

Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung

von Gesine Steudle ¹

Betreuer: Dr. Cynthia Aku-Leh

Max-Born-Institut, Gebäude C, Z 1.5 , Tel: (030)6392-1474

Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin

email: akuley@mbi-berlin.de

oder

Markus Breusing

Max-Born-Institut, Gebäude C, Z 2.14 , Tel: (030)6392-1414 oder 1495

Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin

email: breusing@mbi-berlin.de

Versuchsdauer: 1 Tag

1 Physikalische Grundlagen

1.1 Nichtlineare Optik

Eine auf einen Körper einfallende Lichtwelle $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ erzeugt in dem betreffenden Medium ein oszillierendes Dipolmoment. Bei kleinen Feldintensitäten geht man näherungsweise von einem linearen Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und erzeugtem Dipolmoment aus,

$$\vec{P}(\omega) = \chi(\omega) \vec{E}(\omega), \quad (1)$$

wobei $\chi(\omega)$ die lineare Suszeptibilität beschreibt.

Mit zunehmender Intensität des einfallenden Lichtes findet man, daß die optischen Eigenschaften intensitätsabhängig werden. Viele der resultierenden optischen Phänomene lassen sich durch die Verallgemeinerung von Gl.(1) mit der Entwicklung nach Potenzen von $\vec{E}(\omega)$, beschreiben:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E}(\omega_1) + \chi^{(2)} : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) + \chi^{(3)} : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \vec{E}(\omega_3) + \dots \quad (2)$$

Normalerweise sind die nichtlinearen Effekte nicht nachweisbar. Mit Lasern lassen sich allerdings Leistungsdichten erzielen, die diese nichtlineare Beiträge zur Polarisierbarkeit erzeugen können.

Aufgrund des sich zeitlich ändernden Polarisationsvektors \vec{P} wird eine neue elektromagnetische Welle erzeugt und abgestrahlt. Um zu verstehen, welche Frequenzen diese als

¹Diese Versuchsanleitung wurde im Rahmen des F-Praktikums als Sonderversuch erstellt.

Folge der nichtlinearen Terme besitzen kann, werde beispielsweise der Fall einer nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ betrachtet. Bei zwei einfallenden Wellen mit Frequenz-Komponenten ω_1 und ω_2 , d.h.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (3)$$

gilt dann für die induzierte Polarisation:

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) &= \chi^{(2)} \vec{E}(t)^2 \\ &= \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c.] \\ &\quad + \chi^{(2)} \cdot 2[E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Polarisation lässt sich also schreiben als:

$$\vec{P}(t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (5)$$

mit den Amplituden $P(2\omega_1) = \chi^{(2)} E_1^2$, $P(2\omega_2) = \chi^{(2)} E_2^2$, $P(\omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)} \cdot 2E_1 E_2$, $P(\omega_1 - \omega_2) = \chi^{(2)} \cdot 2E_1 E_2^*$ sowie $P(0) = \chi^{(2)} \cdot 2(E_1 E_1^* + E_2 E_2^*)$ für die verschiedenen Frequenzkomponenten. Es entsteht bei dem Prozess also elektromagnetische Strahlung der Frequenzen $2\omega_1$ und $2\omega_2$ (Zweite-harmonische Erzeugung, SHG), $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$ (Summen- bzw. Differenzfrequenzerzeugung, SFG bzw. DFG) und 0 (optische Gleichrichtung).

Analog kann man zeigen, dass bei einem nichtlinearen Prozess dritter Ordnung basierend auf $\chi^{(3)}$ Licht der Wellenlängen ω_k , $3\omega_k$, $2\omega_k + \omega_l$, $2\omega_k - \omega_l$, $\omega_k + \omega_l + \omega_m$ und $\omega_k + \omega_l - \omega_m$ (mit $k, l, m \in \{1, 2, 3\}$) erzeugt wird. Man spricht bei Prozessen dieser Art vom Vier-Wellen-Mischen (wegen der einfallenden Wellen mit den Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 sowie der durch das sich ändernde Dipolmoment $\vec{P}(t)$ erzeugten). Die Kohärente Anti-Stokes Raman Streuung (CARS) ist ein Spezialfall des Vier-Wellen-Mischens; die erzeugte CARS-Frequenz beträgt $2\omega_1 - \omega_2$.

