
Neue Varianten nichtlinear optischer Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung

New methods in nonlinear third harmonic generation microscopy

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von M.Sc. Christian Stock aus Bad Homburg v. d. Höhe

Tag der Einreichung: 18.12.2018, Tag der Prüfung: 21.01.2019

Darmstadt 2019 - D17

Referent: Prof. Dr. Thomas Halfmann

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Walther



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Angewandte Physik
Nichtlineare Optik und
Quantenoptik

Neue Varianten nichtlinear optischer Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung
New methods in nonlinear third harmonic generation microscopy

genehmigte Dissertation von Christian Stock aus Bad Homburg v. d. Höhe

1. Gutachten: Prof. Dr. Thomas Halfmann
2. Gutachten: Prof. Dr. Thomas Walther

Tag der Einreichung: 18.12.2018

Version: v2 (31.01.2019)

Darmstadt - D 17

Christian Stock:

Neue Varianten nichtlinear optischer Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Dispersions-optimierte Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung	7
1.1 Grundlagen der nichtlinear optischen Mikroskopie	7
1.1.1 Nichtlineare Optik	7
1.1.2 Frequenzkonversion im Gaußschen Laserfokus	9
1.2 Experimentelle Realisierung	17
1.2.1 Durchstimmbares Pikosekunden-Lasersystem	18
1.2.2 Messmethodik	20
1.3 Experimentelle Ergebnisse	23
1.3.1 Einzelmessung	23
1.3.2 Dispersionsabhängigkeit	24
1.3.3 Kontrastverbesserung	30
1.4 Fazit	33
2 Optisch stimulierte Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung	35
2.1 Grundlagen: Konzept der optischen Stimulation	35
2.2 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung	42
2.2.1 Überblick	42
2.2.2 Erzeugung der stimulierenden Strahlung	43
2.2.3 Räumlicher Strahl-Überlapp	45
2.2.4 Detektion	49
2.2.5 Zeitlicher Puls-Überlapp	51
2.3 Experimentelle Ergebnisse	54
2.3.1 Abhängigkeit der optisch stimulierten THG von der Pulsverzögerung	54
2.3.2 Zeitlicher Verlauf der intensitäts-modulierten optischen Stimulation	57
2.3.3 Abstrahlcharakteristik der optisch stimulierten THG	58
2.3.4 Leistungsabhängigkeit der optisch stimulierten THG	60
2.3.5 Nutzung der optisch stimulierten THG zur Verbesserung der Auflösung	62
2.3.6 Phasenunabhängiges Signal	67
2.4 Fazit	72
Zusammenfassung und Ausblick	73
Zusammenfassung	73
Ausblick	76

Abstract	77
A Anhang	79
A.1 Leistungsabhängigkeit der optisch stimulierten SHG	79
A.2 Optische Eigenschaften von UK5 Glas	80
A.3 Eigenschaften der UV-Asphäre	81
Literaturverzeichnis	83
Publikationen und Tagungsbeiträge	87
Betreute Bachelor- und Masterarbeiten	88
Danksagung	89

Einleitung

Bereits seit der Entdeckung des Vergrößerungseffekts eines Wassertropfens im ersten Jahrhundert, spätestens jedoch seit der Entwicklung des Mikroskops Ende des 16. Jahrhunderts, strebt der Mensch danach immer kleinere Objekte sichtbar zu machen. Die klassischen Lichtmikroskope nutzen Intensitätsunterschiede aufgrund von Absorptionsunterschieden in der Probe um Kontrast zu erzeugen [1]. Bereits im 17. Jahrhundert konnten Vergrößerungen von fast 300 erreicht werden. Diese ermöglichten völlig neue Einblicke in den Mikrokosmos und machten Forschungsgebiete, wie etwa die Zellbiologie, erst möglich. Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts wurden die Linsen für Mikroskope vor allem nach Erfahrungswerten hergestellt. Dies hatte zur Folge, dass das Auflösungsvermögen durch die mangelnde Qualität der Linsen bestimmt war. Erst nachdem Ernst Abbe in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die physikalischen Grundlagen der Mikroskopie erarbeitet hatte, änderte sich das. Die Folge waren Lichtmikroskope, deren Auflösungsvermögen nur noch durch das Abbe'sche Beugungslimit begrenzt waren.

Die Absorptionsunterschiede sind in vielen dünnen Proben von Natur aus zu gering um ausreichend Kontrast zu erzeugen. So entwickelte man bald Verfahren um Proben anzufärben. Die heute noch wichtigste Anwendung des Anfärbens ist die Fluoreszenzmikroskopie. Dabei wird die Probe typischerweise mit Farbstoffen angefärbt, die kurzwelliges Licht absorbieren und langwelliges Licht emittieren. Wird das emittierte Licht durch optische Filter separiert, sind nur noch fluoreszierende Teile der Probe sichtbar. Das Anfärben der Proben kann jedoch dazu führen, dass Systeme ihr Verhalten ändern oder lebende Proben sterben.

Eine Alternative zum Anfärben der Proben bietet die Phasenkontrastmikroskopie. Hierbei wird die Phase, welche durch den veränderten Brechungsindex beim Durchlaufen der Probe generiert wird, zur Kontrastbildung genutzt. Für die Entwicklung des Phasenkontrastmikroskops wurde Frits Zernike 1953 der Physik Nobelpreis verliehen [1].

Die Entwicklung der Konfokalmikroskopie Mitte des 20. Jahrhunderts ermöglichte es die Tiefenauflösung enorm zu verbessern [2, 3]. Dazu wird eine Blende in die Zwischenbild-Ebene gestellt, so dass nur Strahlen zum Bild beitragen, die aus der passenden Gegenstandsweite kommen. So konnten erstmals präzise dreidimensionale lichtmikroskopische Bilder aufgenommen werden.

