Raman-aktiven, dispersiven Gas entsteht durch nichtlineare Prozesse, vorwiegend Vierwellenmischprozesse, Strahlung neuer Frequenzen. Die spektralen Anteile können grob in Weißlicht (erzeugt durch Vierwellenmischen und Selbstphasenmodulation), anti-Stokes-Strahlung und Stokes-Strahlung, die durch stimulierte Ramanstreuung (SRS) entsteht, eingeteilt werden. Diese Prozesse wechselwirken und konkurrieren miteinander. Es wird gezeigt, dass das Gesamtsystem empfindlich von der Phasenfunktion des Eingangspulses abhängt.

Der Aufbau einer selbstlernenden Schleife mit Pulsformer und evolutionärem Algorithmus wird angewendet, um zu testen, wie weit sich spektrale Anteile auslöschen oder verstärken lassen. Insbesondere wird der Kanal der Stokes-Erzeugung maximiert, was eine Weiterentwicklung des Aufbaus als Raman-Shifter erlaubt und durch die gleichzeitige effiziente Anregung einer Molekülschwingung interessante Folgeexperimente in Richtung modenselektiver Anregung in Aussicht stellt.

Zunächst ist zu klären, inwieweit aus theoretischer Sicht ein Einfluss der Phasenmodulation des Anregungspulses auf die transiente SRS zu erwarten ist. Dazu folgt eine Beschreibung des physikalischen Systems, das mit den Methoden der kohärenten Kontrolle untersucht werden soll. Es wird eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen der SRS gegeben, die sich an Darstellungen gängiger Lehrbücher (zum Beispiel [19], [35]) und weiterführenden

Artikeln [36], [37] orientiert. Von besonderem Interesse sind hier die Eigenschaften der SRS im transienten Regime. In ihrer Darstellung wird Bezug genommen auf grundlegende Berechnungen in [1] und [2], die die transiente SRS unter dem Einfluss von Dispersion und Phasenmodulation des Anregungspulses beschreiben und auch auf eine umfassende vertiefende Darstellung in [3]. Weiterhin werden die Konkurrenzprozesse zur transienten SRS im fs-Regime erläutert. Im Anschluss an die theoretische Betrachtung werden die Durchführung des Experiments und die Ergebnisse der Messungen vorgestellt.

### 4.1 Transiente stimulierte Ramanstreuung (Theorie)

Ramanstreuung entsteht durch die Wechselwirkung von Licht mit einer molekularen Vibrationsanregung. Diese Vibrationsanregung geht mit der Induzierung eines zeitlich veränderlichen Dipolmoments einher. Im Photonenbild wird der Prozess der Ramanstreuung folgendermaßen beschrieben: Ein Laserphoton  $\omega_L$  wird in ein Stokes-Photon  $\omega_S$  konvertiert, wobei das streuende Molekül in einen energetisch höheren Vibrationszustand übergeht. Bei intensiver Lasereinstrahlung kommt es zur stimulierten Verstärkung der erzeugten Stokes-Mode, wobei es sich um einen Vierwellenmischprozess handelt. Ist das Molekül anfangs im angeregten Zustand  $\nu = 1$ , dann hat das gestreute Photon die Energie  $\omega_{AS} = \omega_L + \omega_\nu$ . Das ist der Vorgang der anti-Stokes-Streuung. Damit es zur Erzeugung einer anti-Stokes Linie kommt, muss der höhere Vibrationszustand besetzt sein, deshalb ist bei der spontanen Ramanstreuung das Maximum der anti-Stokes-Linie wesentlich kleiner als das der Stokes-Linie, entsprechend der um den Boltzmannfaktor  $\exp(-\hbar\omega_\nu/k_T)$  geringeren Besetzung des höheren Zustands.

Neben der Ramanstreuung gibt es noch weitere Streumechanismen, deren allgemeine Beschreibung und Eigenschaften man in den gängigen Lehrbüchern zur nichtlinearen Optik findet (zum Beispiel in [19]). Es tritt Rayleigh-Streuung auf, verursacht durch Streuung des Lichts an nicht fortschreitenden Dichtefluktuationen des Mediums, es kommt zu Rayleighwing-Streuung, die durch Streuung an Orientierungsfluktuationen anisotroper Moleküle entsteht, und man beobachtet Brillouin-Streuung, unter der man die Streuung des einfallenden Lichts an fortlaufenden Dichtewellen, die man im Festkörper als akustische Phononen bezeichnet, versteht. Einer der Parameter zur Beschreibung der Prozesse ist die Relaxationszeit des Materialzustands, der mit dem jeweiligen Streuprozess in Zusammenhang steht. Im Fall der stimulierten Ramanstreuung ist das die Dephasierungszeit der kohärent angeregten Molekülschwingung, die als  $T_2$ -Zeit bezeichnet wird, in Abgrenzung zur  $T_1$ -Zeit, die die Besetzungsrelaxation des Vibrationszustands beschreibt. Ist der Anregungspuls kürzer als die  $T_2$ -Zeit der Anregung, spricht man von transienter Streuung. Bei der mathematischen Beschreibung der stimulierten Ramanstreuung tritt die  $T_2$ -Zeit auch in Form der Dämpfungskonstanten  $\gamma = 1/T_2$  auf.

Theoretisch kann man die Unterscheidung zwischen stimulierter und spontaner Streuung einsehen, indem man die Besetzungszahlen der beteiligten Moden der Felder betrachtet.

Die Anzahl der in die Stokes-Mode gestreuten Photonen  $N_S$  pro Längeneinheit  $z$  soll

$$\frac{dN_S}{dz} = AN_L(N_S + 1) \quad (4.1)$$

betragen. Dabei ist  $N_L$  die Anzahl der eingestrahnten Photonen und  $A$  eine Proportionalitätskonstante. Im Fall  $N_S \ll 1$ , also einer kleinen Anzahl gestreuter Photonen pro Mode, spricht man von spontaner Lichtstreuung und es folgt

$$N_S(z) = AN_L z. \quad (4.2)$$

Spontane Streuung beobachtet man bei Einstrahlung niedriger Laserintensität. Die Intensität des gestreuten Lichts ist vergleichsweise klein, für Brillouin-Streuung und Ramanstreuung wird zum Beispiel typischerweise nur ein Anteil von  $10^{-6}/(\text{cm ster})$  bzw.  $10^{-7}/(\text{cm ster})$  der Anregungsintensität gestreut [37]. Die gestreute Intensität ist bei der spontanen Ramanstreuung proportional zur Anzahl der Moleküle im Wechselwirkungsvolumen.

Beim Übergang zu hoher Laserintensität tritt stimulierte Streuung auf. In diesem Fall gilt  $N_S \gg 1$ , und Gleichung 4.1 liefert

$$N_S = N_S(0) \exp(g I_L l). \quad (4.3)$$

$g$  wird als Verstärkungsfaktor bezeichnet,  $I_L$  ist die Laserintensität und  $l$  die Wechselwirkungslänge, über die die exponentielle Verstärkung stattfindet. Ein entscheidender Unterschied zur spontanen Streuung ist demzufolge die große Intensität des gestreuten Lichts. Die exponentielle Verstärkung mit der Wechselwirkungslänge kann zu gestreuten Intensitäten von der Größenordnung der Anregungsintensität führen.

Welcher der anfangs aufgelisteten Streuprozesse sich im Fall stimulierter Streuung durchsetzt, hängt in erster Linie von den Verstärkungskoeffizienten für das exponentielle Anwachsen ab, die für die einzelnen Prozesse variieren. Insbesondere ist die Brillouin-Streuung häufig ein Konkurrenzprozess zur Ramanstreuung. Unter den bei dieser Arbeit gegebenen Bedingungen kommt jedoch ein weiterer Aspekt hinzu: Die Anregung mit fs-Pulsen bedeutet eine Anregung im transienten Regime. Die Verstärkung nimmt ab, da die kohärente Materialanregung sich nicht bis zu ihrem stationären Wert aufbauen kann. Das Ausmaß der Abnahme wird durch die Relaxationszeit der Anregung bestimmt. Diese Relaxationszeit ist im Fall der Brillouin-Streuung die Phononenlebensdauer ( $T_B \approx 10^{-9}$ s), bei der stimulierten Ramanstreuung ist sie durch die  $T_2$ -Zeit gegeben (s. oben),  $T_2 \approx 10^{-12}$ . Die lange Relaxationszeit der Brillouinstreuung führt zu ihrer Unterdrückung bei der Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen.

Bei spontaner Ramanstreuung ist das entstehende Licht isotrop verteilt. Im Fall der stimulierten Streuung wird das Licht mit den neuen Frequenzen nahezu gerichtet emittiert. Die Richtung der Stokes-Emission wird bestimmt durch die Wechselwirkungslänge. Da der Strahldurchmesser wesentlich kleiner ist als die Wechselwirkungslänge entlang der Strahlachse des Anregungspulses, erfolgt Ramanstreuung hauptsächlich in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bezogen auf den Anregungsstrahl. Die Wechselwirkungslänge für

Rückwärtsstreuung wird durch die Dauer des Anregungspulses bestimmt. Bei der Anregung mit ultrakurzen Pulsen tritt keine Rückwärtsstreuung auf (100 fs entsprechen einer räumlichen Länge des Pulses von etwa  $30 \mu\text{m}$ ). Die Eigenschaften der SRS ermöglichen die Anwendung einer Ramanzelle als kohärente Lichtquelle einer verschobenen Frequenz.

Im Folgenden soll der Prozess der stimulierten Ramanstreuung näher erläutert werden. Im Hinblick auf das Optimierungsexperiment soll geklärt werden, ob, vom theoretischen Standpunkt aus, ein Einfluss einer Phasenmodulation des Anregungspulses auf die Effizienz der Konversion der Anregungsstrahlung in die Stokes-Linie zu erwarten ist. Es wird eine vereinfachte Darstellung der wesentlichen Effekte zusammengefasst. Die Vereinfachung besteht zum Beispiel in der Vernachlässigung einiger Prozesse, die man im wirklichen physikalischen System beobachtet, wie Sättigungseffekte, Stokes-anti-Stokes-Kopplung und die Erzeugung von Stokes-Komponenten höherer Ordnung. Um einen Ausdruck für die Verstärkung der Stokes-Komponente zu erhalten, werden der angegebenen Literatur folgend, zunächst gekoppelte Differentialgleichungen für die Wechselwirkung der Stokes- und der Laserwelle bei Anwesenheit der Materialanregung aufgestellt. Die Lösungen für den stationären und den transienten Fall werden verglichen. Anschließend werden die Auswirkungen von Dispersion und gleichzeitig auftretender Weißlichterzeugung auf die Konversionseffizienz in die Stokes-Linie diskutiert.

#### 4.1.1 Differentialgleichungen zur Beschreibung der SRS

Die Propagation eines elektromagnetischen Feldes in einem Medium wird durch die Wellengleichung beschrieben. Im Fall großer Feldstärken muss bei ihrer Herleitung der nichtlineare Anteil der Materialantwort auf das einfallende Feld berücksichtigt werden. Im Rahmen der klassischen Elektrodynamik wird die Nichtlinearität der Materialantwort auf ein intensives eingestrahktes Laserfeld eingeführt, indem die Polarisation  $P(t)$  in eine Taylorreihe um das elektrische Feld  $E(t)$  entwickelt wird:

$$\underline{P}(t) = \chi^{(1)} \underline{E} + \chi^{(2)} \underline{E} \cdot \underline{E} + \chi^{(3)} \underline{E} \cdot \underline{E} \cdot \underline{E} + \dots = \underline{P}^{(1)} + \underline{P}^{NL}. \quad (4.4)$$

Aufgrund des Vektorcharakters des elektrischen Feldes handelt es sich bei  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  um Tensoren 2., 3., und 4. Stufe.  $\chi^{(1)}$  ist die Suszeptibilität, wie sie in der linearen Optik vorkommt. Der zweite Term ist mit Frequenzverdopplung (SHG, siehe Kapitel 3) und Dreiwellenmischen verbunden.  $\chi^{(2)}$  verschwindet in einem gasförmigen und als solchem isotropen Medium in der angewandten Dipolnäherung. Daher ist hier besonders der  $\chi^{(3)}$ -Term von Interesse. Mit dem Ansatz 4.4 für die Polarisation erhält die Wellengleichung, hergeleitet aus den Maxwellgleichungen, folgende Form:

$$\nabla \times \nabla \times \underline{E}_n + \frac{\epsilon(\omega_n)}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \underline{E}_n}{\partial t^2} = \frac{-4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{P}_n^{NL}}{\partial t^2}. \quad (4.5)$$

$c$  ist die Lichtgeschwindigkeit,  $\epsilon(\omega_n)$  der frequenzabhängige dielektrische Tensor. Dieser Ausdruck gilt für ein verlustfreies, nichtleitendes, nichtmagnetisches Medium. Die Wellengleichung muss in einem dispersiven Medium für alle Komponenten  $\underline{E}_n$  und  $\underline{P}_n$  der Frequenzen  $\omega_n$  einzeln erfüllt sein.

Zur Vereinfachung der Wellengleichung wird das elektrische Feld als Summe unendlicher ebener Wellen beschrieben und die SVAA (*slowly varying amplitude approximation*) angewendet. Lineare Polarisation und Propagation in z-Richtung werden angenommen. Mit dem elektrischen Feld und der nichtlinearen Polarisation

$$E(z, t) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \{E_n \exp[i(k_n z - \omega_n t)] + E_n^* \exp[-i(k_n z - \omega_n t)]\} \quad (4.6)$$

$$P^{NL}(z, t) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \{P_n^{NL} \exp(-i\omega_n t) + (P_n^{NL})^* \exp(i\omega_n t)\} \quad (4.7)$$

und unter Vernachlässigung zweiter Ableitungen erhält man so die vereinfachte Wellengleichung

$$\frac{n_n}{c} \frac{\partial E_n}{\partial t} + \frac{\partial E_n}{\partial z} = \frac{2\pi i \omega_n}{c n_n} P_n^{NL} \exp(-ik_n z). \quad (4.8)$$

Zur Beschreibung der kohärenten Ankopplung des Feldes an eine Vibrationsmode des Moleküls, wird das Medium als Ensemble aus N unabhängigen harmonischen Oszillatoren der Resonanzfrequenz  $\omega$ , und mit der Dämpfungskonstante  $\gamma$  betrachtet. Die Bewegungsgleichung eines dieser Oszillatoren lautet

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + \gamma \frac{dq}{dt} + \omega^2 q = \frac{F(t)}{2m}, \quad (4.9)$$

mit der Auslenkung q, die die Abweichung des Kernabstands von dessen Gleichgewichtswert bedeutet und der reduzierten Masse m. Zur Bestimmung der äußeren Kraft F, die auf die Molekülschwingung wirkt, wird die Annahme gemacht, dass die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls vom Abstand zwischen den schwingenden Kernen abhängt:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q(t). \quad (4.10)$$

$\alpha_0$  ist der Gleichgewichtswert der molekularen Polarisierbarkeit. Die Polarisierbarkeit bestimmt die Größe des induzierten Dipolmoments durch das optische Feld:

$$\underline{p}(z, t) = \alpha \underline{E}(z, t). \quad (4.11)$$

Die Energie eines induzierten Dipolmoments ist

$$W = \frac{1}{2} \langle \underline{p}(z, t) \cdot \underline{E}(z, t) \rangle = \frac{1}{2} \alpha \langle E^2(z, t) \rangle. \quad (4.12)$$

Damit ist die Kraft in der Bewegungsgleichung 4.9, die durch ein äußeres Feld auf den Vibrationsfreiheitsgrad ausgeübt wird

$$F = \frac{dW}{dq} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \langle E^2(z, t) \rangle. \quad (4.13)$$

Das heißt, dass bei nichtverschwindender differentieller Polarisierbarkeit ein optisches Feld mit einer Vibrationsmode eines Moleküls wechselwirkt. Die Kopplung zwischen Feld und Molekül geschieht nicht, wie bei der Infrarotabsorption, durch das permanente Dipolmoment  $\underline{\mu}$  eines Moleküls, sondern durch das vom eingestrahnten Feld  $\underline{E}$  induzierte Dipolmoment  $\underline{p}$ .

Zur Beschreibung der Propagation im angeregten Medium wird das elektrische Feld als Summe von Stokesfeld und Laserfeld geschrieben

$$E(t, z) = E_L e^{i(k_L z - \omega_L t)} + E_S e^{i(k_S z - \omega_S t)}, \quad (4.14)$$

und in die Wellengleichung 4.8 eingesetzt. Die Kopplung mit der Vibrationsanregung ist durch den Zusammenhang (Gleichung 4.10 und Gleichung 4.11)

$$P^{NL} = N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E. \quad (4.15)$$

beschrieben. Dabei ist N die Anzahl der Moleküle pro  $cm^3$ . Für die Molekülschwingung wird der Ansatz

$$q = q(\omega_R) \exp(i(k_R z - \omega_R t)) \quad (4.16)$$

gemacht. So entstehen gekoppelte Differentialgleichungen für die elektrischen Felder  $E_L$  und  $E_S$ .

Setzt man andererseits diese Ansätze für das elektrische Feld und die Molekülschwingung in die Bewegungsgleichung 4.9 der Molekülschwingung ein, so erhält man die Differentialgleichung zur Beschreibung der Amplitude der Molekülschwingung bei Anwesenheit der elektromagnetischen Felder.