Allgemein gilt, daß $\chi^{(n)}$ Tensoren $n + 1$ -ter Stufe sind mit jeweils n^2 Komponenten. Dies wird aus der Komponentenschreibweise von z.B. $\vec{P}^{(3)}$ deutlich:

$$P_i^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l \quad (6)$$

$\chi^{(n)}$ spiegelt die Symmetrie des Medium wieder und auf Grund von Symmetrierauswahlregeln sind viele Komponenten identisch oder null.

1.2 Raman-Streuung

Raman-Streuung ist die inelastische Streuung von Photonen in einem Medium. Inelastische Streuung heißt, daß sich das Medium vor und nach dem Streuprozess in unterschiedlichen Energiezuständen befindet. Der Prozess erfolgt dabei z.B. unter Beteiligung von Vibrationsanregungen von Moleküleigenschwingungen. Abb. 1 zeigt die Energieschemata für die als Stokes- bzw. Antistokes-Streuung bezeichneten Prozesse.

Das gestreute Raman-Licht ist nicht kohärent und wird in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Die Intensitäten der Ramanlinien sind proportional zur eingestrahnten Intensität des Pumplasers, d.h., in der Entwicklung von \vec{P} nach Potenzen von \vec{E} ist nur der lineare Term entscheidend (linearer optischer Prozess).

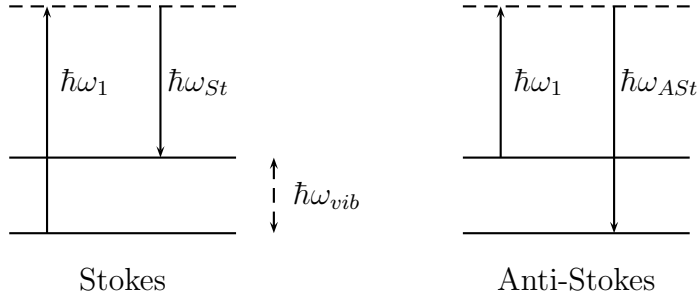


Abbildung 1: Energieschemata für Stokes- bzw. Antistokes-Raman-Streuung. ω_{vib} ist hierbei die Frequenz der beteiligten Schwingungsmode.

1.3 CARS

Bei der kohärenten Anti-Stokes Raman Streuung (CARS) handelt es sich um induzierte Antistokes-Streuung. Dabei werden selektiv nur bestimmte Vibrationsmoden angeregt. Zur resonanten Anregung einer Schwingungsmode der Energie $\hbar\omega_{vib}$ werden dazu zwei Laser der Wellenlängen ω_1, ω_2 mit $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{vib}$ benötigt. Abb. 2 zeigt das Energieschema für einen CARS-Prozess und schematisch den Versuchsaufbau.

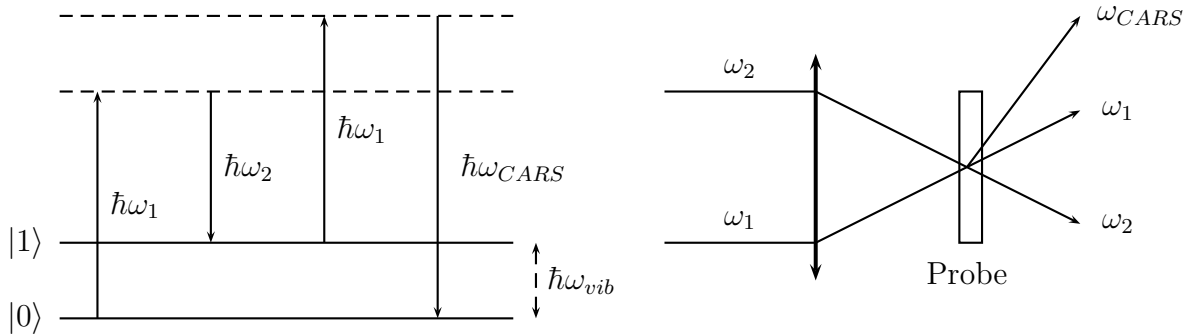


Abbildung 2: Energieschema und schematischer Versuchsaufbau für CARS.

Für die Energie- und Impulserhaltung muss gelten:

$$\omega_{CARS} = 2\omega_1 - \omega_2, \quad (7)$$

sowie

$$\vec{k}_{CARS} = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2. \quad (8)$$

Letzteres hat zur Folge, dass das Streulicht nur in Richtung \vec{k}_{CARS} abgestrahlt wird (vgl. Abb. 2). Im Gegensatz zur inkohärenten Raman-Streuung ist CARS daher phasenangepasst. Obwohl $\chi^{(3)}$ kleiner ist als $\chi^{(1)}$ sind bei CARS größere Signalintensitäten als bei Raman-Streuung möglich.