Im Jahr 1960 wurde der erste Laser implementiert. Er ermöglichte seitdem eine Vielfalt von neuen Entwicklungen in der Mikroskopie. Zum einen konnten bestehende Techniken weiter verbessert werden. Ein Beispiel hierfür ist die konfokale Fluoreszenzmikroskopie. Diese hat in den vergangenen 30 Jahren zu vielen Erkenntnissen in der Zellbiologie geführt [1]. Die aktuell höchste Auflösung

der Fluoreszenzmikroskopie und der gesamten optischen Mikroskopie bieten die STED-Mikroskope (engl. stimulated emission depletion). Mit ihnen ist es möglich Auflösungen von bis zu 2 nm zu erreichen und das Abbe-Limit zu umgehen. Dazu wird die Fluoreszenz in einem Großteil des Fokus durch stimulierte Emission unterdrückt. Für die Entwicklung der STED-Mikroskopie erhielt Stefan Hell 2014 den Chemie-Nobelpreis.

Nach der Entdeckung des Lasers wurden schon 1965 der erste Ultrakurz-Puls-Laser entwickelt. In fokussierten ultrakurzen Laserpulsen werden solch hohe Intensitäten erreicht, dass Mehr-Photonen Prozesse wie beispielsweise die simultane Absorption zweier Photonen mit einer Wahrscheinlichkeit auftreten, dass sie experimentell genutzt werden können. In der Multiphotonenmikroskopie ist die Intensität der emittierten Strahlung nichtlinear von der Intensität der anregenden Strahlung abhängig. Daher nennt man sie auch nichtlineare optische Mikroskopie. Die nichtlinearen Prozesse finden um ein Vielfaches stärker im Fokussvolumen statt. Daher erreicht man die räumliche Auflösung der Konfokalmikroskopie auch ohne Lochblende. Die emittierte Strahlung wird üblicherweise zu höheren Frequenzen konvertiert. Diese werden separiert und führen zu einem bildgebenden Kontrast. Häufig verwendete nichtlineare Prozesse sind die Zwei-Photonen-Fluoreszenz (engl.: „Two-photon-excited fluorescence“, TPEF), die Mikroskopie mittels Frequenzverdopplung (engl.: „second harmonic generation“, SHG) und Frequenzverdreifung (engl.: „third harmonic generation“, THG), sowie die Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung (engl.: „Coherent Anti-Stokes Raman Scattering“, CARS).

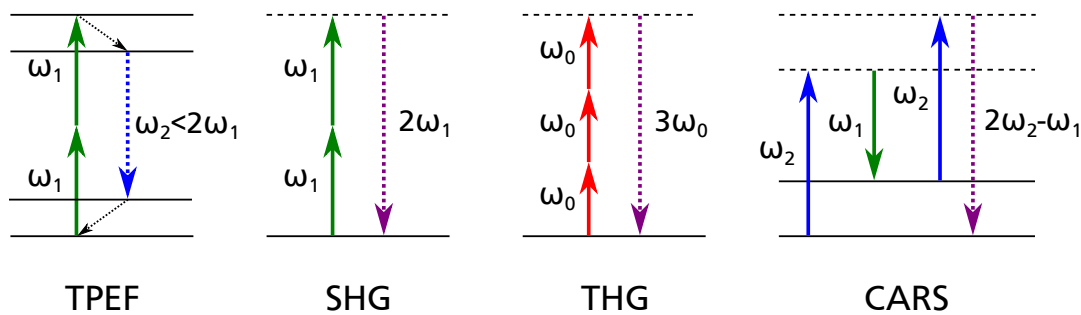


Abbildung 1: Schematische Darstellung prominenter nichtlinearer optischer Prozesse. Hierbei werden die Energieniveaus durch kontinuierliche Linien gekennzeichnet. Die gestrichelten zeigen virtuelle Energieniveaus. Die farbigen kontinuierlichen Pfeile zeigen die anregenden Laserfelder. Die farbigen gestrichelten Pfeile stellen die erzeugten Felder dar. Die schwarz gepunkteten Pfeile stehen für strahlungsfreie Übergänge.

Der Prozess der Zwei(oder mehr)-Photonen-Fluoreszenz führt im Gegensatz zu den anderen nichtlinearen Effekten zu einem Energieübertrag auf die Probe, welcher die Probe durch Erhitzen zerstören kann. Außerdem sind üblicherweise Farbstoffe nötig, welche die Probe verändern oder zerstören können. Die restlichen drei Prozesse gehören zur Gruppe der kohärenten nichtlinearen Prozesse. Sie benötigen keine Farbstoffe und tragen selbst keine Energie in die Probe ein. Die Mikroskopie mittels dieser Prozesse nennt man daher kohärente nichtlineare Mi-

kroskopie (engl.: coherent nonlinear microscopy, CNM). Die CNM ermöglicht insbesondere die Untersuchung von transparenten, heterogenen Proben mit geringer Brechungsindexvariation. Dies sind Proben, bei denen die konventionellen optischen Mikroskope versagen. In solchen Proben können die linearen optischen Eigenschaften nicht genug Kontrast erzeugen. Im Gegensatz dazu zeigen die nichtlinearen optischen Eigenschaften häufig größere Variationen. Wie im Laufe der Arbeit gezeigt wird, genügen aber auch schon sehr kleine Variationen um genug Kontrast zu erhalten. Dank dieser Vorteile hat sich CNM in den vergangenen 20 Jahren zu einem erfolgreichen Werkzeug zur dreidimensionalen Bildgebung entwickelt [4–6]. Die Möglichkeit ohne Farbstoffe und Energieeintrag zu arbeiten macht CNM besonders in der Biologie attraktiv. CARS-Mikroskopie benötigt im Gegensatz zu Mikroskopie mittels Frequenzverdopplung (engl. second harmonic generation microscopy, SHM) [7] und Frequenzverdreifachung (engl. third harmonic generation microscopy, THM) [8] Laser mit zwei Wellenlängen. Daher sind SHM und THM im Allgemeinen leichter zu implementieren. Innerhalb dieser Arbeit wird besonderer Wert auf die THM gelegt, da der Prozess der SHG in zentrosymmetrischen Medien nicht auftritt, während THG unter jeder Symmetrie möglich ist [5].

