

# Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung

von Gesine Steudle <sup>1</sup>

Betreuer: Dr. Markus Raschke

Max-Born-Institut, Gebäude C, Z 3.8, Tel: (030)6392-1497/1443

Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin

email: raschke@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 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  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , d.h.

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

---

<sup>1</sup>Diese Versuchsanleitung wurde im Rahmen des F-Praktikums als Sonderversuch erstellt.

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  $\omega_k$ ,  $3\omega_k$ ,  $2\omega_k + \omega_l$ ,  $2\omega_k - \omega_l$ ,  $\omega_k + \omega_l + \omega_m$  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  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  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).

## 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.

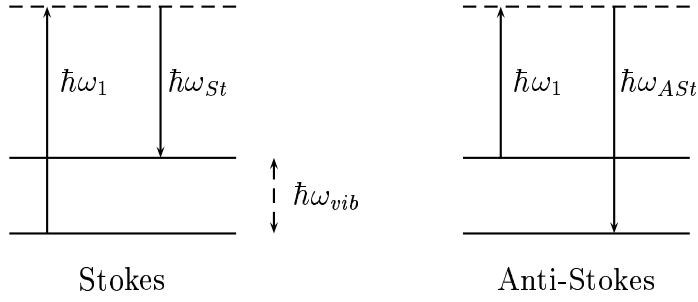


Abbildung 1: Energieschemata für Stokes- bzw. Antistokes-Raman-Streuung.  $\omega_{vib}$  ist hierbei die Frequenz der beteiligten Schwingungsmode.

Zur resonanten Anregung einer Schwingungsmode der Energie  $\hbar\omega_{vib}$  werden dazu zwei Laser der Wellenlängen  $\omega_1, \omega_2$  mit  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{vib}$  benötigt. Abb. 2 zeigt das Energieschema für einen CARS-Prozess und schematisch den Versuchsaufbau.

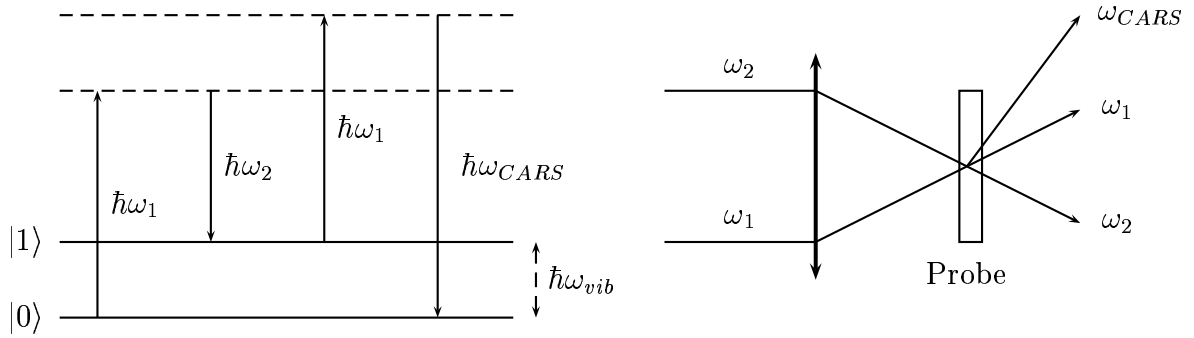


Abbildung 2: Energieschema und schematischer Versuchsaufbau für CARS.

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 phasengangepasst. Obwohl  $\chi^{(3)}$  kleiner ist als  $\chi^{(1)}$  sind bei CARS größere Signalintensitäten als bei Raman-Streuung möglich.

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

Für die Intensität des CARS-Lichtes gilt:

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

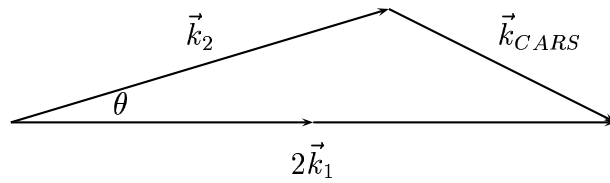


Abbildung 3: Erhaltung der Wellenvektoren bei CARS

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.  $\Gamma$  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.

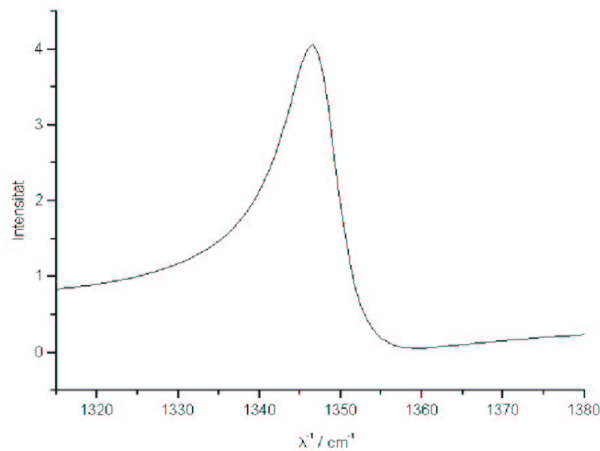


Abbildung 4: Typisches CARS-Spektrum einer Raman Linie.

## 2 Versuchsdurchführung

Bei diesem Versuch soll das CARS-Spektrum einer Schwingungsmode von Nitrobenzol aufgenommen werden, d.h. es erfolgt eine Messung von  $I$  in Abhängigkeit von  $\delta$  (bzw.  $\omega_{CARS}$ ). Aus diesen Spektren sollen in der Auswertung Werte für  $\Gamma$ ,  $A$  und  $\omega_{vib}$  ermittelt werden.

Im Versuch wird das Licht zweier Farbstofflaser (Pumplaser mit  $\omega_1$ , Stokeslaser mit  $\omega_2$ ) 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). Vor Beginn der Aufnahme der CARS-Spektren sollen auch die Spektren des Pump- sowie des Stokeslasers gemessen werden.

### 3 Vorbereitende Aufgaben

Folgende Aufgaben sind zur Versuchsvorbereitung von jedem Teilnehmer zu bearbeiten. Die Resultate werden zur Durchführung des Versuchs und zur Auswertung gebraucht<sup>2</sup>. 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.  $1350$   $\text{cm}^{-1}$ .
  - a) Welche Wellenlänge  $\lambda_2$  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.
  - 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.

---

<sup>2</sup>Der 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.

- 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  $\Gamma$ ,  $\chi_{NR}^{(3)}$  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 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