Im Folgenden bezeichne δ die Differenz der beiden Laserfrequenzen, also $\delta = \omega_1 - \omega_2 = \omega_{CARS} - \omega_1$. D.h. bei festem ω_1 entspricht eine Intensitätsmessung des CARS-Lichtes in

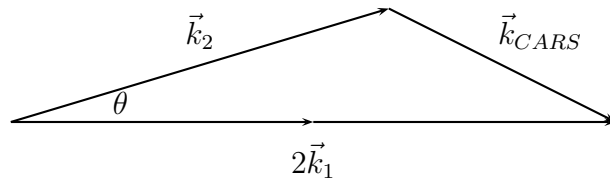


Abbildung 3: Erhaltung der Wellenvektoren bei CARS

Abhängigkeit von δ einer Messung in Abhängigkeit von ω_{CARS} .
Für die Intensität des CARS-Lichtes gilt:

$$I(\delta) \propto |\chi^{(3)}|^2 \quad (9)$$

Durch die einfallende elektromagnetische Strahlung wird eine Vibrationsmode des bestrahlten Moleküls angeregt. Nimmt man an, daß diese als gedämpfter harmonischer Oszillator beschrieben werden kann, so ergibt sich für $\chi^{(3)}$ eine Lorentzfunktion (vgl. [1], Kapitel 9.3)

$$\chi_{CARS}^{(3)} \simeq \chi_{NR}^{(3)} + \frac{A}{\delta - \omega_{vib} + i\Gamma} \quad (10)$$

Dabei bestimmt $\chi_{NR}^{(3)}$ einen nichtresonanten, also im wesentlichen frequenzunabhängigen Signalbeitrag. Γ ist als Dämpfungskonstante ein Maß für die Breite der Funktion und ist mit der Lebensdauer der Schwingungsanregung verknüpft. A entspricht den Übergangsmatrixelementen der am Gesamtprozess beteiligten optischen Übergänge. Abb. 4 zeigt einen typischer Intensitätsverlauf wobei $\chi_{NR}^{(3)}$ und A positiv und reell sind.

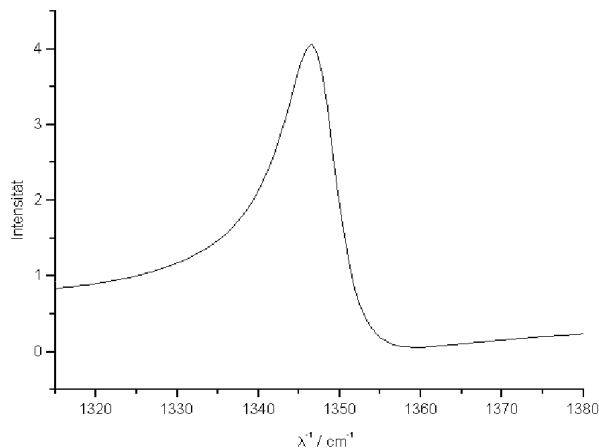


Abbildung 4: Typisches CARS-Spektrum einer Raman Linie.

2 Versuchsbeschreibung

Bei diesem Versuch soll das CARS-spektrum einer Schwingungsmode von Nitrobenzol aufgenommen werden, d.h. es erfolgt eine Messung von I in Abhängigkeit von δ (bzw. ω_{CARS}).

Im Versuch wird das Licht zweier Farbstofflaser (Pumplaser mit ω_1 , Stokeslaser mit ω_2) über eine Anordnung verschiedener Spiegel, Blenden und Linsen unter optimalem Winkel (vgl. Abb. 2, sowie Aufgabe 2) in einer Glasküvette mit Nitrobenzol (gelbliche Flüssigkeit) räumlich und zeitlich zum Überlapp gebracht. Aus dem aus der Probe austretenden Licht wird mit Hilfe einer Blende das CARS-Licht räumlich herausgefiltert und dieses über einen Monochromator mit angeschlossenem Photomultiplier auf seine spektrale Intensitätsverteilung hin untersucht.