THM wurde erstmals 1997 von Barad et al. zur Abbildung optischer Fasern ausgenutzt [8]. In den darauf folgenden Jahren hat sie zahlreiche Anwendungen in vielen Forschungsgebieten wie der Biologie [9–12], der Chemie [13], der Materialwissenschaft [9, 14] und der Medizin [15] gefunden. Aufgrund der Gouy-Phasenverschiebung im Gaußschen Fokus kann die frequenzverdreifachte Strahlung nur gemessen werden, wenn der Fokus auf einer Grenzfläche liegt (siehe Kapitel 1.1.2) [8, 16]. Daher zeigt die THM nur Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Medien. Das Arbeiten mit transparenten Proben hat jedoch auch für die THM Nachteile. Das bedeutet im Allgemeinen, dass die Anregung der Atome oder Moleküle weit verstimmt zu Resonanzen stattfindet. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie verhältnismäßig gering. Daher sind auch die Konversionseffizienzen von ungefähr 10^{-8} , bezogen auf den anregenden Laser, sehr gering. Diese begrenzen den Kontrast. Das Kernziel dieser Arbeit ist es daher, den Kontrast in der THM zu verbessern. Die erzeugte TH-Leistung $P_{3\omega}$ an einer Grenzfläche zu Luft oder Vakuum kann vereinfacht abgeschätzt werden durch:

$$P_{3\omega}(\omega) \propto P_{\omega}^3 |\chi^{(3)}(\omega) J(\Delta k(\omega))|^2 \quad (1)$$

Dabei ist P_{ω} die Leistung der fundamentalen (anregenden) Strahlung, $\chi^{(3)}$ die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung, J das Phasenanpassungsintegral und Δk die Phasenfehlpassung zwischen Fundamentaler und dritter harmonischer Wellenlänge (siehe Kapitel 1.1). Eine triviale Lösung zur Verbesserung des Kontrastes ist die Erhöhung der Leistung der fundamentalen Strahlung P_{ω} . Diese ist jedoch zum einen durch das Lasersystem und den experimentellen Aufbau limitiert und zum anderen durch die Probe. Ist die Leistung und damit verbunden die Intensität zu hoch, so kann die Probe beschädigt oder gar völlig zerstört werden. Dabei reicht schon eine minimale Absorption um die Probe aufzuheizen. Bei biologischen Proben liegt die Zerstörschwelle üblicherweise wesentlich niedriger als beispielsweise bei Gläsern. Die Zerstörschwellen bei Bestrahlung

mit ca. 100 fs langen Pulsen bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm und einer Repetitionsrate von etwa 80 MHz betragen zum einen bei Quarzglas etwa 10 TW/cm^2 und zum anderen bei Retinalen Pigmentepithelen der Netzhaut nur ca. 1 kW/cm^2 [17, 18]. Meist liegen die Zerstörschwellen bei biologischen Proben bei weniger als 200 GW/cm^2 [19]. Dies entspricht bei einer Strahltaile von $2 \mu\text{m}$ einer mittleren Leistung von nur 50 mW. Um die Proben zu schonen ist es daher das Ziel, einen möglichst hohen Kontrast bei möglichst geringem Energieeintrag zu erreichen.

Ein weiterer Ansatz ist die Erhöhung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ durch Resonanzen im Medium. Dies ist ein weit verbreiteter Ansatz in der nichtlinearen Optik, um die Konversionseffizienzen beispielsweise in atomaren Gasen zu erhöhen [20–23]. Bisher gibt es jedoch nur wenige Versuche den Kontrast in der THM durch resonant erhöhte Suszeptibilitäten zu verbessern. Untersucht werden dabei meist spezifische molekulare Systeme mit Hilfe verstimmbarer nahinfraroter Laser. Clay et al. analysierten die TH-Leistung von biologisch relevanten Farbstoffen, wie Hämoglobin, an Resonanzen mit ultrakurzen Laserpulsen im Spektralbereich von $0,75 \mu\text{m} - 1,00 \mu\text{m}$ [10]. Dabei fanden sie Belege für Zwei- und Drei-Photonen-Resonanzen und konnten diese für Erhöhungen der TH-Leistungen um den Faktor 2-5 nutzen. Chang et al. stellte ebenfalls in Hämoglobin resonante Verstärkungen der TH-Leistungen um den Faktor 3-5 fest [11]. Dabei nutzte sie Laserpulse im Spektralbereich zwischen $1,2 \mu\text{m} - 1,3 \mu\text{m}$. Tai et al. studierte Hämoglobin in Blutzellen am lebenden Objekt. Dabei konnte eine Verbesserung des Kontrastes um den Faktor 10 im Spektralbereich zwischen $1,2 \mu\text{m} - 1,4 \mu\text{m}$ erreicht werden [24]. Ein typisches Problem bei Resonanzen in Festkörpern und Flüssigkeiten ist, dass sie spektral mit der Größenordnung von 100 nm sehr breit und schwach sind. Dementsprechend begrenzt sind die erreichbaren Verstärkungen in TH-Leistung und Kontrast. Darüber hinaus können die Resonanzen zu verstärkter Absorption der fundamentalen oder dritten harmonischen Strahlung führen. Dabei kann der Energieeintrag in das Medium auch in Relation zum Kontrast auch verschlechtert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zwei neue Varianten zur Verbesserung des Kontrastes vorgestellt:

Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der „Dispersions-optimierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung“. Hierbei geht es darum, durch Variation der Wellenlänge des anregenden Lasers die Phasenfehlanpassung Δk zu optimieren und damit die TH-Leistung zu erhöhen oder zu verringern. Abseits von Resonanzen der Medien ist die nichtlineare Abhängigkeit des Phasenanpassungsintegrals J von der Phasenfehlanpassung dabei der dominierende Faktor (siehe Gleichung 1). Dies wird zum besseren Verständnis zusammen mit den allgemeinen Grundlagen der THM im ersten Abschnitt des Kapitels erläutert. Sowohl das Verstärken der TH-Leistung des untersuchten Merkmals als auch das Verringern der TH-Leistung der umgebenden Strukturen in einer Probe kann den Kontrast erhöhen. Anschließend wird der experimentelle Aufbau und die Methodik der Experimente erläutert. Es folgen die systematischen Experimente, deren Ergebnisse durch Simulationen

bestätigt werden. Den Abschluss des Kapitels bildet ein Fazit zu dem untersuchten Konzept.