Insgesamt findet man so einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen für das Stokesfeld, das Laserfeld und die Molekülschwingung. Wenn die Intensität des Laserfelds als konstant angenommen wird (Näherung unverminderter Pumpintensität), dann verbleiben die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{1}{2} \gamma q = -i \kappa_2 E_L E_S^*(z, t) \quad (4.17)$$

$$\frac{1}{v_S} \frac{\partial E_S}{\partial t} + \frac{\partial E_S}{\partial z} = i \kappa_1 q^* E_L(z, t), \quad (4.18)$$

wobei die Kopplungskonstanten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  durch

$$\kappa_1 = \frac{\pi \omega_S N}{n_S c} \frac{\partial \alpha}{\partial q} \quad (4.19)$$

$$\kappa_2 = \frac{1}{4 \omega_R m} \frac{\partial \alpha}{\partial q} \quad (4.20)$$

gegeben sind.  $v_S$  ist die Gruppengeschwindigkeit der Stokes-Welle.  $N$  und  $m$  haben ihre oben eingeführte Bedeutung,  $n_S$  ist der Brechungsindex des Materials für die Stokes-Welle. Dabei wird exakte Resonanz angenommen

$$\omega_L - \omega_S = \omega_R, \quad (4.21)$$

und für die Wellenvektoren gilt

$$k_L - k_S = k_R. \quad (4.22)$$

Die Amplitude der kohärenten Molekülanregung hängt von der Phasenbeziehung der Schwingungen der einzelnen Moleküle ab. Die Dämpfung der Amplitude entsteht durch Dephasierung dieser Schwingungen und fällt exponentiell mit der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  ab ( $\langle q \rangle \propto \exp(-t/T_2)$ ). Es ist üblich, anstelle der Dämpfungskonstanten die charakteristische Zeit  $T_2$  einzuführen, wobei  $T_2 = 1/\gamma$  gilt. Eine präzisere Beschreibung der SRS behandelt das molekulare System als ein gekoppeltes Zweiniveau-System, das durch eine Amplitude  $q$ , die die Information der Kohärenz enthält und eine Besetzungsänderung  $N$  zwischen den möglichen Zuständen charakterisiert wird. Das führt zu einem vierten Satz von Differentialgleichungen für den relativen Besetzungsunterschied  $\Delta n$  zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Systems. Die Lebensdauer des besetzten Zustands tritt dann als weitere Größe auf und wird als  $T_1$ -Zeit bezeichnet. Hier wird  $\Delta n = 1$  angenommen, also Sättigungseffekte vernachlässigt. Außerdem wird der Brechungsindex im betrachteten Wellenlängenbereich als konstant angenommen,  $n_L \approx n_S \approx n$ .

Für Anregungspulsdauern  $t_p$ , die kürzer als die  $T_2$ -Zeit des streuenden Systems sind ( $T_2 > t_p$ ), befindet man sich im transienten Regime. Die Verstärkung nimmt aufgrund der endlichen Antwortzeit der kohärenten Materialanregung auf die Störung durch das Laserfeld ab. Die stationäre Verstärkung wird für Anregungspulsdauern  $t_p > 20T_2$  erreicht, [5]. Es werden nun die Lösungen der gekoppelten Differentialgleichungen für den stationären und den transienten Fall verglichen. Bei der Behandlung des stationären Falls werden außerdem Parameter vorgestellt, die für die experimentelle Umsetzung von Bedeutung sind.

#### 4.1.2 Stationäre SRS: $t_p \gg T_2$

Als Lösung für den stationären Fall findet man

$$I_S(z) = I_S(0)e^{g_0 z} \quad (4.23)$$

mit dem Verstärkungskoeffizient

$$g_0 = \frac{32\pi}{cn} \kappa_1 \kappa_2 I_L T_2. \quad (4.24)$$

Die Stokes-Intensität wächst also exponentiell mit der Propagationslänge.

Wenn nur ein intensiver Pumplaser zur Raman-Anregung eingestrahlt wird, dann entspricht die Größe  $I_S(0)$  dem Anteil der Intensität bei  $\omega_S$ , der im relevanten Raumwinkel im Rauschen enthalten ist. Entsprechend klein ist diese Größe verglichen mit der Intensität des eingestrahlten Laserfeldes. Um eine Konversionseffizienz von etwa 1% zu erhalten muss daher eine Verstärkung über viele Zehnerpotenzen stattfinden. Als Faustregel kann man feststellen, dass für eine effiziente Stokes-Erzeugung (1-10% Konversionseffizienz) eine Verstärkung von  $g_0 z = 25$  nötig ist [3].

Aus einer quantenmechanischen Betrachtung, die hier nicht näher erläutert werden soll, folgt [39]

$$g_0 \propto (N_a - N_b) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (4.25)$$

wobei  $(N_a - N_b)$  den Dichteunterschied zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen bezeichnet. Es wird angenommen, dass  $(N_a - N_b) \approx N_a$ , woraus sich die experimentell wichtige Aussage ableitet, dass effiziente SRS bei höheren Drücken stattfindet. Raman-Shifter im fs-Bereich mit Methan oder Wasserstoff als Raman-aktiven Medien arbeiten meist bei etwa 40 bar.

Für Abschätzungen kann der Zusammenhang

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_S^4 \hbar}{2m\omega_R c^4} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad (4.26)$$

von Nutzen sein, da er die Errechnung der differentiellen Polarisierbarkeit und damit der oben eingeführten Kopplungskonstanten ermöglicht.  $\Omega$  bezeichnet hier den Raumwinkel. Weiterhin ist die Raman-Verstärkung proportional zum Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , ( $\Omega$  bezeichnet wieder den Raumwinkel), für den gilt [6]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_S^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar c^2)^2} \times \left| \sum_i \mu_{fi} \mu_{gi} \left( \frac{1}{\omega_{ig} - \omega_p} + \frac{1}{\omega_{ig} + \omega_S} \right) \right|^2. \quad (4.27)$$

Dabei ist  $g \rightarrow f$  der Ramanübergang, der Index  $i$  bezeichnet Zwischenniveaus, für Methan kann ein einziges Zwischenniveau bei der Übergangsfrequenz  $\omega_{ig} = 70000 \text{ cm}^{-1}$  angenommen werden [38]. Die Größen  $\mu_{fi}$  und  $\mu_{gi}$  bezeichnen Dipolmatrixelemente. Da  $g_0 \propto \omega_S^4$ , ist es im langwelligeren Bereich wesentlich schwieriger eine effiziente Stokeserzeugung zu realisieren. Tabelle 4.1.2 gibt Beispiele für Raman-Streuquerschnitte für Methan bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen. Der Wert des stationären Raman-Verstärkungskoeffizienten  $g_R = g_0/I_L$  ist für zwei verschiedene Drücke angegeben.

Nun soll der Fall untersucht werden, in dem das anregende Feld aus Laserpulsen besteht, deren Dauer  $t_p$  viel kleiner ist als die Dephasierungszeit  $T_2$  der kohärent angeregten Moleküle. Es wird dann interessant, nach dem Einfluss der Pulsdauer auf die Effizienz der Konversion in die Stokes-Linie zu fragen. Dabei müssen sowohl Propagationseffekte als auch Effekte, die durch die molekulare Relaxation entstehen, berücksichtigt werden.

Pumpwellenlänge [nm]	$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$ [cm <sup>2</sup> /str]	$g_R$ bei 20 atm [cm/W]	$g_R$ bei 30 atm [cm/W]
532	a) $2,7 \cdot 10^{-30}$	c) $6,3 \cdot 10^{-10}$	a) $8,6 \cdot 10^{-10}$
800	d) $3,55 \cdot 10^{-31}$		
1064	b) $8 \cdot 10^{-32}$	e) $2,8 \cdot 10^{-10}$	a) $3,3 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 4.1: Wert des stationären Raman-Verstärkungskoeffizienten  $g_R$  (siehe Text) und des Streuquerschnitts  $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$  bei Ramanstreuung an Methan für verschiedene Anregungswellenlängen und Drücke a) aus [38], b) aus [39], c) aus [40], d) aus [6], e) aus dem entsprechenden in [39] angegebenen Zusammenhang errechnet

### 4.1.3 Transiente SRS: $t_p < T_2$

Grundlegende Beschreibungen der transienten SRS werden in [1] und [2] gegeben. Die gekoppelten Gleichungen 4.17 und 4.18 für das Stokesfeld und die Materialanregung werden darin analytisch gelöst. Die Ergebnisse bilden eine Grundlage des Optimierungsexperimentes, da hier Abhängigkeiten der Raman-Verstärkung von der Pulsdauer und -form aufgezeigt, sowie der Einfluss von Frequenz- und Phasenmodulation des Pumpulses in einem dispersiven Medium untersucht werden.

Demnach bauen sich die Amplitude der Molekülschwingung und des Stokes-Pulses an einer bestimmten Stelle des Materials schnell auf, wenn die Pumpintensität maximal ist. Aufgrund der Dephasierung nimmt die Amplitude der Vibrationsanregung mit der Dämpfungskonstante  $1/T_2$  exponentiell ab. Die Stokes-Intensität fällt schnell ab, indem sie dem Intensitätsverlauf des Anregungspulses folgt. Der Stokes-Puls liegt bei der hinteren zeitlichen Flanke des Pumpulses, sein Maximum folgt dem des Anregungsfeldes nach. So entsteht eine zeitliche Verkürzung des Stokespulses, die eine entsprechende spektrale Verbreiterung zur Folge hat. Im Grenzfall einer großen Verstärkung gilt für die transiente Raman-Verstärkung  $G = g_0 z$  [1]:

$$G = \ln |(E_S)_{max}/E_S(0)|^2 \approx 4[\kappa_1 \kappa_2 z \int_{-\infty}^{t'} |E_L(t'')|^2 dt'']^{\frac{1}{2}}, \quad (4.28)$$

wobei hier  $t' = t - z/v_S$  ist, also zunächst angenommen wird, dass die Stokes- und die Laserwelle die gleiche Gruppengeschwindigkeit haben<sup>1</sup>.  $v_S$  ist die Gruppengeschwindigkeit der Stokeswelle. In dieser Darstellung hat der Laserpuls sein Maximum bei  $t' = 0$ , der Stokespuls soll bei einer Zeit  $t_D$  maximale Intensität haben.

Die transiente Raman-Verstärkung wächst mit der Wurzel aus der Wechselwirkungslänge und der Pumpintensität, also wesentlich schwächer als im stationären Fall, wo diese beiden Größen linear eingehen.

<sup>1</sup>Die Kopplungskonstanten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  enthalten in dieser Gleichung einen anderen Proportionalitätsfaktor der differentiellen Polarisierbarkeit. Sie sind durch  $\kappa_1 = \frac{2\pi N \omega_p^2}{c^2 \kappa_S} \frac{\partial \alpha}{\partial q}$  und  $\kappa_2 = \frac{N}{2\omega_{ph}} \frac{\partial \alpha}{\partial q}$  definiert.  $\omega_{ph}$  bezeichnet die Frequenz der Molekülschwingung.

In [1] wird festgestellt, dass sich die Verstärkung verringert, wenn sich ein größerer Teil der Energie des Anregungspulses zeitlich hinter dem Stokespeak befindet, die Verstärkung wird also abhängig von der Form des Anregungspulses. Unter Vernachlässigung dieses Effektes kann in Gleichung 4.28 die obere Integrationsgrenze durch  $\infty$  ersetzt werden. Die transiente Verstärkung ist damit nur vom gesamten Energiefluss des Anregungslasers abhängig. Auch die Ramanschwelle wird dann durch die Energie des Anregungslasers bestimmt, und nicht, wie im stationären Fall, durch dessen Leistung [4]. Für einen Rechteckpuls der Dauer  $t_p$  folgt

$$I_S(z) \propto \exp[(8g_0 t_p T_2^{-1} z)^{\frac{1}{2}}]. \quad (4.29)$$

An dieser Darstellung wird deutlich, dass bei Abnahme der Anregungspulsdauer  $t_p$  der Wert  $g_0$ , und damit die Intensität des Pumpulses erhöht werden muss, um eine dem stationären Fall vergleichbare Konversionseffizienz zu erzielen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Anregung mit kurzen Laserpulsen ist die Verkürzung der Wechselwirkungslänge zwischen Pump- und Stokespuls durch den Verlust der zeitlichen Überlagerung der beiden Pulse aufgrund ihrer verschiedenen Gruppengeschwindigkeiten.

### 4.1.4 Einfluss der Gruppengeschwindigkeitsdispersion

In einem stark dispersiven Medium wird die zeitliche Überlagerung zwischen Stokespuls und Pumpuls verändert. Aufgrund der verschiedenen Gruppengeschwindigkeiten beider Pulse verkürzt sich die Wechselwirkungslänge, die im Medium durchlaufen wird, bis der Überlapp verloren ist, auf die Länge  $Z_v$ :

$$Z_v = \frac{t_p}{|v_L^{-1} - v_S^{-1}|} = t_p \Delta v \quad (4.30)$$

wobei  $v_L$  und  $v_S$  die Gruppengeschwindigkeiten von Anregungs- und Stokespuls sind.  $\Delta v$  wird als Gruppengeschwindigkeits-Fehlanpassung bezeichnet. Gleichzeitig kommt es zu einer weiteren Verkürzung des Stokes-Pulses, da  $t_p$  proportional zur Wechselwirkungslänge ist.

In [4] wurde für Methan bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm und einem Druck von 30 bar der Wert  $1/\Delta v = 8,7 \text{ fs/cm}$  errechnet. Das entspricht einer Wechselwirkungslänge von etwa 14 cm. Dieses Verhalten tritt leicht vermindert auf bei einer längeren Anregungswellenlänge. Der Wert von  $\Delta v$  ist proportional zum Druck des Ramanmediums. Neben der einsetzenden Weißlichterzeugung ist in der steigenden Dispersion eine Ursache für den Rückgang der Raman-Verstärkung beim Überschreiten eines gewissen Drucks zu sehen, wie es in Abb. 4.1 aus [4] gezeigt ist.

Wie oben erwähnt entsteht der Stokespuls an der hinteren Flanke des Laserpulses. Es entsteht also ein asymmetrisches Verhalten, abhängig davon, ob das Medium im betrachteten Wellenlängenbereich normale oder anomale Dispersion aufweist. Im Fall anomaler Dispersion bewegt sich der Pumpuls schneller als der Stokes-Puls. Der Fall eines Mediums mit

normaler Dispersion ist der interessantere, da hier die Stokeswelle schneller propagiert als die Pumpwelle, was bedeutet, dass der Stokes-Puls den Anregungspuls in einem Bereich unverminderter Intensität erreicht. Es kann also mehr Stokesstrahlung erzeugt werden, nach den Betrachtungen in [1] und [2] kann es sogar zu einem exponentiellen Anwachsen der Stokes-Intensität mit der Propagationslänge kommen. Dieses Verhalten tritt auf für Pulsdauern, die die Ungleichung

$$T_2 > t_p > 2\pi \left[ \frac{(v_L^{-1} - v_S^{-1})}{\kappa_1 \kappa_2 |E_L|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.31)$$

erfüllen.

Die Notwendigkeit hoher Anregungsenergien bei der Verwendung ultrakurzer Pumppulse führt zu weiteren Effekten, die eine effiziente Konversion in die Stokeslinie stören: Im ps-Regime wird die Selbstphasenmodulation im Zusammenspiel mit den unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Pump- und Stokespuls als wesentliche Begrenzung der SRS gefunden. Eine umfassende theoretische Beschreibung dieses Problems wird in [2] geleistet, worauf sich die weitere Darstellung der Problematik bezieht. Bei der SRS mit fs-Anregungspulsen tritt ein weiterer Konkurrenzprozess auf, die Weißlichterzeugung. Sie führt zu einem Abbau der Pumpintensität und damit zur Sättigung der Stokeserzeugung. Diese Konkurrenzprozesse und ihr Einfluss auf die transiente SRS werden nun erläutert.

#### 4.1.5 Konkurrenzprozesse

Neben der Ramanstreuung beobachtet man spektrale Verbreiterung des Pumpulses in Form eines kontinuierlichen Spektrums. Die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex führt zu Selbstphasenmodulation (SPM) des Anregungspulses und zu Kreuzphasenmodulation (CPM) bei Anwesenheit zweier intensiver Felder (Anregungs- und Stokes-Puls). Spektrale Anteile bis zu  $10000 \text{ cm}^{-1}$  vom Anregungspuls entfernt entstehen durch weitere Vierwellenmischprozesse. Die spektrale Verbreiterung äußert sich in der Emission eines weiß erscheinenden Lichtkegels. Die Verbreiterungsvorgänge werden im Folgenden kurz beschrieben und ihr Einfluss auf die Konversionseffizienz der SRS betrachtet.

##### 4.1.5.1 Vierwellenwechselwirkung

Die durch den  $\chi^{(3)}$ -Term erzeugte Polarisation

$$P_i(\omega_o + \omega_n + \omega_m) = \sum_{jkl} \sum_{(mno)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_o) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \quad (4.32)$$

beschreibt Vierwellenmischprozesse. Exemplarisch wird die Vierwellen-Differenzfrequenzbildung betrachtet. Energieerhaltung liefert

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3. \quad (4.33)$$

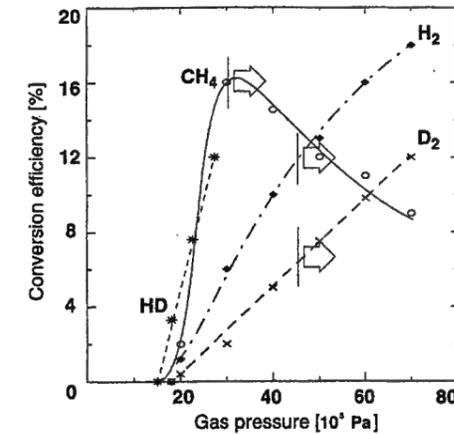


Abb. 4.1: Konversionseffizienz in die erste Stokes-Komponente in Abhängigkeit vom Druck in der Ramanzelle für vier verschiedene Gase. Die Pfeile markieren das Einsetzen von Weißlichterzeugung. Die Daten wurden bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm und einer Pumpenergie von 0,1 mJ bei 300 fs Pulsdauer aufgenommen. Aus [4].