Beim Pumplaser handelt es sich um einen schmalbandigen, beim Stokeslaser um einen relativ breitbandigen Laser. Um das CARS-Spektrum aufzunehmen wird nun nicht der Stokeslaser (oder der Pumplaser) durchgestimmt; das Spektrum des Stokeslasers ist ausreichend breit, um den zu untersuchenden Wellenlängenbereich mit der gesuchten Resonanz abzudecken. Es wird also gleichzeitig CARS-Signal über den gesamten Spektralbereich des Stokeslasers erzeugt und es findet erst im Monochromator die spektrale Selektion statt. Dies ist experimentell einfacher als das alternative Durchstimmen eines ebenfalls schmalbandigen Stokeslasers. Die Steuerung des Versuchs und die Aufnahme der Daten erfolgt mit einem PC (Anleitung Messprogramm liegt aus).

3 Vorbereitende Aufgaben

Folgende Aufgaben sind zur Versuchsvorbereitung von jedem Teilnehmer zu bearbeiten. Die Resultate werden zur Durchführung des Versuchs und zur Auswertung gebraucht². Die Rechnungen gehen als Anhang in die Auswertung.

1. Zur Verfügung stehen eine schmalbandige Laserquelle (Pumplaser) mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda_1 = 583,9$ nm. Die Frequenz der zu untersuchenden Schwingungsmode von Nitrobenzol liegt bei ca. 1350 cm^{-1} .
 - a) Welche Wellenlänge λ_2 muss für die breitbandige zweite Laserquelle (Stokeslaser) gewählt werden? Welche Wellenlänge hat die erzeugte CARS-Strahlung?
 - b) Welchen Einfluss haben die Linienbreiten der verwendeten Laserquellen und die Monochromatorauflösung auf die zu messende Breite der Schwingungsresonanz?
2. Da der Brechungsindex des Mediums eine Funktion der Wellenlänge ist, muss ein kleiner Winkel zwischen Pump- und Stokeslicht gewählt werden um Phasenanpassung zu erreichen.

²Der Versuch ist in der Durchführung vergleichsweise einfach, bedarf aber dieser eingehenden Versuchsplanung. Bitte rechtzeitig mit der Bearbeitung beginnen und bei Problemen **vor** dem Versuchstag den Betreuer kontaktieren.

- a) Besorge Dir die entsprechenden Daten für Nitrobenzol für die in 1. berechneten Wellenlängen (Quelle: z.B. Landolt-Börnstein).
 - b) Berechne den optimalen Phasenanpassungswinkel im Medium zwischen Pump- und Stokeslaser.
 - c) Beim Übergang aus der Luft in das Nitrobenzol werden die Laserstrahlen gebrochen. Welcher Winkel muss zwischen den Strahlen in Luft gewählt werden, um im Medium Phasenanpassung zu erreichen?
3. Der zu erwartende CARS-Response des Mediums lässt sich in guter Näherung durch die Suszeptibilität bestehend aus einem schwingungsresonanten und einem nichtresonanten Anteil beschreiben (Gl. (10)). Berechne exemplarisch den Kurvenverlauf der CARS-Intensität $I(\omega_1 - \omega_2) \propto |\chi(3)_{CARS}|^2$ für verschiedene Werte von Γ , $\chi_{NR}^{(3)}$ und A (alle positiv und reell).
 4. Zur Vorbereitung im Boyd bitte Kapitel 1.1, 1.2 bis “Difference-Frequency Generation” und 1.3 verinnerlichen, das Anharmonische Oszillator Modell in 1.4 verstehen und wie es zur Bildung des komplexen Lorentz-Nenners kommt, sich von der Symmetriebetrachtung in 1.5 Abschnitt “Spatial Symmetry ...” und Abb. 1.5.1 verführen lassen, und die quantenmechanische Beschreibung in Kapitel 3.1 und 3.2 studieren soweit die Faszination für das Thema einen trägt.

4 Aufgaben

- a) Vermessung der Laserlinien:
Es sollen beide Laser spektral vermessen werden. Mit Hilfe des schmalbandigen Laser soll durch Austrittsspaltvariation eine Abschätzung des spektralen Auflösungsvermögens des Monochromators erzielt werden. Auf was für ein Gitter lässt dies bei einer Fokusslänge des Monochromators von $f = 640mm$ schliessen?
- b) Vermessung der CARS-Linie:
Es soll nun eine Nitrobenzol Ramanlinie (um $1350cm^{-1}$) mit dem CARS Aufbau vermessen werden. An Statistik denken!
Bestimmung der charakteristischen Werte Γ , A und ω_{vib} .

5 Literatur

- [1] R. W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, 1992.
- [2] W. Demtröder, Laserspektroskopie, Springer, Berlin, 2000.
- [3] C. W. Thiel, Four-Wave Mixing and its Applications