Kapitel zwei stellt das Konzept der optischen Stimulation in der THM vor. Dabei wird die Fundamentale zusätzlich mit stimulierender Strahlung der dritten harmonischen Frequenz überlagert. Die Folge ist eine Verstärkung der TH-Leistung, abhängig von der relativen Phase beider Felder zueinander. Der Effekt ist besonders stark, wenn die TH-Leistung in der „normalen“ THM gering ist. Begonnen wird das Kapitel mit einem Abschnitt über die theoretischen Grundlagen der optisch stimulierten THM (OSTHM). Diese bauen auf den Grundlagen des ersten Kapitels auf. Darauf folgt ein Kapitel über den experimentellen Aufbau und die Herausforderungen, welche speziell die OSTHM stellt. Der Abschnitt über die Ergebnisse zeigt dann, dass die optische Stimulation neben der Verstärkung der TH-Leistung auch die Auflösung beeinflusst.

Kapitel 1

Dispersions-optimierte Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung

Schon seit den ersten THM Experimenten von Barad et al. 1997 ist bekannt, dass die Phasenfehlanpassung Δk einen großen Einfluss auf die TH-Leistung hat [8]. Débarre et al. zeigten 2007 den bedeutenden Einfluss einer brechungsindex-angepassten Flüssigkeit in der Probe auf den Kontrast einer THG Abbildung von menschlichen Epithel-Zellen [25].

Im Folgenden wird ein ähnliches Konzept präsentiert. Dabei wird die Frequenzabhängigkeit des linearen Brechungsindex n ausgenutzt um die TH-Leistung signifikant zu beeinflussen. Die Idee ist die Optimierung der Phasenfehlanpassung Δk durch Variation der Fundamentalwellenlänge. Dieses Konzept ist weit verstimmt von Resonanzen einsetzbar und verspricht dort große Wirkung.

In den Grundlagen wird gezeigt, dass die nichtlineare Abhängigkeit des Phasenpassungsintegrals von den Brechungsindizes zu einem starken Einfluss der Dispersion führt. Danach wird der experimentelle Aufbau gezeigt, welcher die Nutzung eines breiten Spektralbereichs ermöglicht, um den Einfluss der Dispersion zu zeigen. Die folgenden Experimente an Grenzflächen von zwei verschiedenen Gläsern zu Wasser bestätigen die Theorie.

1.1 Grundlagen der nichtlinear optischen Mikroskopie

Im folgenden Abschnitt wird die Erzeugung der Strahlung harmonischer Frequenzen durch die Quelle der nichtlinearen Polarisation $P^{(NL)}$ definiert. Darauf aufbauend wird im folgenden Abschnitt zur Frequenzkonversion im Gaußschen Laserfokus die Oberflächensensitivität der nichtlinearen optischen Mikroskopie erklärt. Abschließend wird die TH-Leistung an einer Grenzfläche hergeleitet, die für die Auswertung der folgenden Experimente essentiell ist.

1.1.1 Nichtlineare Optik

Die Basis der nichtlinearen Optik bildet die Wechselwirkung von Licht mit Materie. Grundlegend für die Beschreibung der Wechselwirkung ist die Polarisation des dielektrischen Mediums. Für schwache Lichtfelder lässt sich die Polarisation $\vec{P}_i(\vec{r}, t, \omega)$ der Kreisfrequenz ω am Ort \vec{r} zum Zeitpunkt t in guter Näherung durch die lineare Polarisation darstellen. Diese ist proportional zur eingestrahlenen elektrischen Feldstärke $\vec{E}(\vec{r}, t, \omega)$ [26]:

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t, \omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\vec{r}, t, \omega). \quad (1.1)$$

Die Proportionalitätskonstante ist hierbei das Produkt aus der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$. Erreichen die Lichtfelder jedoch Feldstärken, die nahe des Bereichs der atomaren elektrischen Feldstärke ($E_{Atom} \approx 10^{11} V/m$) liegen, bricht diese Näherung zusammen. Für solch intensive Lichtfelder muss die induzierte Polarisation durch eine Reihenentwicklung dargestellt werden [26, 27]:

$$P_i(\vec{r}, t, \omega_1, \dots, \omega_{pmax}) = \sum_{q,p} P_i^{(q)}(\vec{r}, t, \omega_p). \quad (1.2)$$

Dabei bezeichnet $P^{(q)}(\vec{r}, t, \omega_p)$ hierbei die Polarisation q-ter Ordnung in Richtung des i-ten kartesischen Einheitsvektors (x,y,z), welche mit der Kreisfrequenz ω_p schwingt und $pmax$ ist die Anzahl der Frequenzkomponenten in der Polarisation. Im Allgemeinen ist die Suszeptibilität q-ter Ordnung $\chi^{(q)}(\omega_p, \omega_1, \dots, \omega_q)$ ein Tensor (q + 1)-ter Stufe, welcher die Abhängigkeit der Polarisationsrichtungen und aller q+1 beteiligten Kreisfrequenzen beschreibt. Damit lassen sich die Polarisationen der nächsten beiden Ordnungen wie folgt beschreiben:

$$P_i^{(2)}(\vec{r}, t, \omega_p) = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p = \omega_1 \pm \omega_2) E_j(\vec{r}, t, \omega_1) E_k(\vec{r}, t, \omega_2) \quad (1.3)$$

$$P_i^{(3)}(\vec{r}, t, \omega_p) = \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_p = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) E_j(\vec{r}, t, \omega_1) E_k(\vec{r}, t, \omega_2) E_l(\vec{r}, t, \omega_3). \quad (1.4)$$