Dabei werden zwei Photonen der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  vernichtet und zwei neue erzeugt (Frequenzen  $\omega_3$  und  $\omega_4$ ). Die Phasenfehlanpassung  $\Delta k$  der wechselwirkenden Wellen ist

$$\Delta k = |k_1 + k_2 - k_3 - k_4|. \quad (4.34)$$

Durch intensive Einstrahlung der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  kommt es zu stimulierter Verstärkung einer schwachen Komponente  $\omega_3$ , die dann exponentiell mit der Propagationslänge anwächst. Dieser Anteil wird als Signalwelle bezeichnet. Gleichzeitig wird auch eine  $\omega_4$ -Komponente erzeugt, die als Idlerwelle bezeichnet wird. Bei Einstrahlung nur eines Pumpstrahls ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega_L$ ) beginnt der Vorgang aus dem Quantenrauschen. Man bezeichnet ihn als stimulierte parametrische Vierwellenwechselwirkung. (Liegt die Differenzfrequenz bei einer Raman-Resonanz von  $\chi^{(3)}$ , dann beschreibt er stimulierte Ramanstreuung.) Aus der Lösung der gekoppelten Wellengleichungen des Prozesses erhält man wie auch bei der SRS (Gleichung 4.23) exponentielles Anwachsen mit der Propagationslänge:

$$I_3 = \text{const} \cdot I_4(0) e^{gz}, \quad (4.35)$$

wobei

$$g = \text{Re}\{(\beta \chi^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1, -\omega_4) I_L^2 - 4\Delta k^2)^{1/2}\} \quad (4.36)$$

und

$$\beta = 1024\pi^4 \frac{\omega_3 \omega_4}{n_1 n_2 n_3 n_4 c^4}, \quad (4.37)$$

und analog für  $\omega_4$ . Dabei wird  $gz \gg 1$  vorausgesetzt. Demnach tritt bei  $\Delta k=0$  maximale Verstärkung auf. Diese Phasenanpassungsbedingung ist neben dem Energieniveaudiaagramm des Vorgangs in Abb. 4.2 veranschaulicht. Sie führt zu der kegelförmigen Emission der Weißlichtstrahlung. In einer Studie zur gleichzeitigen Weißlichterzeugung und stimulierten Ramanstreuung in Flüssigkeiten mit fs-Pulsen in [41] werden folgende Prozesse als Ursache der Weißlichterzeugung gefunden, für den Fall, dass die Ramanresonanz außerhalb der Laserbandbreite liegt.

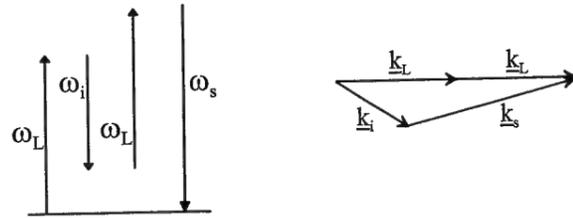


Abb. 4.2: Energie- und Wellenvektordiagramm für den stimulierten parametrischen Vierwellenmischprozess;  $\omega_s$ : Signalfrequenz,  $\omega_I$ : Idlerfrequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz.

- stimulierte parametrische Vierwellen-Wechselwirkung

$$\omega_L + \omega_L \rightarrow \omega_s + \omega_I$$

$\omega_s$ : Signalfrequenz,  $\omega_I$ : Idlerfrequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz

und

$$\omega_L + \omega_R \rightarrow \omega'_s + \omega'_I$$

$\omega_R$ : Stokesfrequenz

Es entsteht so ein breites Spektrum, das aufgrund der Phasenanpassungsbedingung kegelförmig emittiert wird (siehe Abb. 4.2).

- anti-Stokes-Erzeugung durch Vierwellenmischung

$$\omega_L + \omega_L - \omega_R \rightarrow \omega_{AS}$$

$\omega_R$ : Stokes-Frequenz,  $\omega_{AS}$ : anti-Stokes-Frequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz

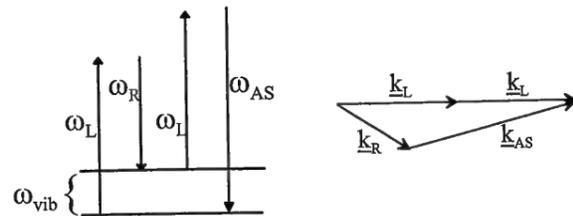


Abb. 4.3: Energie- und Wellenvektordiagramm für den Vierwellenmischprozess zur anti-Stokes-Erzeugung,  $\omega_R$ : Stokes-Frequenz,  $\omega_{AS}$ : anti-Stokes-Frequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz.

Dieser Prozess ist von besonderem Interesse, denn er beinhaltet eine Ramanresonanz, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Die longitudinale Phasenanpassungsbedingung führt zu einer kegelförmigen Emission der erzeugten Strahlung. Die Kopplung der Stokes-Welle an die anti-Stokes-Welle behindert die stimulierte Ramanstreuung. Eine ausführliche Beschreibung des Kopplungsprozesses befindet sich zum Beispiel in [42]. Die anti-Stokes-Erzeugung kann unterdrückt werden durch inverse Ramanstreuung:

$$\omega_{AS} \rightarrow \omega_L + \omega_{vib}$$

wobei  $\omega_{vib}$  die Frequenz der Vibrationsanregung im Molekül ist. Anstelle des anti-Stokes-Maximums erscheint dann ein Einbruch der spektralen Intensität bei der Frequenz  $\omega_{AS}$ .

- cascading frequency up-conversion/cascading frequency down-conversion

$$\omega_i + \omega_L - \omega_R \rightarrow \omega_{i+1}, \text{ mit } \omega_i > \omega_L,$$

$$\omega_i + \omega_R - \omega_L \rightarrow \omega_{i+1}, \text{ mit } \omega_i < \omega_L,$$

$\omega_R$ : Stokes-Frequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz

Diese Anregung führt zur Verschiebung einer Frequenz, die durch parametrisches Vierwellenmischen entsteht und verstärkt wird.

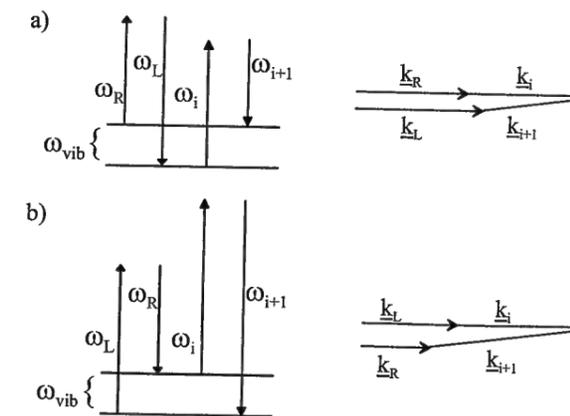


Abb. 4.4: Energie- und Wellenvektordiagramm für a) cascading frequency down-conversion und b) cascading frequency up-conversion,  $\omega_R$ : Stokes-Frequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz

Welche Prozesse mit welchem Anteil zur Weißlichterzeugung beitragen, lässt sich nicht allgemein formulieren, sondern hängt von der Pulsdauer und -intensität und natürlich auch vom betrachteten Material ab. Eine theoretische Beschreibung der Weißlichterzeugung durch parametrische Vierwellenmischprozesse befindet sich in [43].

#### 4.1.5.2 Selbst- und Kreuzphasenmodulation

Selbstphasenmodulation (SPM) und Kreuzphasenmodulation (CPM) lassen sich ebenfalls als parametrische Vierwellenmischprozesse darstellen, mit der Besonderheit, dass die Signal- und die Idler-Frequenz innerhalb der Laserbandbreite liegen. Die Prozesse beginnen also nicht aus dem Quantenrauschen, wie die oben beschriebenen.

$$\text{SPM: } \omega_L + \omega_L \rightarrow \omega_I + \omega_S$$

$$\text{CPM: } \omega_L + \omega_R \rightarrow \omega_I' + \omega_S'$$

mit den Bezeichnungen  $\omega_S, \omega_S'$ : Signalfrequenz,  $\omega_I, \omega_I'$ : Idlerfrequenz,  $\omega_L$ : Laserfrequenz,  $\omega_R$ : Stokes-Frequenz.

Die Phasenmodulation entsteht durch eine Änderung des intensitätsabhängigen Brechungsindex  $n = n_0 + n_2 I_L$ , die im Fall der Selbstphasenmodulation vom Anregungsstrahl induziert wird und auf ihn selbst zurückwirkt, und die bei der Kreuzphasenmodulation ein zweites

Laserfeld moduliert. Die Größe  $n_2$  ist mit der Nichtlinearität des Mediums über

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)} \quad (4.38)$$

verbunden (Gaußsches Maßsystem, [19] S. 162). Für ein Laserfeld

$$E(t, z) \propto e^{-i\omega_L \frac{z}{c}} = e^{-i(n_0 \frac{\omega_L}{c} z + n_2 I_L(t) \frac{\omega_L}{c} z)} = e^{-i(\phi_0 + \phi)}, \quad (4.39)$$

resultiert aus einer Amplituden- eine Phasenmodulation

$$\phi = n_2 I_L(t) \frac{\omega_L}{c} z. \quad (4.40)$$

Die Phase folgt dem Intensitätsverlauf des Laserpulses, was gemäß

$$\omega_m = \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \quad (4.41)$$

einer kontinuierlichen Veränderung der Momentanfrequenz des Feldes entspricht. Sofern man den Intensitätsverlauf des Feldes im Bereich des Intensitätsmaximums als parabelförmig annähern kann, entsteht für  $n_2 > 0$  ein linearer positiver chirp des Laserpulses. Ein solcher Laserpuls der Pulsdauer  $t_p$  erfährt bei Propagation durch ein  $\chi^3$ -Medium der Länge  $l$  eine spektrale Verbreiterung  $\Delta\omega \approx n_2 I_L(t) k_0 l / t_p$ .

Nun stellt sich die Frage nach dem Einfluss dieser Prozesse auf die stimulierte Ramanstreuung.

#### 4.1.5.3 Einfluss der Konkurrenzprozesse auf die transiente SRS

Bei Abwesenheit von Dispersion überträgt sich eine Phasenmodulation des Laserpulses auf den Stokespuls, so dass beide in einer festen Phasenbeziehung stehen. Dieses Phänomen wird als *phase pulling* bezeichnet und tritt um so stärker auf, je höher die Raman-Verstärkung ist. Der Stokespuls wird so erzeugt, dass eine weitere Verstärkung unterstützt, also eine maximale Materialanregung bei Anwesenheit beider Felder erzeugt wird, was gerade bei einer festen Phasenbeziehung der Fall ist [1]. Bei Gruppengeschwindigkeitsanpassung der Laser- und der Stokes-Welle hat eine Phasenmodulation des Anregungspulses keinen Einfluss auf die Verstärkung der Stokes-Komponente.

Tritt starke Dispersion im Medium auf, so dass sich Pump- und Stokes-Welle mit unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten fortbewegen, ändert sich ständig die Phase zwischen den beiden Pulsen. Die kohärente Molekülanregung kann dieser Änderung aufgrund ihrer endlichen  $T_2$ -Zeit nicht folgen und es kommt zu einer Verringerung der Verstärkung.

Der allgemeine Fall der Stokes-Erzeugung bei einer schnellen Phasenmodulation des Pump-pulses und einem stark dispersiven Medium wird in [2] behandelt. Er ist von Bedeutung, wenn bei hohen Anregungsenergien im ps-Regime Selbstphasen- und Kreuzphasenmodulation auftreten. Als Folge kann die optimale Phasenbeziehung für eine maximale Molekülanregung nicht mehr erhalten werden. Das Anwachsen der Stokeswelle wird so stark

behindert, schnelle Phasenmodulationen durch SPM sind die Hauptursache für einen drastischen Rückgang der Konversionseffizienz bei der Anregung mit ps-Laserpuls.

Im Fall normaler Dispersion, die so stark ist, dass der Einfluss der Gruppengeschwindigkeits-Fehlanpassung gegenüber dem Fall ohne Dispersion zu einer Verkürzung der Wechselwirkungslänge führt, kommt es zu einem konkurrierenden Verhalten zwischen einer exponentiell anwachsenden Stokesmode (phase pulling) und der Unterdrückung durch die schnelle Phasenmodulation. Der Aufbau der Stokesmode nimmt mit stärkerer Phasenmodulation ab. Die zulässige chirprate, bei der das exponentielle Anwachsen der Stokes-Mode noch stattfinden kann, wächst mit der Intensität des Anregungspulses.

Der Einfluss der Weißlichterzeugung auf die Stokeserzeugung liegt in der Verringerung der Pumpintensität, wodurch die Stokeserzeugung sättigt. Abb. 4.1 zeigt eine Messung der Konversionseffizienz bei Veränderung des Drucks. Neben der wachsenden Gruppengeschwindigkeits-Fehlanpassung wird das beobachtete Einsetzen der Weißlichterzeugung als entscheidende Ursache der Verringerung der Konversionseffizienz in die Stokes-Linie benannt. In der oben zitierten experimentellen Untersuchung der Weißlichterzeugung [41] wird umgekehrt gefunden, dass effiziente Stokes-Erzeugung die Weißlichtgenerierung behindert.

Ein weiterer Effekt wird in [44] berichtet: Das Weißlicht kann als seed-Licht für die Stokes-Erzeugung dienen und sie so verstärken, solange keine zu große Schwächung des Pumpstrahls stattfindet. In einem in [12] vorgestellten Experiment wird dieser Effekt mit Hilfe von kohärenter Kontrolle ausgenutzt, um zwei Moden (die symmetrische und die antisymmetrische C-H-Streckschwingung von Methanol), die bei transienter SRS etwa gleich stark auftreten, selektiv anzuregen.

#### 4.1.5.4 Weitere Effekte

Zwei weitere Energiekanäle sind Multiphotonenionisation und Erzeugung von Stokes-Komponenten höherer Ordnung.

Eine Abschätzung der Anzahl der Photonen, die durch Multiphotonenionisation vernichtet werden, ergibt unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen (37 bar Methan, 800 nm Laserwellenlänge, ca.  $1,6 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  Laserintensität) [45], dass nur ein Anteil von  $10^{-11}$  der Laserphotonen in diesen Energiekanal fließen. Dieser Prozess kann also vernachlässigt werden.

Da eine Konversionseffizienz in die Stokes-Linie um 5% erreicht wird, ist zu erwarten, dass auch Stokes-Komponenten höherer Ordnung erzeugt werden. Da kein Spektrometer zur Verfügung stand, das im dafür relevanten Wellenlängenbereich empfindlich ist ( $\approx 1,5 \mu\text{m}$  für die Stokes-Erzeugung zweiter Ordnung in Methan bei 800 nm Anregungswellenlänge), konnte der Einfluss dieser Strahlung auf die Stokes-Erzeugung nicht experimentell ermittelt werden.

Als experimentell problematisch stellt sich die Selbstfokussierung (SF) des Laserstrahls heraus. Sie ist eine Konsequenz der Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex. Auch das räumliche Profil des Laserpulses ist nicht homogen, sondern hat eine bestimmte Intensitätsverteilung. Wenn  $n_2$  positiv ist, sieht der Puls im Zentrum des Laserstrahls einen größeren Brechungsindex als am Rand, es kommt zu einer Krümmung der Phasenfronten, so dass das Medium wie eine positive Linse wirkt. Ein verwandtes Phänomen und ein Folgeprozess der Selbstfokussierung ist das sogenannte *self trapping* eines Laserstrahls, das zur Filamentbildung des Strahls führt [19].

Experimentell macht sich die SF in einem räumlich instabilen Strahlprofil der erzeugten Strahlungsanteile bemerkbar. Da SF die Intensitätsverteilung des Anregungspulses in der Ramanzelle verändert, stört sie den angestrebten Optimierungsprozess. Bei den im Anschluss vorgestellten Optimierungen trat keine SF auf, solange ein Pinhole zur Begrenzung des Strahlprofils eingesetzt wurde. Weitere Daten wurden nach einer Laserjustage aufgenommen, wonach sich SF nicht mehr unterbinden ließ (wird an der entsprechenden Stelle nochmals erwähnt), was auf ein verändertes Strahlprofil zurückgeführt wird. Der Einfluss auf die gewonnenen Daten stellt sich allerdings als gering heraus, solange keine quantitative Auswertung stattfindet.

#### 4.1.6 Zusammenfassung der theoretischen Betrachtung

Die gezeigten Zusammenhänge weisen hohe Komplexität auf. Dennoch kann man Tendenzen erkennen, wie durch Optimierung der Phasenfunktion des Anregungspulses optimale Erzeugung von Stokes-Licht hervorgebracht werden kann:

- Durch eine optimale Phasenfunktion des Anregungspulses kann der Verlust der festen Phasenbeziehung durch SPM bei Anwesenheit von Dispersion teilweise kompensiert werden.
- Die Variation der Pulsdauer bei konstantem Energiefluss, also die Variation der Spitzenintensität, kann die spektrale Intensität des Weißlichts für maximale Stokes-Erzeugung optimieren.
- Die Maximierung der Weißlichterzeugung und der anti-Stokes-Linie ist aufgrund der Komplexität der entsprechenden Prozesse im hier präsentierten Rahmen nicht theoretisch fundiert, aber für ein Kontrollexperiment mit evolutionären Algorithmen eine interessante Herausforderung.
- Selektivität der Modenanregung ist aufgrund der Dominanz der Anregung der symmetrischen Streckschwingung in Methan und der Selektivität der SRS (nur die stärkste Mode setzt sich durch) mit dem derzeitigen experimentellen Aufbau nicht zu erwarten.