Diese Ausdrücke können für die vorliegende Arbeit jedoch vereinfacht werden. Es werden nur ein erzeugendes Feld ($\omega = \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 \dots$) und homogene isotrope Medien $\chi(\omega) = 1/3(\chi_x^{(q)}(\omega) + \chi_y^{(q)}(\omega) + \chi_z^{(q)}(\omega))$ genutzt. Damit vereinfachen sich die kartesischen Komponenten der Polarisation zu:

$$P_i(\vec{r}, t, \omega_1, \dots, \omega_{pmax}) = \epsilon_0 \sum_q \chi^{(q)}(\omega_p, \omega) (E_i(\vec{r}, t, \omega))^q. \quad (1.5)$$

Das elektrische Feld der fundamentalen Laserstrahlung lässt sich durch den Ansatz einer ebenen Welle mit Amplitude $\vec{A}_\omega(\vec{r}, t)$ beschreiben [28]:

$$\vec{E}_\omega(\vec{r}, t) = \vec{A}_\omega(\vec{r}, t) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + k.k. . \quad (1.6)$$

Dabei steht $k.k.$ für das komplex Konjugierte des vorangegangenen Summanden und \vec{k} für den Wellenvektor. Fügt man diesen Ansatz in die Polarisation 3. Ordnung ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t, \omega, 3\omega) = & \epsilon_0 (\vec{A}_\omega(\vec{r}, t))^3 \left(\chi^{(3)}(2\omega - \omega, \omega) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \right. \\ & \left. + \chi^{(3)}(3\omega, \omega) e^{-i(3\omega t - 3\vec{k}\vec{r})} + k.k. \right). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Der erste Term schwingt mit der Kreisfrequenz ω und beschreibt den elektrooptischen Kerr-Effekt. Der hier relevante zweite Term schwingt mit der dreifachen Kreisfrequenz 3ω und ist damit verantwortlich für die Frequenzkonversion. Diese Schwingung der Polarisation ist verantwortlich für die Emission der Strahlung der dritten Harmonischen. Dies kann durch die nichtlineare Wellengleichung im dielektrischen Medium gezeigt werden [26]:

$$\nabla^2 \vec{E}_\omega(\vec{r}, t) - \frac{n^2(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}_\omega(\vec{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}_\omega^{(NL)}(\vec{r}, t). \quad (1.8)$$

Hierbei steht die nichtlineare Polarisation $\vec{P}_\omega^{(NL)}$ für $\vec{P}_\omega - \vec{P}_\omega^{(1)}$. Mit dem Ansatz für die oszillierende Polarisation analog zum elektrischen Feld

$$\vec{P}_\omega^{(NL)}(\vec{r}, t) = \vec{p}_{\omega_p}^{(NL)}(\vec{r}, t) e^{-i(\omega_p t - \vec{k}\vec{r})} + k.k. \quad (1.9)$$

lässt sich Gleichung 1.8 weiter vereinfachen. Dazu betrachtet man die Zeitableitungen der Frequenzkomponenten in Fourierdarstellung [28] und macht die Annahme, dass die zeitliche Variation der einhüllenden Amplitude des Lichtfeldes langsam ist gegenüber der Lichtfrequenz (engl.: slowly varying envelope approximation, SVEA) [26]. Dies gilt für ausreichend lange Lichtpulse mit mehr als einigen wenigen Oszillationsperioden des elektrischen Feldes. Mit $k_\omega^2 = (n_\omega \omega / c)^2$ folgt

$$\nabla^2 \vec{E}_{\omega_p}(\vec{r}, t) - k_{\omega_p}^2 \vec{E}_{\omega_p}(\vec{r}, t) = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_{\omega_p}^{(NL)}(\vec{r}, t). \quad (1.10)$$

Damit ist die durch ein elektrisches Laserfeld induzierte nichtlineare Polarisation eine Quelle für neue elektrische Laserfelder mit Kreisfrequenz ω_p . Um die, für die Mikroskopie nötige Ortsauflösung zu erhalten, ist es nötig das Laserfeld zu fokussieren. Da die TH-Leistung von der dritten Potenz der Intensität abhängt, wird sie fast ausschließlich im Fokussvolumen erzeugt. Gleichzeitig sorgt die Fokussierung dafür, dass mit unverstärkten Lasersystemen Feldstärken erreicht werden können, die stark genug sind nichtlineare Effekte in Medien mit niedrigen nichtlinearen Suszeptibilitäten zu erzeugen. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich daher mit der Frequenzkonversion in Gaußschen Strahlen.

1.1.2 Frequenzkonversion im Gaußschen Laserfokus

Der Gauß-Strahl ist ein häufig benutztes Konzept der paraxialen Optik zur Beschreibung von Laserstrahlen. Er bildet ein Verbindungsglied zwischen Strahlen- und Wellenoptik. In der paraxialen Optik wird angenommen, dass sich die Feldamplitude eines Lichtfeldes in transversaler Richtung nur wenig ändert. Es können also nur achs-nahe Strahlen unter kleinem Winkel zur optischen Achse beschrieben werden. Der Gauß-Strahl ist eine Lösung der homogenen, paraxialen Wellengleichung

$$\nabla_T^2 \vec{A}_\omega(\vec{r}) + 2ik_\omega \frac{\partial \vec{A}_\omega(\vec{r})}{\partial z} = 0 \quad (1.11)$$

nach dem Ansatz 1.6 ohne komplex konjugierten Anteil [29]. Der Gauß-Strahl wird beschrieben durch

$$\vec{A}_{\omega,G}(\vec{r}) = \vec{A}_{\omega,G}(\rho, z) = A_{0,\omega} \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{\rho^2}{w(z)^2}} e^{\frac{ik_\omega \rho^2}{2R(z)}} e^{i\Theta(z)} \vec{e}_A. \quad (1.12)$$

Hierbei bezeichnet $A_{0,\omega}$ die Amplitude und w_0 die Strahltaile (minimaler Strahlradius). Der Strahlradius $w(z)$ gibt den Abstand von der Strahlmitte an, an dem die Feldstärke auf $1/e$ abgefallen ist. Sie ist daher ein Maß für die transversale Ausdehnung des Strahls und ändert sich während der Propagation des Strahls gemäß

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z}{z_R}} \quad \text{mit} \quad z_R = \frac{\pi n_\omega w_0^2}{\lambda}. \quad (1.13)$$

Die Rayleigh-Länge z_R gibt dabei den Abstand von der minimalen Strahltaile an, bei der der Strahlquerschnitt sich verdoppelt. Sie ist damit ein Maß für die longitudinale Größe des Fokus. Der konfokale Parameter $b = 2z_R$ entspricht gerade der doppelten Rayleigh-Länge. Während der Propagation ändert sich auch der Krümmungsradius $R(z)$ der Wellenfronten wie folgt

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_R}{z} \right)^2 \right). \quad (1.14)$$

Von zentraler Bedeutung ist auch die Gouy-Phase $\Theta(z)$ des Gauß-Strahls

$$\Theta(z) = -\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right), \quad (1.15)$$

wie im späteren Verlauf klar wird. Abbildung 1.1 zeigt eine schematische Darstellung eines Gauß-Strahls.

Mit dem Ansatz für das elektrische Feld (1.6) und der resultierenden nichtlinearen Polarisation (1.9) ohne komplex konjugierte Anteile lässt sich Gleichung 1.10 in der paraxialen Näherung vereinfachen [26]. Die paraxiale, nichtlineare Wellengleichung lautet dann

$$\nabla_T^2 \vec{A}_{\omega_p}(\vec{r}, t) + 2ik_{\omega_p} \frac{\partial \vec{A}_{\omega_p}(\vec{r}, t)}{\partial z} = -\frac{\omega_p^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}^{(NL)}(\vec{r}, t, \omega_p) e^{i\Delta k(\omega)z}. \quad (1.16)$$

Die Phasenfehlpassung $\Delta k(\omega)$ beschreibt den Einfluss der Dispersion. Hierbei wurde erneut die Näherung genutzt, dass die Änderung der Feldamplitude wesentlich langsamer ist als die Oszillationen des Feldes (SVEA). Außerdem wurde der Operator $\nabla^2 = \nabla_T^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ in Transversal- und Longitudinalanteil zerlegt. Mit der Polarisation 3. Ordnung der dritten Harmonischen (2. Summand 1.7) wird Gleichung 1.16 zu

$$\nabla_T^2 \vec{A}_{3\omega}(\vec{r}, t) + 2ik_{3\omega} \frac{\partial \vec{A}_{3\omega}(\vec{r}, t)}{\partial z} = -\frac{(3\omega)^2 \chi^{(3)}(3\omega, \omega)}{c^2} (\vec{A}_\omega(\vec{r}, t))^3 e^{i\Delta k(\omega)z}. \quad (1.17)$$

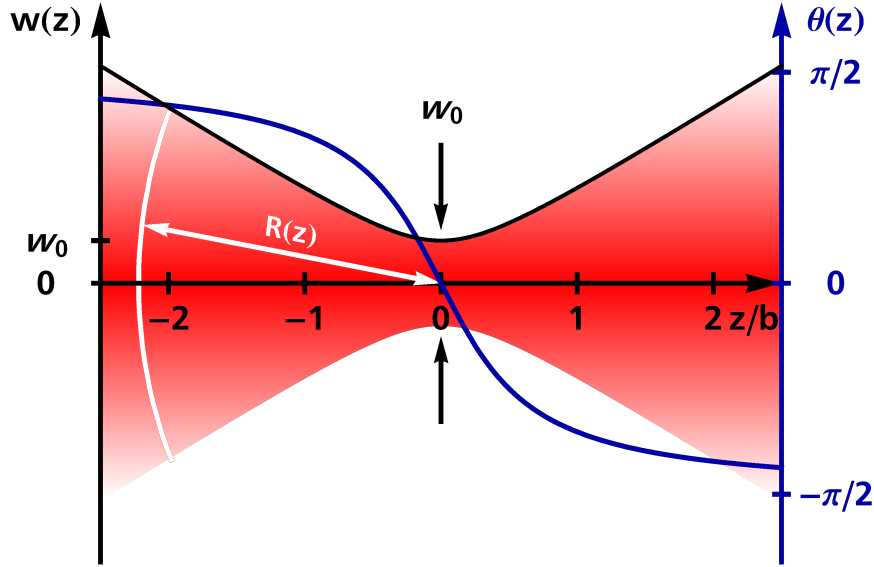


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Gauß-Strahls. Der $1/e^2$ (Intensität) Strahlradius $w(z)$ des Gauß-Strahls ist in Schwarz gegen den Abstand z zum Fokus in Einheiten des konfokalen Parameters b aufgetragen. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf der Gouy-Phase Θ des Gauß-Strahls bei der Propagation durch den Fokus. In Weiß ist eine Phasenfront und deren Krümmungsradius $R(z)$ eingezeichnet.

Ward und New zeigten, dass sich unter der Annahme Gaußscher Strahlen die Amplitude des erzeugten Feldes

$$A_{0,3\omega}(z) = \frac{i3\omega\chi^{(3)}(3\omega, \omega)}{2n_{3\omega}c} A_{0,\omega}^3 \int_{z_0}^z \frac{e^{i\Delta k(\omega)\tilde{z}}}{(1 + i\tilde{z}/z_R)^2} d\tilde{z} \quad (1.18)$$

ergibt [26, 30]. Hierbei steht z_0 für die Eintrittsposition des Lichtfeldes in das Medium und z für die Austrittsposition. Das Integral, auch Phasenanpassungsintegral genannt, lässt sich für ein unendlich ausgedehntes Medium ($z_0 = -\infty$, $z = \infty$) mit Hilfe des Residuensatzes lösen, sodass für die Amplitude des erzeugten Feldes gilt [30, 31]:

$$A_{0,3\omega}(z) = \frac{i3\omega\chi^{(3)}(3\omega, \omega)}{2n_{3\omega}c} A_{0,\omega}^3 \begin{cases} 2\pi z_r^2 \Delta k(\omega) e^{(-z_r \Delta k(\omega))}, & \text{für } \Delta k > 0 \\ 0, & \text{für } \Delta k < 0. \end{cases} \quad (1.19)$$

Die Phasenfehlانpassung ist im Fall der dritten Harmonischen durch $\Delta k(\omega) = 3k_\omega - k_{3\omega} = 3\omega/c(n_{3\omega} - n_\omega)$ gegeben. Im Falle normaler Dispersion ist $\Delta k < 0$. Damit ist bei normaler Dispersion keine Erzeugung der dritten Harmonischen im Medium zu erwarten. Dies gilt ebenso für andere Harmonische. Nur im Fall anomaler Dispersion $\Delta k > 0$ kann am Austritt aus dem Medium die dritte Harmonische erwartet werden. Anomale Dispersion tritt jedoch nur in der Nähe von Resonanzen auf. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Medien ist daher keine THG zu erwarten, wenn der Abstand des Fokus mehrere Rayleighlängen von der nächsten Grenzfläche entfernt ist. Dies ist nötig, damit die Näherung des unendlich ausgedehnten Mediums gültig ist.