## 4.2 Aufbau des Experiments

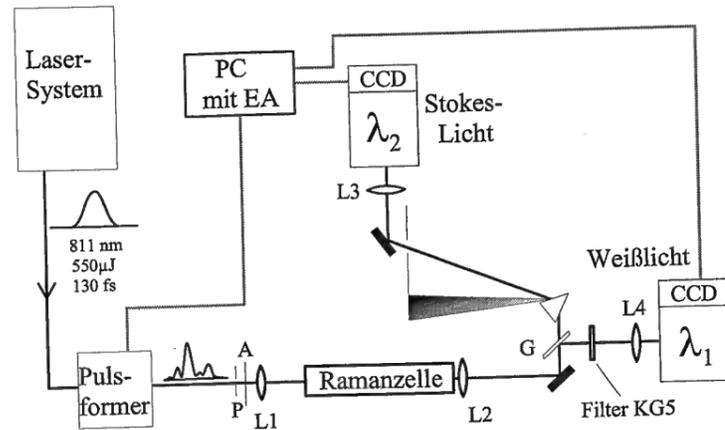
Transiente stimulierte Ramanstreuung ultrakurzer Laserpulse unter dem Einfluss von Pulsformung wird experimentell mit dem in Abbildung 4.5 gezeigten Aufbau untersucht. Das kommerzielle Lasersystem (Clark MXR CPA-1000) liefert Impulse mit 130 fs FWHM Dauer, einer spektralen Breite von 9 nm (FWHM) bei der Zentralwellenlänge 811 nm und einer Pulsenergie von 550  $\mu\text{J}$ . Hinter dem Pulsformer hat dieser Laserstrahl noch eine Energie von 140  $\mu\text{J}$ ; der Energieverlust wird vorwiegend durch die schlechte Effizienz der Gitter des Pulsformers verursacht. Der Laserstrahl wird in eine mit 37 bar Methan befüllte Ramanzelle fokussiert und hinter der Zelle wieder kollimiert. Ein Pinhole vor der Ramanzelle verhindert Selbstfokussierung und vergrößert die Strahltaile, was zu vermehrter Stokes-Erzeugung führt. Die Ramanzelle ist 1 m lang, besteht aus hitzebeständigem Edelstahl und hat Quarzglas-Fenster der Dicke 1,5 cm. Sie hält maximal 100 bar Innendruck stand. Die Anregungsenergie wird direkt vor der Zelle gemessen; es besteht auch die Möglichkeit, den geformten Puls in einen Autokorrelator (Fa. APE) und einen FROG-Aufbau einzukoppeln (nicht gezeigt). Methan ist ein Raman-aktives Gas, das eine Raman-Verschiebung von 2917  $\text{cm}^{-1}$  verursacht (siehe Anhang B). Das Spektrum des Stokes-Pulses und ein Ausschnitt des Weißlichtspektrums werden mit zwei Spektrometern aufgezeichnet. Dabei wird die Stokes-Wellenlänge zusätzlich durch ein Prisma von der Anregungswellenlänge getrennt. Das geschieht nur zum Schutz der CCD-Zeile, die die Stokes-Strahlung detektiert. Stokes-Komponenten höherer Ordnung können nicht detektiert werden, da keine CCD-Zeile zur Verfügung stand, die im entsprechenden Wellenlängenbereich empfindlich ist. Bei der Aufnahme der Weißlichtspektren dient ein KG5-Filter der Unterdrückung des Anregungspulses gegenüber dem erzeugten Weißlicht. Die spektralen Intensitäten der Weißlicht-, sowie der Stokes-Erzeugung und der anti-Stokes-Emission werden in einer selbstlernenden Schleife aus Rückkopplungssignal, Pulsformer und evolutionärem Algorithmus maximiert. Dieses Signal wird durch Aufsummieren der spektralen Intensität der ausgewählten Bereiche erzeugt. Weißlicht wird zwischen 450 und 750 nm aufsummiert. Bei einer Anregungswellenlänge von 811 nm wird die Stokes-Linie bei 1062 nm erwartet, tritt aber aufgrund der Phasenmodulation des Anregungspulses auch versetzt auf, so dass über den Bereich 1010 bis 1090 nm aufsummiert wird. Innerhalb des Weißlichtspektrums wird außerdem die anti-Stokes-Erzeugung bei 656( $\pm 1,5$ ) nm optimiert.

Eine Beschreibung des Lasersystems ist in Anhang A gegeben. Eine Darstellung des Pulsformeraufbaus findet man in Kapitel 2.

## 4.3 Vorstudien

Vor der Darstellung der Optimierungsergebnisse werden zwei Vorstudien zum Optimierungsexperiment beschrieben.

- 1.) Die Erzeugung von Weißlicht und Stokes-Licht bei Veränderung der Anregungsenergie zeigt das Problem der Sättigung der Stokes-Erzeugung durch konkurrierende Weißlichterzeugung.



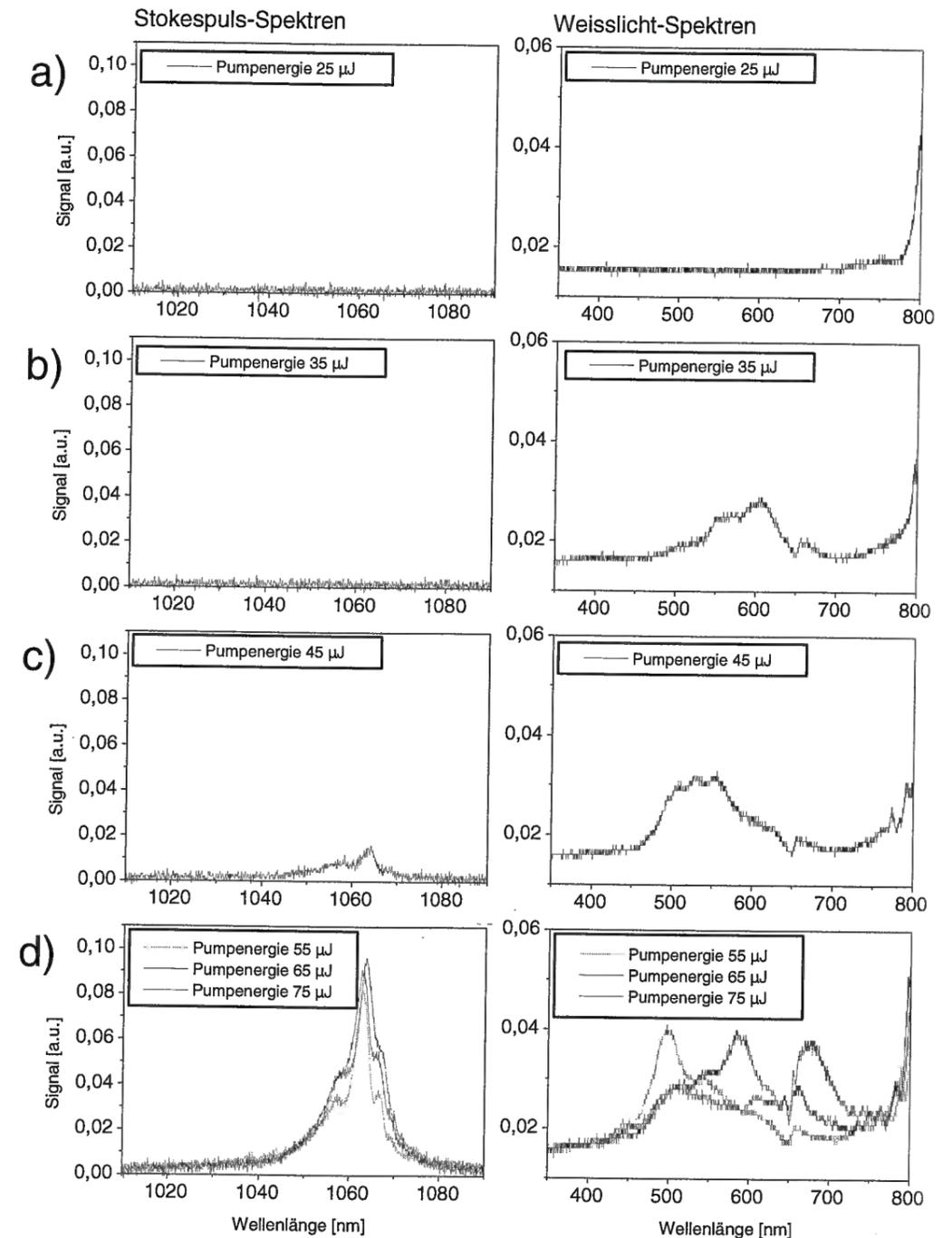
**Abb. 4.5:** Schematischer Aufbau zur Kontrolle der spektralen Anteile der Strahlung, die in einer Ramanzelle entstehen. L1:  $f = 100$  cm; L2:  $f = 50$  cm; L3:  $f = 5$  cm; L4:  $f = 5$  cm; G: Glasplättchen  $100 \mu\text{m}$  dick; A: Abschwächerrad; P: Lochblende;  $\lambda_1$ : Faserspektrometer Ocean Optics S 2000;  $\lambda_2$ : Gitterspektrometer (Oriel) mit CCD-Zeile (Hamamatsu Typ HC230-1007); EA: evolutionärer Algorithmus; Ramanzelle: hitzebeständiger Edelstahl, Fenster aus Quarzglas der Dicke  $1,5$  cm; Medium: 37 bar Methan

2.) Weiterhin bietet die Technologie der Pulsformung die Möglichkeit, die Erzeugung von Stokes- und Weißlicht bei schrittweiser Variation eines linearen chirps des Anregungspulses zu studieren. Besonders interessant in Hinblick auf das Optimierungsexperiment ist dabei die Frage, wie stark der Einfluss der Pulsformung auf die Intensität des Stokes-Pulses ist, und ob der Einfluss ein reiner Intensitätseffekt ist oder die Phase des Anregungspulses eine Rolle spielt.

### 4.3.1 Energieabhängigkeit

Abb. 4.6 zeigt die Spektren des erzeugten Stokes-Pulses erster Ordnung (linke Spalte) und des Weißlichts (rechte Spalte) bei verschiedenen Anregungsenergien. Die Bildreihen a) und b) zeigen Spektren bei Anregungsenergien von  $25 \mu\text{J}$  und  $35 \mu\text{J}$ . Man erkennt Selbstphasenmodulation, die zu einer spektralen Verbreiterung des Pumpimpulses führt und dann in deutliche Weißlichterzeugung übergeht, während noch kein Stokes-Signal zu messen ist. Die Weißlichtschwelle wird hier also vor der Stokes-Schwelle überschritten. Bei  $45 \mu\text{J}$  (Abb. 4.6c)) setzt auch die Stokeserzeugung ein, gleichzeitig wird die Weißlichterzeugung stärker. In allen gezeigten Weißlichtspektren ist ein Einbruch der spektralen Intensität bei  $656$  nm zu sehen, der durch inverse Ramanstreuung entsteht (vgl. Abschnitt 4.1.5.1). Der entscheidende Prozess ist in der Bildreihe d) dargestellt: Trotz einer Erhöhung der Anregungsenergie sättigt die Stokeserzeugung.

Im Bereich der in Reihe d) verwendeten Anregungsenergie soll nun vom Standpunkt der Pulsformung aus festgestellt werden, inwieweit die gezeigten Prozesse korreliert sind und sich beeinflussen lassen. Insbesondere wird versucht, durch Optimierung der Pulsformung des Anregungspulses den Energiefluss in die Stokes-Linie zu maximieren.



**Abb. 4.6:** Stokespuls- (linke Spalte) und Weißlichtspektren (rechte Spalte) für verschiedene Anregungsenergien

### 4.3.2 Einfluss der Pulsformung

Einen ersten Eindruck der Auswirkung der Pulsformung auf die Erzeugung von Weißlicht und Stokeslicht erhält man aus einem schrittweisen Durchfahren des linearen chirps des Anregungspulses. Zu jedem eingestellten chirp werden Weißlicht- und Stokes-Spektren aufgenommen. Dazu wurde der Aufbau leicht modifiziert. Näheres dazu und zur Reproduzierbarkeit der folgenden Daten befindet sich in Anhang D. Auch der Druck in der Ramanzelle wurde leicht verändert.

Der Koeffizient  $\phi_2$  der quadratischen Phasenfunktion wird von  $-70000$  bis  $+70000$   $fs^2$  variiert (vgl. Abschnitt 2.3). Die Pulsdauer bei maximalem chirp entspricht  $2,4$  ps, wie die FROG-Rekonstruktion des elektrischen Feldes bei den zugehörigen Maskeneinstellungen ergab. Positives Vorzeichen auf der vertikalen Achse bedeutet einen negativen, negatives Vorzeichen einen positiven chirp des Anregungspulses (vgl. Abschnitt 2.2). Der chirp  $0$  entspricht dem Fourier-limitierten Puls.

Abb. 4.7 zeigt die Korrelation des Energieflusses in die Stokes-Linie mit der Weißlichterzeugung. Die Summe der Pixel des Weißlichtspektrums zwischen  $400$  nm und  $800$  nm wird mit der des Stokes-Spektrums zwischen  $1025$  nm und  $1097$  nm verglichen. Folgendes Verhalten wird beobachtet:

1. Die Weißlichterzeugung ist maximal bei Anregung mit dem Fourier-limitierten Puls. Im Bereich starker Weißlichterzeugung ( $+2000$  bis  $-5000$   $fs^2$ ) tritt nur minimales Stokes-Signal auf.
2. Bei chirps  $|\phi_2| > 30000$   $fs^2$ , findet keine Weißlichterzeugung mehr statt. Mit deren Verschwinden setzt Stokes-Emission ein, die bei weiterer Erhöhung des chirps nachlässt.

Bei diesen beiden Beobachtungen scheint es sich weitgehend um Effekte durch die Variation der Feldstärke zu handeln. Die Unterdrückung der Stokes-Erzeugung durch die Weißlichterzeugung ist deutlich zu sehen. Die Maxima der Stokes-Erzeugung liegen allerdings in einem anderen Bereich ( $+6500$   $fs^2$ ,  $-17000$   $fs^2$ ). Drei Dinge fallen in diesem Bereich auf:

3. Zu beiden Seiten der Maxima der Stokes-Erzeugung beobachtet man einen Einbruch sowohl der Stokes- als auch der Weißlichterzeugung.
4. An den Stellen der Stokes-Maxima treten auch Nebenmaxima der Weißlichterzeugung auf.
5. Das Verhalten der Stokes-Erzeugung weist Asymmetrie bezüglich des angelegten chirps auf. Auf der Seite negativer chirps tritt im Bereich  $0$  bis  $30000$   $fs^2$  an mehreren Stellen beinahe gleich starke Stokes-Erzeugung auf, bei positiven chirps wird im Wesentlichen nur ein Maximum beobachtet.

Zur Klärung von 3. würde eine Aufzeichnung aller Energiekanäle beitragen, also auch der Stokes-Komponenten höherer Ordnung, wofür keine geeignete CCD-Zeile vorhanden war, und des Weißlichts auf der langwelligen Seite des Anregungspulses.

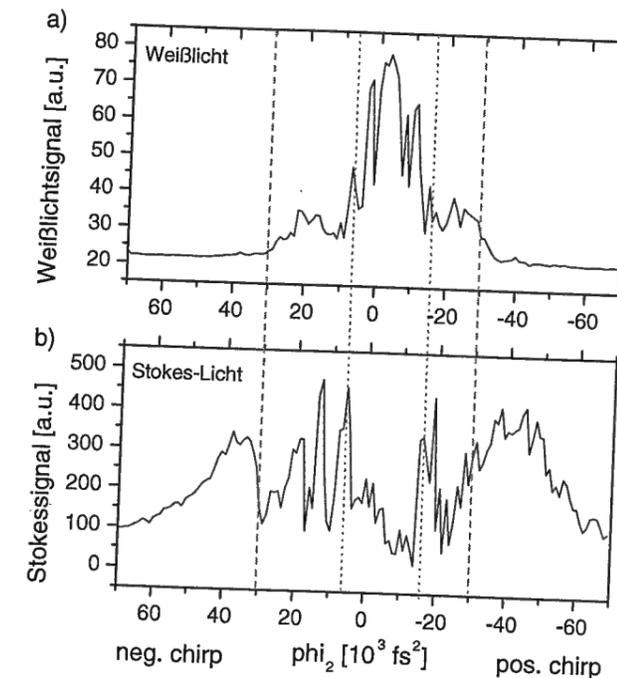


Abb. 4.7: Summe über die Pixel a) von  $400$  nm bis  $800$  nm (Weißlicht), b) von  $1025$  nm bis  $1097$  nm (Stokeslicht),  $35$  bar Methan,  $80$   $\mu$ J Anregungsenergie bei Variation des linearen chirps. Die Skalierungen der Signalhöhe in a) und b) sind nicht vergleichbar.

Punkt 4. lässt vermuten, dass geringe Weißlichterzeugung, die den Pumpimpuls nicht zu stark schwächt, die Stokes-Erzeugung unterstützt. Das Weißlicht kann als seed-Puls für die Stokes-Erzeugung dienen, wenn es sich bis zur Wellenlänge der Stokes-Linie erstreckt ( $1062$  nm). Strahlung bei der anti-Stokes-Wellenlänge ( $656$  nm) kann kohärente Stokes Ramanstreuung (CSRS) stimulieren, bei der Stokes-Strahlung produziert wird ( $\omega_L - \omega_{AS} + \omega_L \rightarrow \omega_R$ , Bezeichnungen wie in 4.1.5.1). Umgekehrt kann effektive Anregung der  $\nu_1$ -Mode des Methans durch Stokes-Erzeugung zu vermehrter anti-Stokes-Strahlung führen, die im Bereich des Weißlichts enthalten ist.

Das im 5. Punkt erwähnte Verhalten lässt sich nicht mit einer reinen Intensitätsbetrachtung erklären. Im Rahmen der vorgestellten Theorie müssen zunächst Selbstphasenmodulation und Dispersion als mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden. Methan ist stark dispersiv (siehe Abschnitt 4.1.4), so dass der Einfluss der SPM einerseits die Stokes-Erzeugung behindert, indem sie die feste Phasenbeziehung zwischen Stokes- und Anregungspuls stört, andererseits sie unterstützt, indem sie den Anregungspuls, und damit die Wechselwirkungslänge zwischen Stokes- und Anregungspuls verlängert (vgl. Abschnitt 4.1.5.3). Sowohl die normale Dispersion als auch SPM bewirken einen positiven chirp des Anregungspulses. Es überrascht daher, dass die Stokes-Erzeugung bei stärkeren positiven als negativen chirps maximal wird. Einen Anhaltspunkt für eine weitere Diskussion des gezeigten Verhaltens könnte eine Abschätzung der Änderung der Phase des Anregungspulses

durch SPM liefern, sowie ein Vergleich der gefundenen Daten mit der in [2] vorgestellten Theorie der transienten SRS unter dem Einfluss von Dispersion und SPM. Weiterhin zu bedenken sind aber auch die Erzeugung von Stokes-Komponenten höherer Ordnung und anti-Stokes-Erzeugung, die als weitere Konkurrenzprozesse auftreten können und mit dem Gesamtsystem wechselwirken.

Die Abhängigkeit der Stokes-Emission von einem linearen chirp des Anregungspulses bei Variation der Anregungsenergie ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Der Druck in der Zelle ist dabei auf 40 bar erhöht worden. Die Abbildung zeigt die Ergebnisse der Messungen bei An-

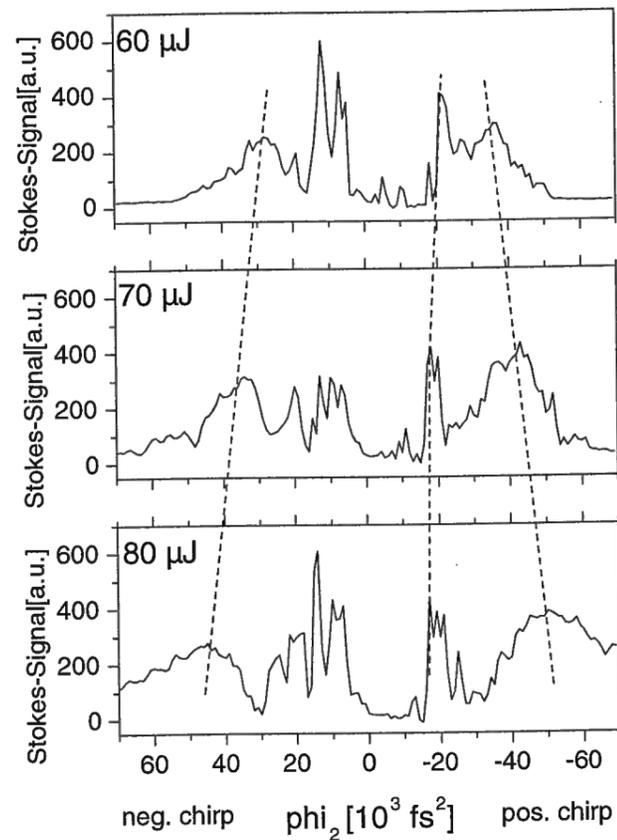


Abb. 4.8: Summe über die Pixel des Spektrometers von 1030 nm bis 1097 nm bei 80  $\mu\text{J}$ , 70  $\mu\text{J}$  und 60  $\mu\text{J}$  Anregungsenergie; 40 bar Methan

regungsenergien von 60, 70 und 80  $\mu\text{J}$ . Betrachtet man die Maxima der Stokes-Erzeugung im Bereich  $\pm 30000$  bis  $\pm 50000 \text{ fs}^2$ , so erkennt man beim Anlegen sowohl negativer als auch positiver chirps eine Verschiebung zu stärkeren chirps beim Erhöhen der Anregungsenergie. Je höher die Anregungsenergie ist, desto stärker muss der Puls gestreckt werden zum Erreichen einer bestimmten abgesenkten Spitzenintensität. Dies unterstützt die Vermutung, dass das Auftreten des Stokes-Pulses in diesem Bereich durch das Nachlassen der Weißlichterzeugung aufgrund der sinkenden Spitzenintensität des Pulses bestimmt wird.

Weiterhin setzt auch die vermehrte Stokes-Erzeugung bei chirps von etwa  $+6500$  und  $-17000 \text{ fs}^2$  ein. Das Maximum bei negativen chirps ändert seine Position nicht, es tritt aber eine Verbreiterung des Bereichs der Stokes-Erzeugung hin zu größeren chirps auf. Das Maximum der Stokes-Erzeugung bei einem positiven chirp von  $-17000 \text{ fs}^2$  verschiebt sich zu kleineren chirps bei Steigerung der Anregungsenergie. Eine mögliche Erklärung kann in vermehrter SPM bei größerer Anregungsenergie gesehen werden, die zu einem zusätzlichen positiven chirp des Pumpulses führt. Bei einer weiteren Messung, in der der Methandruck zwischen 20 und 40 bar variiert wurde, wurde eine konstante Position der Maxima der Stokes-Erzeugung im Bereich  $|\phi_2| < 30000 \text{ fs}^2$  beobachtet, während sich der Teil der Stokes-Erzeugung, der bei größeren chirps auftritt, mit wachsendem Methandruck zu stärkeren chirps hin verschiebt.

Abb. 4.9 zeigt einen vollständigen gemessenen Datensatz, der auch die Information über die spektrale Position des Stokes-Pulses enthält. Im Bereich positiver chirps ist die Zentralwellenlänge des Stokes-Pulses blauverschoben, bei Anregung mit negativ gechirpten Pulsen rotverschoben. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da der Stokes-Puls an der hinteren Flanke des Anregungspulses erzeugt wird (Abschnitt 4.1.3), deren Wellenlänge sich bei positivem chirp zum langwelligen, bei negativem chirp zum kurzwelligen Bereich verschiebt (siehe [36] für entsprechende Referenzen).

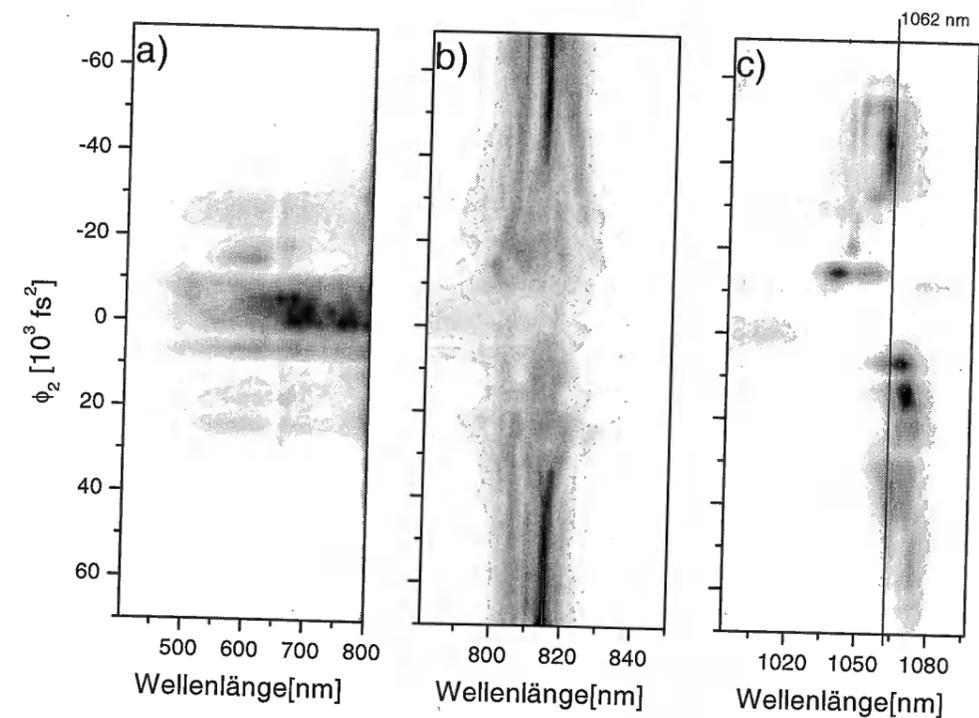
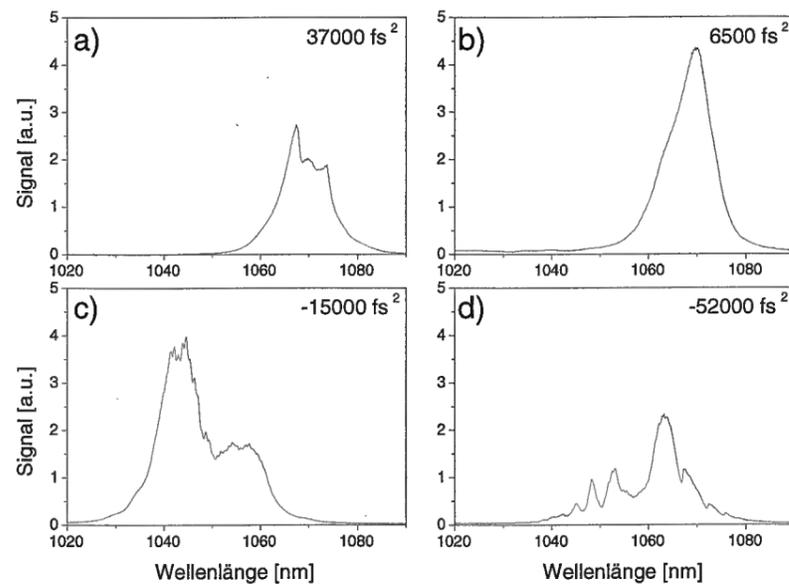


Abb. 4.9: Spektren a) des Weißlichts, b) des Pumpulses, c) des Stokes-Pulses beim schrittweisen Durchfahren des linearen chirps, 80  $\mu\text{J}$  Anregungsenergie, 35 bar Methan

Spektren der Stokes-Pulse bei verschiedenen chirps des Anregungspulses sind in Abb 4.10 gezeigt. Der Stokes-Puls bei einem negativ gechirpten Anregungspuls ist spektral glatt, wenn er seine größte Intensität erreicht. Bei einem Anregungspuls mit positivem chirp hingegen ist der Einfluss von Phasenmodulationen zu sehen. Die spektrale Modulation, wie sie in d) zu sehen ist, entspricht der theoretischen Aussage, dass Selbst- und Kreuzphasenmodulation bei niedriger Raman-Verstärkung gesteigert auftreten, während bei großer Raman-Verstärkung das *phase pulling* überwiegt und SPM und CPM unterdrückt werden (vgl. 4.1.5.3). Ein ähnliches Verhalten wurde auch in [5] beobachtet.



**Abb. 4.10:** Stokes-Spektren bei verschiedenen chirps des Anregungspulses; a) und b): negative chirps; c) und d): positive chirps. Je nach Anregungspuls verändern sich die spektrale Position, Breite und Intensität des Stokes-Pulses.

Durch Variation des chirps wird die Signalhöhe des Stokes-Pulses gegenüber der des Fourierlimitierten Pulses um den Faktor 18 gesteigert.

Eine Klärung des gesamten beobachteten Verhaltens im Detail sprengt den Rahmen dieser Arbeit. Die oben vorgestellten Daten zeigen ein ausgesprochen komplexes Verhalten des Systems. Dabei hängt die Effizienz der Stokes-Erzeugung im Bereich kleinerer chirps empfindlich von der Phase des Anregungspulses ab. Da eine detaillierte Beschreibung des Systems unter Berücksichtigung aller Einflussgrößen nicht möglich ist, ist die Bestimmung der Möglichkeiten und der Grenzen der Beeinflussung des Systems durch Pulsformung eine sinnvolle Aufgabe für den Einsatz einer selbstlernenden Prozedur.

#### 4.4 Ergebnisse der Optimierungen

Es wird nun die in Kapitel 3 vorgestellte selbstlernende Schleife eingesetzt. Ziele der Optimierungen sind

- Maximierung der Weißlichtstrahlung im Bereich 450 bis 750 nm (Abschnitt 4.4.1)
- Maximierung der Weißlichtstrahlung bei gleichzeitiger vollständiger Unterdrückung der Stokes-Strahlung (Abschnitt 4.4.1)
- Maximierung der anti-Stokes-Strahlung (Abschnitt 4.4.2)
- Maximierung der Stokes-Strahlung (Abschnitt 4.4.3)
- Maximierung der Stokes-Strahlung bei gleichzeitiger vollständiger Unterdrückung des Weißlichts (Abschnitt 4.4.3).

Die evolutionäre Strategie wertet ein entsprechendes Rückkopplungssignal aus. Zur Maximierung eines Bereichs zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  werden die Signalwerte  $I(\lambda)$  der Pixel in diesem Wellenlängenbereich aufsummiert. Der Wert der Summe wird als Zielwert  $m$  bezeichnet,

$$m = \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda), \quad (4.42)$$

und während der Optimierung maximiert oder minimiert. Die Entwicklung des über eine Generation gemittelten Zielwertes im Lauf der Optimierung und ein Referenzwert (siehe Anhang C) werden in einer Konvergenzkurve dargestellt. Nach 15 bis 50 Iterationen liefert der Algorithmus eine optimierte Phasenfunktion zur Erzeugung der geforderten Spektren.

Die Optimierungen sind zeitaufwändig, 15 Iterationen und die Aufnahme der entsprechenden Referenzwerte dauern etwa eine Stunde. Um trotzdem eine sichere Konvergenz zu erreichen, wird der Raum der Suchparameter eingeschränkt. Dazu wird die zu optimierende Phasenfunktion auf unterschiedliche Art parametrisiert. Es wurden zwei Strategien getestet:

- freie Parametrisierung: Die Phasenfunktion auf den 640 Pixeln der Maske wird durch 40 Stützstellen approximiert, zwischen denen linear interpoliert wird.
- polynomiale Strategie: Nur der quadratische und der kubische Phasenterm werden variiert.

Die Optimierungsziele Stokes- und Weißlichtmaximierung wurden jeweils mit beiden Strategien durchgeführt. In den folgenden Abschnitten werden ausgewählte Ergebnisse besprochen.

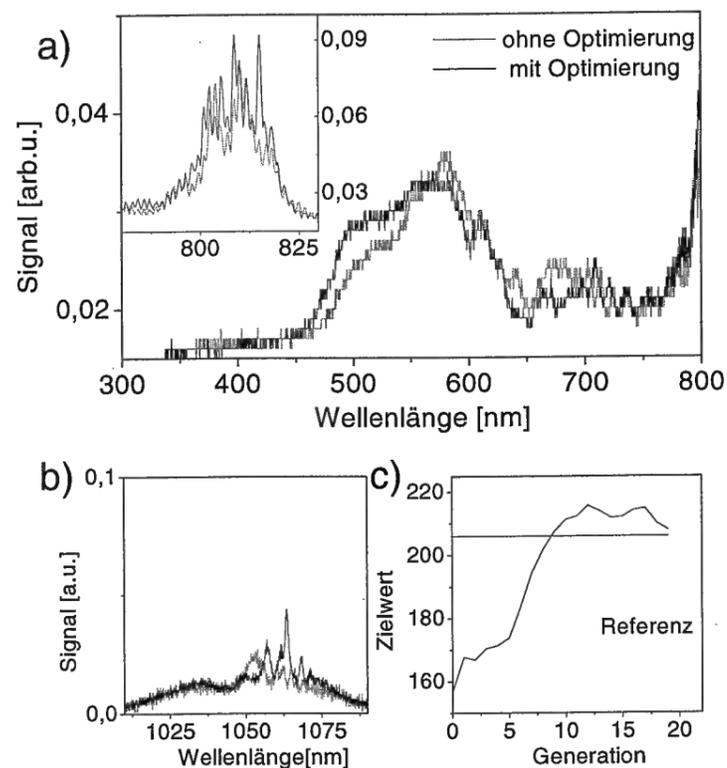
Als Druck in der Ramanzelle wurden 37 bar gewählt.

## 4.4.1 Weißlichtoptimierungen

Das Ziel der ersten vorgestellten Optimierung bestand in der Maximierung des Wertes

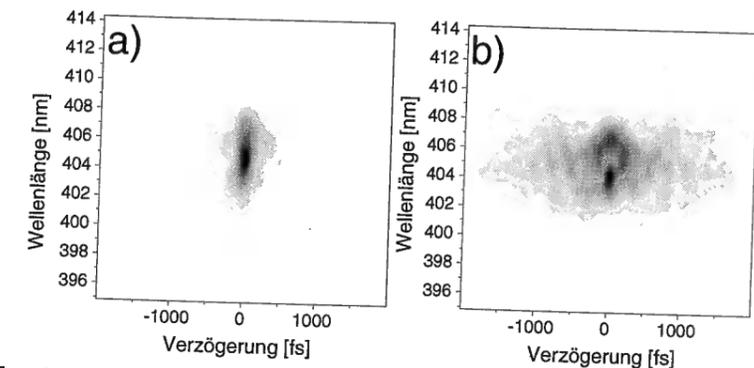
$$m = \sum_{\lambda=450nm}^{\lambda=750nm} I(\lambda). \quad (4.43)$$

Abbildung 4.11 zeigt das Ergebnis bei freier Parametrisierung als Optimierungsstrategie. In Bild a) der Abbildung sind das Weißlicht- und das Anregungsspektrum gezeigt, in b) das Spektrum des Stokes-Pulses, jeweils ohne Optimierung bei Anregung mit dem Referenzpuls (graue Linien) und nach Optimierung (schwarze Linien). Bei Anregung mit dem Referenzpuls findet starke Weißlichterzeugung und nur ansatzweise Stokes-Erzeugung statt. Optimierung hat keinen signifikanten Effekt auf das spektrale Verhalten.



**Abb. 4.11:** Optimierung des Anregungspulses auf maximale Intensität zwischen 450 und 750 nm mit freier Parametrisierung, a) Spektrum des optimierten Bereichs mit und ohne Pulsoptimierung, b) Stokes-Spektren mit und ohne Pulsoptimierung, c) Konvergenzkurve mit Referenzwert; 80  $\mu$ J Anregungsenergie.

Der über eine Generation gemittelte Zielwert wird in der Konvergenzkurve gegen die Anzahl der durchlaufenen Schleifen aufgetragen (Abbildung 4.11 c)). Auch hier spiegelt sich dieses Verhalten wieder: der Zielwert des Fourier-limitierten Pulses entspricht etwa dem Zielwert, der durch einen optimierten Anregungspuls erreicht wird. Als Lösungen für diese Weißlichtoptimierungen werden grundsätzlich zwei Klassen von Anregungspulsen gefunden. Zwei ausgewählte FROG-Bilder sind in Abb 4.12 zu sehen. Die beiden Pulse liefern gleich gute Endergebnisse und wurden durch unmittelbar hintereinander durchgeführte Optimierungen gewonnen. Sie unterscheiden sich maßgeblich in ihren Pulsdauern, die einmal bei etwa 180 fs liegt (Abbildung a)) und bei der in Abbildung b) gezeigten Pulsstruktur deutlich länger ist (eine genaue Angabe der Halbwertbreite ist aufgrund der zeitlichen Struktur des Pulses nicht sinnvoll).