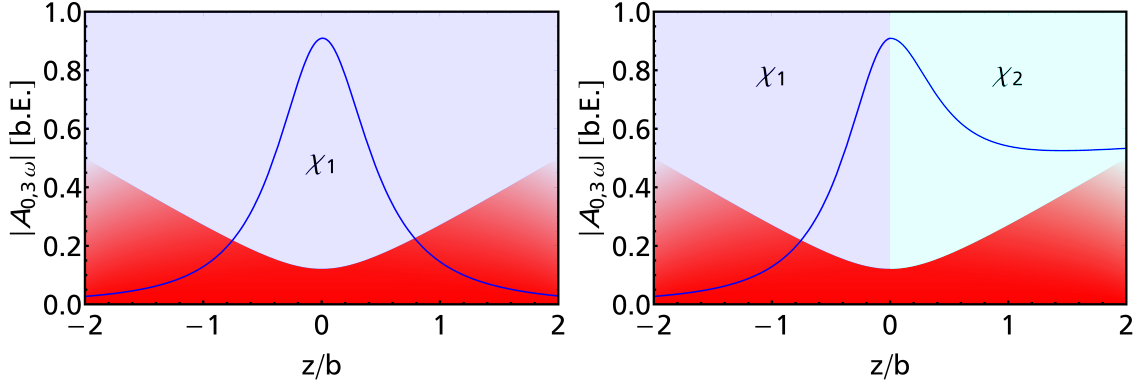


Abbildung 1.2: Berechnung des Betrags der Amplitude der dritten Harmonischen in Medien mit normaler Dispersion in Blau. Aufgetragen ist die Amplitude bei Propagation bis zum jeweiligen Abstand z/b zum Fokus. Gegenübergestellt werden der Verlauf im homogenen Medium (links) und (rechts) an einer Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlicher Suszeptibilität (mit $\chi_2 = 0,2\chi_1$). Zur besseren Einordnung ist zusätzlich der Strahlradius $w(z)$ in Rot angedeutet.

Eine anschauliche Erklärung dafür ist, dass die Amplitude, die vor dem Fokus aufgebaut wurde, mit der Amplitude, die nach dem Fokus aufgebaut wird, destruktiv interferiert. Verantwortlich dafür ist die Gouy-Phase des Gauß-Strahls. Trifft der Fokus nun auf eine Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlicher Suszeptibilität $\chi^{(3)}$, können beide Teile nicht mehr vollständig destruktiv interferieren. Abbildung 1.2 zeigt die Amplitude der dritten Harmonischen beim Durchlaufen des Fokus. Auf der linken Seite ist der Fall eines homogenen Mediums zu sehen und die rechte Abbildung zeigt den Fall einer Grenzfläche zwischen zwei Medien. Die Amplitude der dritten Harmonischen an einer Grenzfläche kann daher wie folgt dargestellt werden [8]:

$$A_{0,3\omega}(z) = \frac{3\omega}{2c} A_{0,\omega}^3 \left| \frac{\chi_1^{(3)}(3\omega, \omega)}{n_{1,3\omega}} \int_0^\infty \frac{e^{i\Delta k_1(\omega)\tilde{z}} d\tilde{z}}{(1 + i\tilde{z}/z_{R,1})^2} - \frac{\chi_2^{(3)}(3\omega, \omega)}{n_{2,3\omega}} \int_0^\infty \frac{e^{i\Delta k_2(\omega)\tilde{z}} d\tilde{z}}{(1 + i\tilde{z}/z_{R,2})^2} \right|. \quad (1.20)$$

Dabei kann die erzeugte Amplitude und damit das Integral auf die zwei Bereiche in Medium 1 und Medium 2 aufgeteilt werden. Um die messbare Leistung zu erhalten, muss über die Intensität des Gauß-Strahls integriert werden $P_G = n\epsilon_0 c \pi w_0^2 |A_0|^2$ [26]:

$$P_{3\omega} = P_\omega^3 \kappa(\omega) \left| \frac{\chi_1^{(3)}(3\omega, \omega) b_1(\omega) J(b_1 \Delta k_1)}{\sqrt{n_{1,3\omega} n_{1,\omega}^3}} - \frac{\chi_2^{(3)}(3\omega, \omega) b_2(\omega) J(b_2 \Delta k_2)}{\sqrt{n_{2,3\omega} n_{2,\omega}^3}} \right|^2, \quad (1.21)$$

mit

$$\kappa(\omega) = \frac{9\omega^2}{4\pi^2\epsilon_0^2c^4W_0^4}. \quad (1.22)$$

Dabei wurde der materialunabhängige Parameter $\kappa(\omega)$ eingeführt und zusätzlich das Phasenanpassungsintegral durch die Substitution $b = 2z_R$ und $\Phi = z/b$ transformiert

$$J(b_j\Delta k_j) = \int_0^\infty \frac{e^{ib_j(\omega)\Delta k_j(\omega)\Phi} d\Phi}{(1 + 2i\Phi)^2}. \quad (1.23)$$

Damit durch die Substitution nicht die Bedeutung des Phasenanpassungsintegrals geändert wird, wird $b \cdot J(b\Delta k)$ weiter als Phasenanpassungsintegral bezeichnet. Abbildung 1.3 a) zeigt die Abhängigkeit des Phasenanpassungsintegrals von der Phasenfehlانpassung Δk in einem heterogenen Medium. Der Wert von $b \cdot J$ fällt von seinem Maximum bei $\Delta k=0$ ähnlich der Funktion $1/(1.2 + 0.6x)$ und nähert sich für großes Δk der Null.