**Abb. 4.12:** FROG-Aufnahmen von Pulsen, die das Weißlicht maximieren

Eine gleichzeitige vollständige Unterdrückung des Stokespulses wird durch Maximieren des Wertes

$$m = \frac{\sum_{\lambda=450nm}^{\lambda=750nm} I(\lambda)}{\sum_{\lambda=1010nm}^{\lambda=1090nm} I(\lambda)} \quad (4.44)$$

erreicht. In Abb. 4.13 ist das Ergebnis einer solchen Optimierung bei Anwendung der Strategie der freien Parametrisierung gezeigt. Die Stokes-Erzeugung wird gänzlich unterbunden (b). Verglichen mit einer Optimierung ohne Nebenbedingung nimmt die spektrale Intensität des Weißlichts ab (a). Auffallend ist das Maximum im Spektrum des Weißlichts bei 549 nm nach der Optimierung. Es entspricht der Wellenlänge des anti-Stokes-Signals zweiter Ordnung bei einer Anregungswellenlänge von 807,5 nm (an dieser Stelle findet man einen Einbruch der spektralen Intensität im Pumpspuls). Beachtenswert ist auch das gegenüber dem Referenzspektrum stark veränderte Anregungsspektrum (Einsatz in a)). Die Spitzenintensität des Anregungspulses hinter der Zelle erhöht sich nach der Optimierung etwa um den Faktor 3,4. Es entsteht ein Maximum der Halbwertsbreite von 3 nm. Die feinere Modulation des Spektrums kommt durch die Auskopplung des spektralen Anteils mit einem 20  $\mu$ m dicken Glasplättchen zustande, dessen vorderer und hinterer Reflex interferieren. Der schließlich gefundene optimale Anregungspuls hat eine komplizierte Pulsstruktur (Abbildung 4.14).

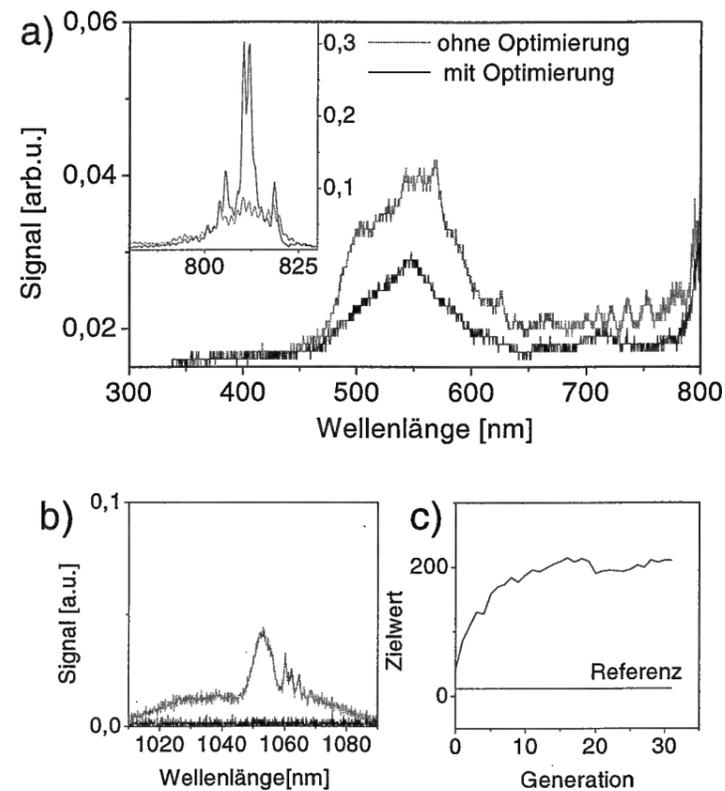


Abb. 4.13: Optimierung auf Weißlicht mit Stokes-Unterdrückung a) optimierter Bereich, b) Stokes-Spektren vor und nach der Optimierung, c) Konvergenzkurve mit Referenzwert;  $78 \mu\text{J}$  Anregungsenergie.

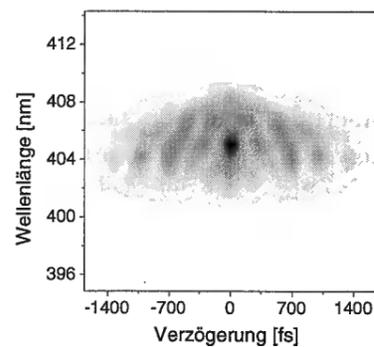


Abb. 4.14: FROG-Aufnahme eines Pulses zur Maximierung des Weißlichts bei gleichzeitiger Unterdrückung der Stokes-Strahlung. Das zugehörige Optimierungsergebnis ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

#### 4.4.2 Anti-Stokes-Optimierungen

Innerhalb des Weißlichtspektrums wird ein Einbruch der spektralen Intensität bei der Wellenlänge 656 nm beobachtet (siehe zum Beispiel Abbildung 4.8), der auf inverse Raman-Streuung zurückgeführt wird [41]. Als Optimierungsziel wurde die Unterbindung der inversen Ramanstreuung zugunsten größtmöglicher Intensität bei 656 nm vorgegeben:

$$m = \sum_{\lambda=654,5nm}^{\lambda=657,5nm} I(\lambda). \quad (4.45)$$

Die besten Resultate wurden mit rein polynomialer Optimierungsstrategie erzielt, wobei der kubische und der quadratische Phasenterm variiert wurden. Drei verschiedene Optimierungen sind in Abb. 4.15 gezeigt. Man erkennt, dass als Folge der Optimierung tatsächlich ein anti-Stokes-Maximum erzeugt wird. Es entstehen unterschiedliche spektrale Strukturen aus der Interferenz mit dem Weißlicht (Vergleich a) und b)). In Abbildung c) wurde eine stark asymmetrische Linienform mit Zwischenmaxima bei 656 nm und 671 nm erzeugt, das Hauptmaximum liegt hier bei 687 nm.

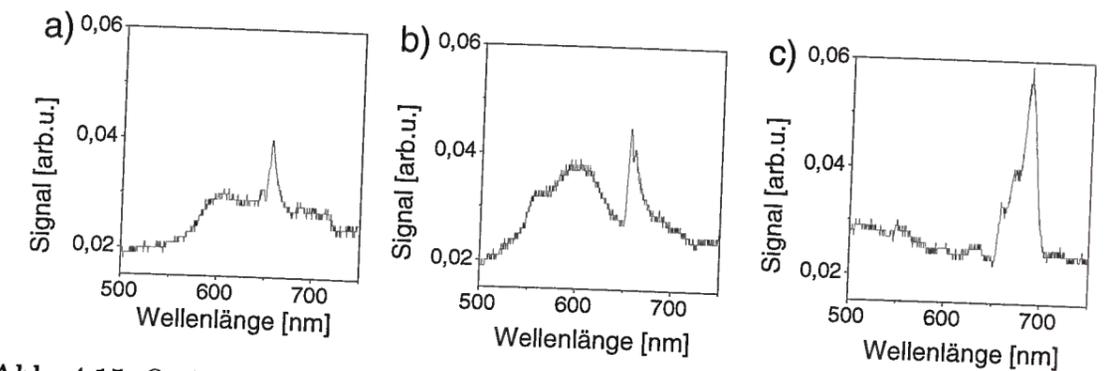


Abb. 4.15: Optimierung auf das anti-Stokes-Signal. Die Spektren a), b) und c) sind mit polynomialer Strategie erzeugt.

Die Phasenfunktionen der gefundenen Pulse zu diesen Optimierungen sind in Abb. 4.16 dargestellt. Die gemessenen FWHM der Autokorrelationen sind bei Optimierung a) 250 fs, bei Optimierung b) 600 fs und bei c) 500 fs. Die Angabe der Autokorrelationshalbwertsbreite ist an dieser Stelle sinnvoll, da die vorgestellten Ergebnisse mit polynomialer Strategie erzielt wurden, wodurch Anregungspulse mit glatter zeitlicher Struktur erzeugt werden.

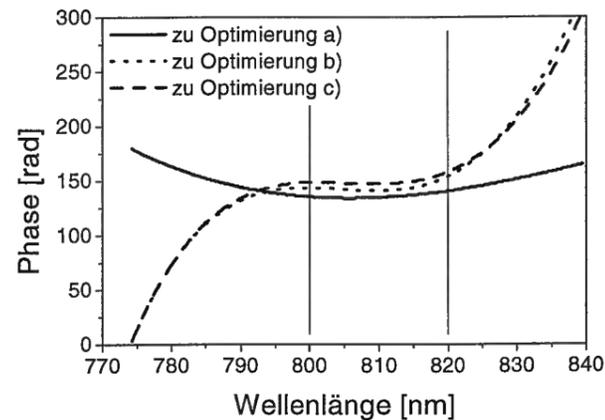


Abb. 4.16: Phasenfunktionen der Pulse für eine Maximierung des anti-Stokes-Signals; die zugehörigen Spektren sind in Abb. 4.15 dargestellt. Der Ausleuchtungsbereich der Maske ist durch die vertikalen Linien angezeigt.

#### 4.4.3 Stokes-Optimierungen

Für eine Optimierung des Anregungspulses zur Erzeugung maximaler Stokes-Intensität wird zunächst der Wert

$$m = \sum_{\lambda=1010nm}^{\lambda=1090nm} I(\lambda) \quad (4.46)$$

als Zielwert definiert, und ohne jegliche Randbedingung die Weißlichtintensität betreffend maximiert. Dabei wird freie und polynomiale Parametrisierung angewendet:

- freie Parametrisierung, Abbildung 4.17:

Abbildung a) zeigt das Stokes-Spektrum vor und nach der Optimierung. Bei Anregung mit dem Referenzpuls findet nur minimale Stokes-Erzeugung statt, was der bekannten geringen Effizienz von stimulierter Ramanstreuung mit fs-Impulsen entspricht. Die Optimierung bewirkt eine Steigerung der Stokes-Intensität um zwei Größenordnungen. Das Maximum liegt bei 1055 nm, die spektrale Halbwertsbreite beträgt 11 nm. Das entspricht einer Breite von  $99 \text{ cm}^{-1}$ , womit eine Verschmälerung gegenüber der spektralen Breite des Anregungspulses um 30 % vorliegt. Die Weißlichterzeugung geht zurück, verschwindet aber nicht (b). Die Intensität des Anregungspulses ändert sich nur unwesentlich.

- polynomiale Strategie (Variation des quadratischen und des kubischen Phasenterms), Abbildung 4.18:

Ohne Optimierung wird minimale Stokes-Erzeugung beobachtet. Durch die Optimierung entsteht ein vergleichsweise großes Stokes-Signal, das spektral breit ist und deutliche spektrale Modulation aufweist (a). Vom Standpunkt der Optimierung aus

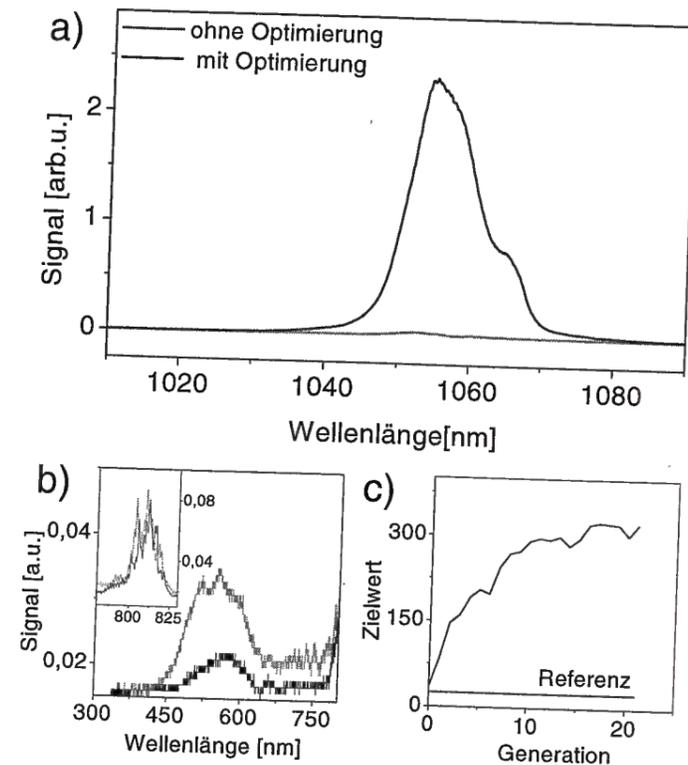
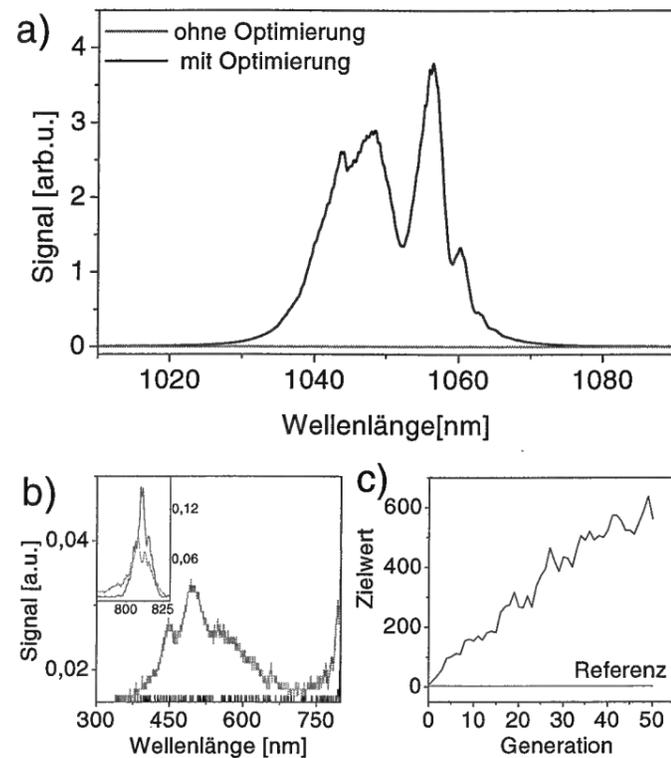


Abb. 4.17: Optimierung auf maximale Stokes-Intensität mit freier Parametrisierung,  $81 \mu\text{J}$  Anregungsenergie: a) Stokes-Spektrum, b) Weißlicht und Pumpulsspektrum, c) Konvergenzkurve

betrachtet, handelt es sich um ein ausgesprochen gutes Ergebnis. Der Zielwert dieser Optimierung verbessert sich von 6 auf 600 (c). Das Weißlicht verhält sich hier anders als in der oben vorgestellten Optimierung, es verschwindet ganz (b). Der Anregungspuls hinter der Zelle ist nach der Optimierung deutlich schmäler und hat eine höhere spektrale Spitzenintensität.

Offensichtlich hat eine Optimierung einen ausgeprägten Effekt auf die Konversionseffizienz der Stokes-Erzeugung. Eine Energiemessung (mit einem Laser Probe RM 6600 - Energiemessgerät, Messkopf RKP 575) bei einer beliebigen Optimierung mit freier Parametrisierung hat bei  $88 \mu\text{J}$  Anregungsenergie eine Steigerung der Stokes-Energie von  $0,75 \mu\text{J}$  auf  $5 \mu\text{J}$  ergeben. Das entspricht einer Verbesserung der Konversionseffizienz von 0,9 auf 6 %.

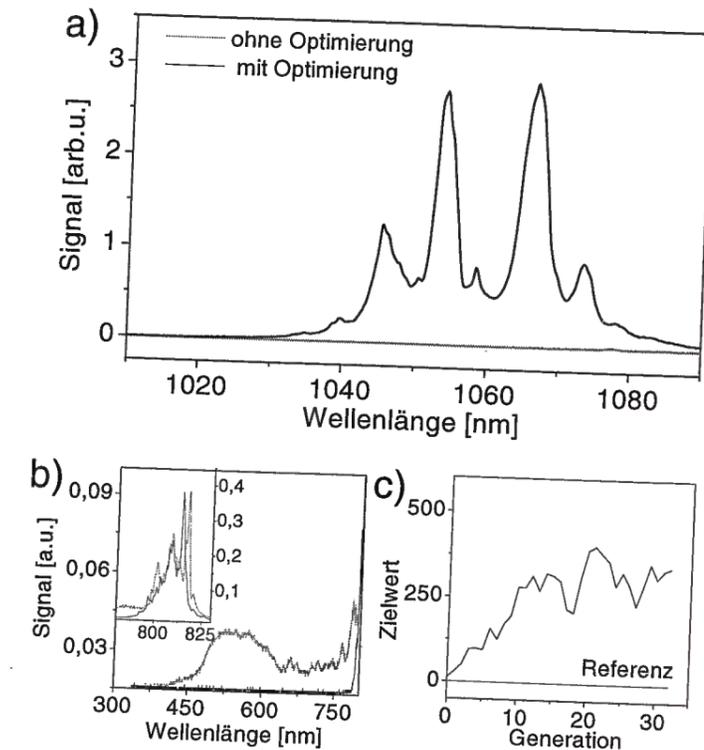
Die gezeigten Optimierungen wurden bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Es wurden verschiedene Filter vor der CCD-Zeile verwendet. Bei Messungen, die an verschiedenen Tagen vorgenommen wurden, treten Unterschiede durch die jeweilige Justage, besonders durch leicht unterschiedliche Öffnungsdurchmesser der Lochblende vor der Ramanzelle auf. Daher sind die Optimierungsstrategien nur vergleichbar, sofern sie am



**Abb. 4.18:** Optimierung auf maximale Stokes-Intensität mit polynomialen Phasenfunktionen, 81  $\mu\text{J}$  Anregungsenergie: a) Stokes-Spektrum, b) Weißlicht und Pumpulsspektrum, c) Konvergenzkurve

gleichen Tag durchgeführt wurden. Unmittelbar nacheinander durchgeführte Messungen ergaben für die polynomiale Strategie eine Steigerung des Zielwerts um den Faktor 134 und für freie Parametrisierung um 339. Die freie Parametrisierung ist damit die bei weitem bessere Strategie zur Maximierung des Stokes-Signals.

Bei den bisher dargestellten Stokes-Optimierungen konnte zum einen eine Reduzierung der Weißlichtstrahlung, und bei einer weiteren Optimierung eine vollständige Auslöschung beobachtet werden. Die in 4.3.1 vorgestellte Messung zeigt, dass die Weißlichterzeugung schon bei etwa 25  $\mu\text{J}$  Anregungsenergie einsetzt, die Stokes-Erzeugung hingegen erst bei 45  $\mu\text{J}$ . Es könnte also durchaus sein, dass die spektrale Verbreiterung des Anregungspulses die Stokes-Emission erst ermöglicht. Weißlichtkomponenten können als seed-Licht für die Stokes-Erzeugung wirken, wenn die Stokes-Frequenz selbst im Weißlicht enthalten ist. Dieser Effekt ist offenbar nicht erforderlich für das Auftreten der Stokes-Strahlung. Dennoch geht die Lösung für die optimale Stokes-Konversionseffizienz nicht zwangsläufig mit einer Weißlichtminimierung einher. Der positive Einfluss eines mit geringer Intensität erzeugten Weißlichts als seed-Puls für die Stokes-Erzeugung wurde zum Beispiel auch in [44] experi-



**Abb. 4.19:** Optimierung auf maximale Stokes-Intensität bei gleichzeitiger Weißlichtunterdrückung mit freier Parametrisierung: a) Stokes-Spektrum, b) Weißlichts und Pumpulsspektrum, c) Konvergenzkurve

mentell festgestellt.

Auch Optimierungen der Stokes-Intensität bei gleichzeitiger Unterdrückung der Weißlichterzeugung sind erfolgreich. Die erreichte Stokes-Intensität ist dann kleiner oder gleich derjenigen bei Optimierung ohne Nebenbedingung. Es wird beobachtet, dass Optimierung der Stokes-Intensität bei völliger Weißlichtunterdrückung schwieriger wird bei höherer Anregungsenergie. Das heißt, Weißlichterzeugung muss den Zielwert drastisch verschlechtern, damit das Optimierungsziel erreicht wird, was durch ein Potenzieren der Weißlichtintensität im Nenner der Zielfunktion bewirkt wird:

$$m = \frac{\sum_{\lambda=1090\text{nm}}^{\lambda=1010\text{nm}} I(\lambda)}{\left( \sum_{\lambda=450\text{nm}}^{\lambda=750\text{nm}} I(\lambda) \right)^4} \quad (4.47)$$

Abbildung 4.19 zeigt eine solche Optimierung, die Anregungsenergie war 90  $\mu\text{J}$ . Diese Optimierung wird auch deshalb gezeigt, weil hier ein Problem deutlich wird: Es ist das am

stärksten spektral modulierte Spektrum, das im Lauf der Optimierungen erzeugt wurde. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass der Stokes-Strahl kegelförmig aus der Ramanzelle emittiert wurde. Es scheinen hier also andere Vierwellenmischprozesse deutlichen Anteil zu haben an der Erzeugung dieser Strahlung. Die Festlegung des Optimierungsziels auf eine Maximierung der Intensität der Strahlung über einen breiteren Wellenlängenbereich führt dazu, dass unterschiedliche physikalische Vorgänge (Phasenmodulationen oder SRS), die durch die Formung des Anregungspulses verstärkt werden, gleich gute Optimierungsergebnisse bewirken. Die naheliegende Vermutung, dass speziell bei dieser Form der Optimierung mit völliger Weißlicht-, also auch anti-Stokes-Unterdrückung eine besonders effektive Materialanregung stattfindet, lässt sich also nicht so ohne weiteres bestätigen.

So verschieden wie die gefundenen spektralen Strukturen sind, sind logischerweise auch die optimierten Pulse. Eine Interpretation der gefundenen Pulse, die zu einer Aussage über das System führen könnte, ist auf längere Sicht ein Ziel, aber nach dem derzeitigen Stand der Messungen nicht möglich. Pulse, die mit freier Parametrisierung optimiert werden, weisen eine komplizierte zeitliche Struktur auf. Typische FROG-Aufnahmen sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Bei polynomialer Optimierung mit Variation des quadratischen und des kubischen Phasenterms liegen die Pulsdauern überwiegend bei etwa 800 fs.

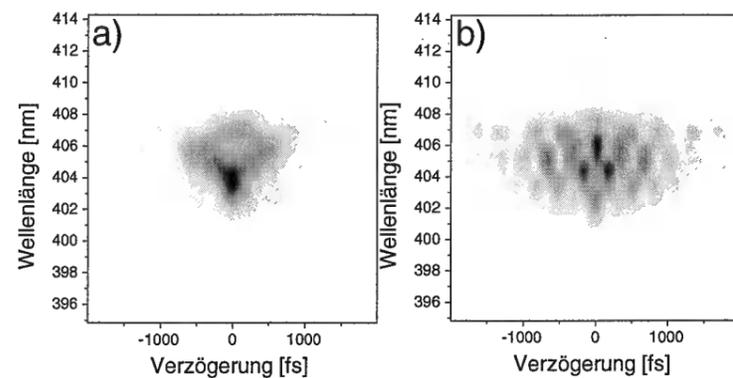


Abb. 4.20: FROG-Aufnahmen von Pulsen, die die Stokes-Intensität maximieren, a) ohne Weißlichtunterdrückung, b) mit Weißlichtunterdrückung

#### 4.4.4 Diskussion

Als Schlussfolgerung kann man sagen, dass die Optimierung der Intensität der Stokes-Strahlung durch Phasenformung des Anregungspulses erfolgreich ist. Eine Steigerung des Zielwerts um zwei Größenordnungen wird durchweg erreicht. Bereits das Anlegen linearer chirps hat einen positiven Effekt auf die Konversionseffizienz in die Stokes-Linie, der

aber übertroffen wird von Ergebnissen, die als Folge der Optimierung einer beliebigen Phasenfunktion des Anregungspulses entstehen. Aus einer im Rahmen des Aufbaus kaum dektierbaren Stokes-Intensität bei Anregung mit einem Fourier-limitierten Puls lässt sich ein Stokes-Signal erzeugen, das 6 % der Anregungsintensität trägt. Die Möglichkeit, im Bereich der anti-Stokes-Strahlung die spektrale Charakteristik umzukehren, also den Einbruch der spektralen Intensität zu unterbinden und ein deutliches anti-Stokes-Maximum zu produzieren, demonstriert, wie empfindlich und flexibel das System auf Formung des Anregungspulses reagiert. Alle durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass auch kleine Änderungen der Phase des Anregungspulses ganz entscheidend die spektrale Zusammensetzung der Strahlung hinter der Ramanzelle bestimmen.

Die Komplexität und die Flexibilität des Systems eröffnet eine Reihe von weiteren Untersuchungs- und Optimierungsmöglichkeiten.

Ramanzellen dienen als Quelle ultrakurzer Pulse neuer Frequenzen für spektroskopische Zwecke. Für die Anwendbarkeit ist eine gute Konversionseffizienz in die Stokes-Linie entscheidend. Gerade im langwelligen Bereich, wo der Raman-Streuquerschnitt gemäß  $d\sigma/d\Omega \propto \omega_s^4$  (Gleichung 4.27) abnimmt, ist die Suche nach Methoden zur Steigerung der Konversionseffizienz von Ramanshiftern Gegenstand aktueller Forschung [4, 6, 8]. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen dazu einen möglichen Weg auf. In diesem Zusammenhang ist eine zeitliche Charakterisierung der Stokes-Pulse wichtig, um Aussagen über die Qualität der erzeugten Pulse treffen zu können. Eine gezielte Verbesserung der Pulsqualität kann über eine leichte Abwandlung des Aufbaus versucht werden: Eine Optimierung der Intensität des durch den Stokes-Puls erzeugten SHG-Signals (siehe Kapitel 3) sollte zu einem Stokes-Puls mit glatter zeitlicher Struktur führen bei möglichst kurzer Pulsdauer und der unter diesen Bedingungen maximalen Intensität.

Der Klärung des unter 4.3.2 gezeigten Verhaltens der Weißlicht- und der Stokes-Intensität beim systematischen Durchfahren linearer chirps kann eine vollständige Energiebilanz des Systems dienen, also die Aufnahme der Intensitäten aller auftretenden Strahlungsanteile unter Einbeziehung der Weißlichtstrahlung auf der langwelligen Seite des Anregungspulses und der Strahlung von Stokes-Komponenten höherer Ordnung. Der letzte Punkt ist mit einer weiteren CCD-Zeile (zum Beispiel einer InGaAs-Zeile) möglich.

Letzlich sollte ein Vergleich der gemessenen Daten mit der Theorie ermöglicht werden. Durch einen Aufbau, bei dem der Anregungsstrahl in eine mit Methan gefüllte Hohlfaser eingekoppelt wird, ließe sich Weißlichtstrahlung unterbinden und eine intensitätsunabhängige Wechselwirkungslänge festlegen. So könnte zunächst der bislang in den gemessenen Daten unverstandene Einfluss der Selbstphasenmodulation untersucht werden. Eine Analyse der Divergenz des Stokes-Pulses mit einer Strahlprofilkamera kann weiterhin Aufschluss geben über die Prozesse, die bei den Optimierungen zur Lichterzeugung im Bereich der Stokes-Wellenlänge beitragen.

Die Hauptmotivation der zukünftigen Arbeiten liegt bei der Untersuchung und der Kontrolle der molekularen Anregung, die durch die Ramanstreuung induziert wird. In den

bisherigen Versuchen kann das gemessene Stokes-Signal nicht direkt als Maß für die Vibrationsanregung herangezogen werden, da es durch die kohärente Wechselwirkung mit weiteren Strahlungsanteilen in der Zelle beeinflusst wird. Ein Schritt zur Kontrolle der molekularen Anregung besteht in der Konzipierung einer vom Anregungsprozess unabhängigen Detektion der Vibrationsbesetzung des Moleküls. Ein mögliches Schema kann in einer verzögerten, und damit vom Anregungsprozess entkoppelten Abfrage der relativen Vibrationsbesetzung bestehen. Als Detektionsprinzip bietet sich zum Beispiel eine ns-CARS-Abfrage an (CARS = coherent anti-Stokes Raman Scattering). Damit steht ein Rückkopplungssignal für die evolutionäre Strategie zur Verfügung, mit dem der Pumpimpuls direkt auf die Anregung bestimmter Schwingungsmoden optimiert werden kann. Um andere Moden als die  $\nu_1$ -Mode des Methans effektiv anzuregen, muss eine zweite Farbe in der Anregungsstrahlung diesen Prozess stimulieren. Diese Farbe kann bei dem hier vorgestellten Aufbau in Form von Weißlicht vorliegen. Das Funktionieren dieses Prinzips wurde in [12] an einem anderen System bereits demonstriert.

Ein weiteres Ziel ist die Anregung höherer Harmonischer einer Vibrationsmode, die als Grenzfall die kontrollierte Dissoziation des angeregten Moleküls erlaubt, und somit die Kontrolle einer chemischen Reaktion ermöglicht. Eine effiziente Anregung hoher Harmonischer einer bestimmten Vibration erfordert ein *vibrational ladder climbing*, also eine schrittweise Umschichtung der Besetzung einer Vibrationsmode in den nächsthöheren Vibrationszustand. Die Anharmonizität des Vibrationspotentials führt zu einer Verkleinerung der Energieabstände zwischen den aufeinander folgenden Vibrationszuständen. Für jeden Schritt der Anregung wird also eine andere Resonanzfrequenz benötigt. Die schnelle Umverteilung der Energie, die in einer bestimmter Mode deponiert wird, zu anderen Vibrationsmoden des Moleküls (IVR, *intervibrational redistribution*) beeinträchtigt die Effizienz eines solchen Prozesses. Durch das Arbeiten auf einer fs-Zeitskala kann man dem entgegenwirken. Durch Einstrahlung von zwei Laserpulsen, von denen einer geschirpt wird, so dass die Differenzfrequenz über die Ramanresonanz durchgestimmt wird, ist nach theoretischen Vorhersagen ein ladder climbing möglich, sofern die Bandbreite der Anregungslaser der Anharmonizität des Vibrationspotentials gerecht wird. Die Methoden sind in [46, 13, 47, 14] dargestellt (RCAP, *Raman chirped adiabatic passage* und RCNAP, *Raman chirped non-adiabatic passage*) und beruhen auf dem klassischen Ansatz der kohärenten Kontrolle durch interferierende Anregungswege. So wird die Anregung symmetrischer nichtpolarer Bindungen möglich, die aufgrund der Auswahlregeln nur über einen Zwei-Photonen-Prozess und nicht auf direktem Weg durch Einstrahlung geformter infraroter Pulse erfolgen kann. Die Umsetzung dieses Prinzips an einem Medium wie zum Beispiel Deuterium durch Einstrahlung eines zweiten Laserpulses bei der passenden Frequenz und Einrichtung einer empfindlichen Detektion (zum Beispiel verzögertes ns-CARS, wie oben erläutert) ist eine reizvolles Ziel für weitere Experimente.

## Kapitel 5

### Zusammenfassung

Durch eine neue technologische Entwicklung im Bereich der Flüssigkristallmasken, die die Modulation von fs-Laserimpulsen auch bei hohen Feldstärken erlaubt, erschließen sich eine Reihe von Effekten, die nur bei diesen Feldstärken auftreten, dem Zugang mit den Methoden der kohärenten Kontrolle.

Ein solcher Effekt ist die komplexe Wechselwirkung nichtlinearer  $\chi^{(3)}$ -Prozesse beim Durchgang eines intensiven ultrakurzen Laserimpulses durch eine Ramanzelle. Neben der Stokes-Erzeugung durch transiente stimulierte Ramanstreuung tritt Weißlichterzeugung auf, die die Stokes-Erzeugung behindert, indem sie die Anregungsenergie schwächt und eine feste Phasenbeziehung zwischen dem Anregungs- und dem Stokes-Puls stört.

In dieser Arbeit wurde demonstriert, dass der Energiefluss vom Anregungspuls in die Kanäle Weißlichterzeugung, Stokes-Erzeugung und anti-Stokes-Erzeugung durch Phasenmodulation des Anregungspulses kontrolliert werden kann. Weiterhin wurde gezeigt, dass die spektrale Position, Form und Intensität der erzeugten Stokes-Strahlung empfindlich von der Phase des Anregungspulses abhängt.

Dazu wurden fs-Laserimpulse der Zentralwellenlänge 811 nm in eine mit Methan gefüllte Ramanzelle fokussiert. Eine Messung der Stokes- und der Weißlichtintensität in Abhängigkeit des linearen chirps des Anregungspulses zeigte ein auf komplizierte Weise eng korreliertes Verhalten dieser beiden Strahlungsanteile. Neben der spektralen Verteilung und Position stellte sich die Effizienz der Stokes-Erzeugung als sensitiv auf die Phase des Anregungspulses heraus, was an einer deutlichen Asymmetrie der Stokes-Intensität bezüglich der Richtung des chirps des Anregungspulses zu erkennen war.

Dieser Aufbau wurde nun in eine selbstlernende Schleife eingebunden, die von einer evolutionären Strategie gesteuert wird. Durch Optimierung der spektralen Phasenfunktion des Anregungspulses konnten die spektralen Intensitäten des Weißlichts, des Stokes-Lichts und der anti-Stokes-Strahlung kontrolliert werden. Insbesondere wurden komplizierte Pulsstrukturen gefunden, die zu effizienter Weißlichterzeugung bei gleichzeitiger vollständiger Unterdrückung der Stokes-Strahlung führen. Die spektrale Struktur des erzeugten Weißlichts deutet darauf hin, dass anti-Stokes-Erzeugung bei diesem Prozess eine Rolle spielt.

Ohne den Einsatz von Pulsformung trat anstelle eines anti-Stokes-Maximums ein Einbruch der spektralen Intensität auf, der mit inverser Ramanstreuung erklärt wird. Durch Optimierung einer polynomialen Phasenfunktion in der selbstlernenden Schleife ließ sich an dieser Stelle ein anti-Stokes Maximum erzeugen. Optimierungen zur Maximierung der Stokes-Intensität steigerten deren Maximum um zwei Größenordnungen. Die Konversionseffizienz konnte von 0,9 auf 6% verbessert werden. Auch bei höheren Anregungsenergien ( $90\mu\text{J}$ ) konnte effiziente Stokes-Erzeugung bei vollständiger Weißlichtunterdrückung erzielt werden.

In einer Diskussion der Ergebnisse werden Weiterentwicklungen des Experiments mit dem Ziel einer selektiven molekularen Vibrationsanregung über einen Ramanprozess vorgeschlagen.

Die Signifikanz der gewonnenen Ergebnisse wurde durch eine vorangehende detaillierte Untersuchung der Zuverlässigkeit der in der selbstlernenden Schleife verwendeten evolutionären Strategie sichergestellt.

Die Auswirkungen einer systematischen Variation der internen Steuerungsparameter des Algorithmus auf dessen Konvergenzverhalten wurden ermittelt an einem bewusst einfach gehaltenen Optimierungsproblem, der Impulsrekompensation durch SHG-Optimierung. Die Experimente und ihre rechnerischen Simulationen lassen folgende Aussagen zu:

Rekombination beschleunigt die Konvergenz, führt aber zu einem falschen Endergebnis, wenn nicht ausreichend Mutation eingeführt wird. Möglichst gute und schnelle Konvergenz erhält man in der hier untersuchten evolutionären Strategie mit 48 Vektoren in einer Population, von der 8 Vektoren selektiert werden, bei 4 durch Mutation erzeugten neuen Vektoren und einer Mutationsrate von 0,1. Mit wachsender Komplexität des optimierten Problems muss der Schwellwert der Schrittweitenregelung herabgesetzt werden, um ein ausreichendes Abtasten des Suchraums und damit ein gutes Endergebnis zu gewährleisten. Für die hier getesteten Suchraumgrößen ist das Ergebnis in Tabelle 3.3.2.2 wiedergegeben. Gleichzeitig nimmt die Konvergenzgeschwindigkeit bei komplexeren Problemen, also einer steigenden Anzahl der Suchparameter, deutlich ab. Besteht das Abbruchkriterium des Algorithmus in der Angabe einer Obergrenze für die Anzahl der Schleifenzyklen, dann ist der Suchraum so weit wie möglich einzuschränken, damit der stabile Endwert erreicht werden kann. Nach 50 Generationen mit den hier ermittelten geeigneten Einstellungen der internen Parameter ist Rauschen von 3%, 9% und 14% für 64, 32 und 16 Parameter tolerierbar. Die Zuverlässigkeit der Konvergenz bei kleineren Suchräumen macht sich also auch in verbesserter Stabilität gegenüber Rauschen bemerkbar. Dieser Teil der Arbeit ist bereits zur Veröffentlichung akzeptiert [48].

## Anhang

### A Lasersystem

Als Pumpstrahl dienen die fs-Impulse eines kommerziellen Lasersystems (ClarkMXR CPA-1000). Der Aufbau des Lasersystems ist schematisch in Abbildung 5.1 skizziert. Der Pump-laser des Oszillators ist ein diodengepumpter Nd:YAG-Laser (cw, 532 nm, 2,5 W). Im Ti:Saphir-Oszillator werden durch Kerr-Lens Modenkopplung kurze Pulse moderater Energie erzeugt (80 fs, 3 nJ, 80 MHz Repetitionsrate). Diese Pulse werden im Strecker (PS-Verstärker (TRA-1000) auf mehrere hundert Picosekunden Pulsdauer gestreckt, um dann im regenerativen der Puls  $600\mu\text{J}$  Pulsenergie bei 120 fs Pulsdauer. Der Verstärkerkristall wird durch einen gütegeschalteten blitzlampengepumpten Nd:YAG-Laser (ORC-1000) gepumpt, der Pulse der Energie 6 mJ bei einer Repetitionsrate von 1000 Hz liefert.

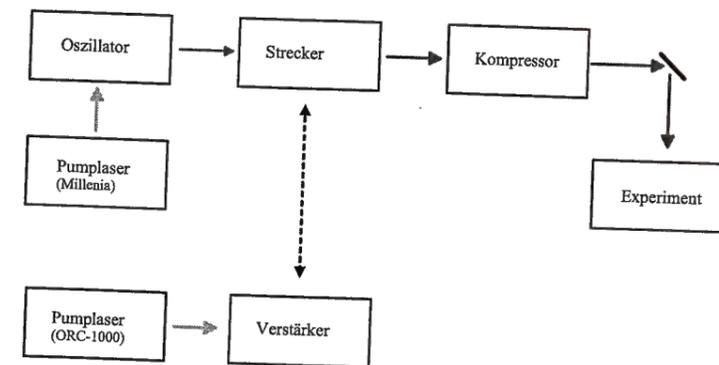


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau des Lasersystems

### B Verwendetes Raman-Medium

Als Raman-aktives Medium wird Methan ( $\text{CH}_4$ ) verwendet, das neben  $\text{H}_2$  das am häufigsten eingesetzte Gas in Raman-Shiftern ist. Der Grund liegt in den hohen Ramanstreuquerschnitten dieser Gase und der vergleichsweise großen Frequenzverschiebung der Stokeslinie (bei  $\text{H}_2$   $4155\text{ cm}^{-1}$ , bei Methan  $2917\text{ cm}^{-1}$ , [38]). Raman-Streuquerschnitte für Methan sind in Abschnitt 4.1.2 in einer Tabelle zusammengefasst. Bei gleichem Druck ist der von Streuquerschnitt von Wasserstoff etwas niedriger (bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und 30 bar ist für Methan ein Streuquerschnitt von  $2,7 \cdot 10^{-30}\text{ cm}^2/\text{sr}$  errechnet worden, für

Wasserstoff  $7,9 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$ , [38]). Außerdem liegt bei Wasserstoff eine wesentlich (etwa um den Faktor 13, [38]) schnellere Dephasierungszeit  $T_2$  vor, was besonders im transienten Regime Methan zum besseren Ramanmedium machen sollte. Die Dephasierungszeit  $T_2$  in Methan beträgt 33 - 13 ps im Bereich 0,1 - 40 bar, die Pulsdauer zum Erreichen der stationären Raman-Verstärkung ist  $\tau_0 \approx 20T_2$ [5]. Bei Pumpulsdauern zwischen 120 fs und 2 ps befindet man sich also immer im transienten Regime.

Die Mode, die durch stimulierte Ramanstreuung in Methan angeregt wird, ist die total-symmetrische C-H-Schwingung ( $\nu_1$ -Mode). Die Wasserstoffatome bilden ein reguläres Tetraeder, das C-Atom besetzt das Zentrum. Die symmetrische C-H-Schwingung entspricht also anschaulich einer Atmungsschwingung des Moleküls. Streuung an dieser Vibrationsmode ( $2917 \text{ cm}^{-1}$ [4]) verursacht eine erste Stokes-Komponente bei 1062,3 nm und eine erste anti-Stokes-Komponente bei 655,8 nm bei einer Anregungswellenlänge von 811 nm. Die stimulierte Ramanstreuung ist selektiv, das heißt nur diese Vibrationsmode mit dem größten Ramanstreuquerschnitt, die am stärksten angeregt wird, setzt sich durch.

### C Untersuchung der Pulsgüte hinter dem Pulsformer

Durch Optimierung werden dem Anregungspuls Phasenfunktionen aufgeprägt, so dass hinter der Ramanzelle bestimmte Anteile des Spektrums erzeugt oder unterdrückt werden. Zur Beurteilung der Optimierungsergebnisse muss ein Referenzpuls zur Verfügung stehen. Es handelt sich bei den vorgestellten Messungen um die ersten mit dem in Kapitel 2 vorgestellten Pulsformeraufbau. Beim Einsatz dieses Pulsformers stellte sich heraus, dass sich die Laserimpulse mit diesem Aufbau zunächst nicht vollständig rekomprimieren ließen, also am Eingang des Pulsformers kürzer waren als am Ausgang. Als Ursache wurde eine zu geringe Oberflächengenauigkeit der verwendeten Zylinderspiegel vermutet. Solange keine besseren Spiegel zur Verfügung standen, wurde der Puls hinter dem Pulsformer durch die Optimierung eines SHG-Signals (siehe Kapitel 3) verkürzt. Abbildung 5.2 zeigt FROG-Bilder des Pulses vor (a) und nach der SHG-Optimierung (b). Man erkennt eine deutliche Verkürzung und die Eliminierung der störenden Flügel. Dieser kürzeste experimentell zugängliche Puls diente als Referenzpuls der Optimierungen. Die Pulsdauer beträgt 130 fs bei einer spektralen Halbwertsbreite von 10 nm.

### D Modifikationen des Aufbaus zur Messung in 4.3.2

Vor der Aufnahme der in Kapitel 4.3.2 vorgestellten Messungen wurde der in Kapitel 4.2 dargestellte Aufbau leicht modifiziert: Anstelle eines Prismas wurden ein RG850 und ein RG830-Filter verwendet, um den Stokes-Puls vom Anregungspuls zu trennen. Das Glasplättchen, mit dem das Weißlicht in das Spektrometer eingekoppelt wird, wurde durch einen Keil ersetzt, um Interferenzen zwischen dem vorderen und hinteren Reflex des Glasplättchens zu vermeiden.

Weiterhin wurde eine Laserjustage vorgenommen und die Zylinderspiegel des Pulsfor-

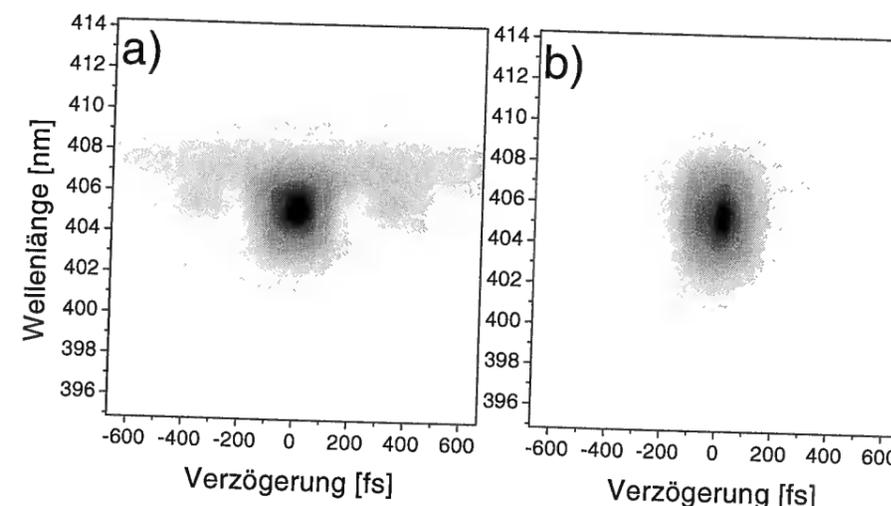


Abb. 5.2: FROG-Bilder des Pulses hinter dem Pulsformer a) ohne Optimierung b) nach Pulsverkürzung durch Optimierung eines SHG-Signals

meraufbaus ersetzt. Die neuen Spiegel haben eine Oberflächengenauigkeit von  $\lambda/4$ , die um den Faktor 8 besser ist, als die der vorher eingesetzten. Der Austausch der Spiegel führt zu vollständiger Rekompression des Laserpulses im Pulsformeraufbau. Durch die Laserjustage verkürzt sich die Pulsdauer auf 115 fs bei einer spektralen Halbwertsbreite von 9 nm, was einem Fourier-limitierten Puls entspricht. Daher entspricht der chirp Null in den gezeigten Daten einem Fourier-limitierten Puls, was die Interpretation erleichtert. Es trat aber (vermutlich durch eine Veränderung des Strahlprofils des Anregungspulses) Selbstfokussierung des Anregungspulses in der Zelle auf, wodurch Intensitätsschwankungen der detektierten Signale entstanden. Dieser Effekt führt dazu, dass sich die Daten von Aufnahme zu Aufnahme etwas unterscheiden. Die gleichen Messungen wurden auch vor den beschriebenen Veränderungen durchgeführt, also bei Abwesenheit von Selbstfokussierung. Die Daten waren dann reproduzierbar und ergaben qualitativ das gleiche Ergebnis, wie die in dieser Arbeit vorgestellten.

## Literaturverzeichnis

- [1] R.L. Carman, F. Shimizu, C.S. Wang, N. Bloembergen, *Phys. Rev. A* **2**, No. 1, 60 (1970)
- [2] S.A. Akhmanov, K.N. Drabovich, A.P. Sukhorukov, A.K. Shchednova, *Soviet Physics JETP* **35**, No. 2, 279 (1972)
- [3] A. Laubereau, W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **50**, No. 3, 607 (1978)
- [4] Krylov et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, No. 12, 2910 (1998)
- [5] I.G. Koprnikov, A. Suda, K. Midorikawa, *Optics Comm.* **174**, 299 (2000)
- [6] I.G. Koprnikov, A. Suda, P. Wang, K. Midorikawa, *Optics Letters* **24**, No. 18, 1308 (1999)
- [7] C. Jordan, K.A. Stankov, G. Marowsky, E.J. Canto-Said, *Appl. Phys. B* **59** 471 (1994)
- [8] N. Zhavoronkov, F. Noack, V. Petrov, V.P. Kalosha, J. Herrmann, *Optics Letters* **26**, No. 1, 47 (2001)
- [9] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K.-L. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000)
- [10] P. Smaglik, *Nature* **406**, 807(2000)
- [11] P. Gaspard, I. Burghardt (Hrsg.), *Chemical Reactions and their Control on the Femtosecond Time Scale. 20. Solvay Conference on Chemistry*, Vol. **101** von Advances in Chemical Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997)
- [12] T.C. Weinacht, L.J. White, P.H. Bucksbaum, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10166 (1999)
- [13] F. Légaré, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, *J. Raman Spectrosc.* **31**, 15 (2000)
- [14] S. Chelkowski, G.N. Gibson, *Phys. Rev. A* **52**, No. 5, 3417 (1995)
- [15] J.-C. Diehls, W. Rudolph, in P.F. Liao, P.L. Kelley, I. Kaminow (Hrsg.) *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, United States of America (1996)
- [16] A.M. Weiner, D.E. Leaird, *Optics Letters* **15**, No. 1, 51 (1990)
- [17] SLM-S 640/12 manual

## LITERATURVERZEICHNIS

- [18] G. Stobrawa, M. Hacker, T. Feurer, D. Zeidler, M. Motzkus, F. Reichel, *Appl. Phys. B* **72**, 627(2001)
- [19] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, United States of America, (1992)
- [20] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge, (1992)
- [21] M.M. Wefers, K.A. Nelson, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, No. 7, 1343 (1995)
- [22] R. Trebino, K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, J.N. Sweetser, M.A. Krumbügel, B.A. Richmann, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, No. 9, 3277 (1997)
- [23] A. Baltuska, M.S. Pshenichnikov, D.A. Wiersma, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, No. 4, 459 (1999)
- [24] G. Taft, A. Rundquist, M.M. Murnane, I.P. Christov, H.C. Kapteyn, K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, M.A. Krumbügel, J.N. Sweetser, R. Trebino, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.* **2**, No.3, 575 (1996)
- [25] D.J. Kane, R. Trebino, *Opt. Lett.* **18**, No. 10, 823 (1993)
- [26] K.W. DeLong, Rick Trebino, *J. Opt. Soc. of Am. A* **11**, 2429 (1994)
- [27] K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, R. Trebino, B. Kohler, K. Wilson, *Opt. Lett.* **19**, 2152 (1994)
- [28] R.S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev Lett.* **68**, 1500 (1992)
- [29] W.S. Warren, H. Rabitz, M. Dahleh, *Science* **259**, 1581 (1993)
- [30] D. Yelin, D. Meshulach, Y. Silberberg, *Opt. Lett.* **22**, No. 23, 1793 (1997)
- [31] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Appl. Phys. B* **65**, 779 (1997)
- [32] D. Zeidler, T. Hornung, D. Proch, M. Motzkus, *Appl. Phys. B* **70**, 125 (2000)
- [33] H.P. Schwefel, *Evolution and Optimum Seeking*, John Wiley & Sons, New York, (1995)
- [34] D.E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization & Machine Learning*, Addison Wesley, Reading, (1997)
- [35] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons, New York, (1975)
- [36] A. Laubereau in W. Kaiser(Hrsg.): *Topics in Applied Physics* **60**, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 35 (1988)
- [37] W. Kaiser, M. Maier, F.T. Arecchi/E.O. Schulz-Dubois: *Laser Handbook 2*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, (1972), 1077

- [38] D.C. Hanna, D.J. Pointer, D.J. Pratt, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22**, No. 2, 332 (1986)
- [39] A. Kazzaz, S. Ruschin, I. Shoshan, G. Ravnitsky, *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 3017 (1994)
- [40] Z. Chu, U.N. Singh, T.D. Wilkerson, *Appl. Optics* **30**, No. 30, 4350 (1991)
- [41] M. Wittmann, A. Penzkofer, *Optics Comm.* **126**, 308 (1996)
- [42] Y.R. Shen, N. Bloembergen, *Physical Review* **137**, No. 6A, 1787 (1965)
- [43] A. Penzkofer, W. Kaiser, *Optical and Quantum Electr.* **9**, 315 (1977)
- [44] H. Kawano, T. Mori, Y. Hirakawa, T. Imasaka, *Optics Comm.* **160**, 277 (1999)
- [45] H. Schröder, private Mitteilung
- [46] J.C. Davis, W.S. Warren, *J. Chem. Phys.* **110**, No. 9, 4229 (1999)
- [47] S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 459 (1997)
- [48] D. Zeidler, S. Frey, K.L. Kompa, M. Motzkus, *Phys. Rev. A*, im Druck

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich besonders während meiner Diplomarbeit unterstützt haben.

Zuerst danke ich Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. K.-L. Kompa für die großzügige Unterstützung meiner Arbeit und die wissenschaftliche Integration auf dem spannenden Gebiet der Femtochemie durch die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Dr. A. Laubereau möchte ich dafür danken, dass er die Betreuung der Arbeit von Seiten der TUM übernommen und sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

Bei Herr Dr. M. Motzkus bedanke ich mich für die ausgiebige Betreuung meiner Arbeit. Seine stete Bereitschaft zu Diskussionen, wertvolle Anregungen und nicht zuletzt seine Begeisterung für das Projekt haben meine Arbeit sehr gefördert.

Herrn Dirk Zeidler danke ich für die Einweisung in die Laborarbeit, aber auch für die ständige Hilfsbereitschaft, das geduldige Beantworten vieler Fragen und die gute Zusammenarbeit im Labor.

Herrn Dr. D. Proch möchte ich für das Korrekturlesen der Arbeit danken.

Bei Herr K. Bauer bedanke ich mich dafür, dass er mit seiner technischen Kompetenz immer für schnelle und gute Lösungen bei der praktischen Umsetzung der Experimente gesorgt hat.

Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Hilfsbereitschaft.

Außerdem danke ich meinen Eltern, die mir während meines ganzen Studiums eine große Stütze waren.



The following is a list of the names of the members of the Society, as recorded in the minutes of the meeting held on the 15th day of January, 1900.

The names are arranged in alphabetical order, and are given in full, with the address of each member, as far as it is known.

The names of the members who have died since the last meeting are marked with a cross.

The names of the members who have been elected since the last meeting are marked with an asterisk.

The names of the members who have been re-elected are marked with a dagger.

The names of the members who have been elected to the office of President are marked with a double dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Vice-President are marked with a triple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Secretary are marked with a quadruple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Treasurer are marked with a quintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Librarian are marked with a sextuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Auditor are marked with a septuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Council are marked with an octuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Society are marked with a nonuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a decuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with an undecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a dodecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a tredecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a quattuordecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a quindecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a sexdecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a septendecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with an octodecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a novendecuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a vigintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a trigintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a quadragintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a quinquagintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a sexagintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a septuagintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with an octogintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a nonagintuple dagger.

The names of the members who have been elected to the office of Chairman of the Committee on the Affairs of the Royal Society of Medicine are marked with a centuple dagger.