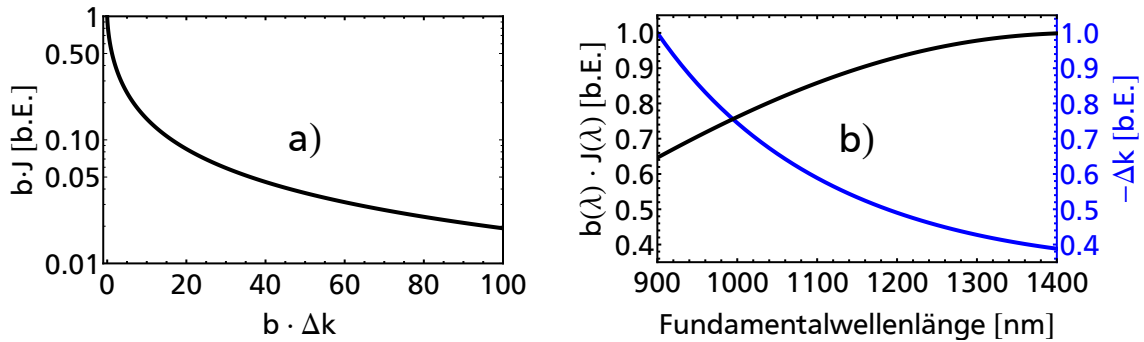


Abbildung 1.3: a): Abhängigkeit des Phasenanpassungsintegrals von der Phasenfehlانpassung Δk in einem heterogenen Medium. Der Fokus liegt auf der Grenzfläche zwischen Vakuum und dem Medium. b): Abhängigkeit des Phasenanpassungsintegrals (schwarz) und der Phasenfehlانpassung Δk (blau) von der Fundamentalwellenlänge an der Grenzfläche von Wasser zu Vakuum. Der Fokus liegt auf der Grenzfläche zwischen Vakuum und Wasser. Die angegebenen Werte sind auf 1 normiert. ($b = 100 \mu\text{m}$)

Abbildung 1.3 b) stellt die Abhängigkeit des Phasenanpassungsintegrals und der Phasenfehlانpassung von der Fundamentalwellenlänge dar, wenn Wasser als Probe genutzt wird. Die Phasenfehlانpassung Δk sinkt von 900 nm bis 1400 nm um mehr als die Hälfte, obwohl sich die Brechungsindizes n_ω und $n_{3\omega}$ nur um weniger als 1 % ändern. Dies führt dazu, dass der Wert des Phasenanpassungsintegrals im gleichen Spektralbereich um ca. 50 % ansteigt. So wirken sich bereits kleine Änderungen der Brechungsindizes stark auf die Phasenfehlانpassung und darüber auf das Phasenanpassungsintegral aus.

Werden die Brechungsindizes durch Ausnutzen der Dispersion optimiert, lässt

sich die TH-Leistung an einer Grenzfläche deutlich verstärken oder abschwächen. Die TH-Leistung, die unter den Bedingungen von Abbildung 1.3 b) an einer Wasser-Vakuum-Grenzfläche entsteht, zeigt Abbildung 1.4. Die TH-Leistung hängt quadratisch vom Wert des Phasenanpassungsintegrals ab (vgl. Gleichung 1.21). Daher steigt sie von 900 nm bis 1400 nm auf etwa das 2,5-fache an.

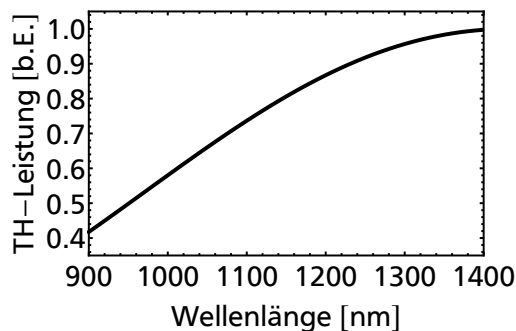


Abbildung 1.4: Abhängigkeit der erzeugten TH-Leistung an einer Wasser-Vakuum-Grenzfläche von der Fundamentalwellenlänge. ($b=100 \mu\text{m}$)

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die erzeugte TH-Leistung an einer Grenzfläche durch die Phasenanpassungsintegrale stark nichtlinear von den Brechungsindizes abhängt. Dazu kommt eine quadratische Abhängigkeit von den nichtlinearen Suszeptibilitäten, die besonders in der Nähe von Resonanzen eine wichtige Rolle spielt. Nötig für eine resonante Überhöhung der nichtlinearen Suszeptibilität ist eine Ein-, Zwei- oder Drei-Photonen-Resonanz [20, 26]. Dies bedeutet, dass ein, zwei oder drei Photonen gerade die Energiedifferenz eines Übergangs im Atom oder Molekül treffen. Mit steigender Verstimmung $\Delta\omega$ zur Resonanz wird der Effekt proportional zu $1/\Delta\omega$ schwächer. Wird das erzeugende Laserfeld resonant eingestrahlt, so entstehen verstärkt Kohärenzen und damit auch mehr dritte Harmonische. Außerhalb der Mikroskopie konnte dieser Effekt bereits vielfach gezeigt werden [20, 22]. Überhöhungen von $\chi^{(3)}$ um mehr als zwei Größenordnungen und damit TH-Leistungen um mehr als vier Größenordnungen sind möglich [21]. Um dieses zu erreichen, werden meist Gase oder Dämpfe genutzt. Diese besitzen schmale Resonanzen (FWHM: GHz, mit möglichst wenig Dopplerverbreiterung), da sie auf Grund ihrer niedrigen Dichte verhältnismäßig wenig von Verbreiterungsmechanismen betroffen sind. In der Mikroskopie werden jedoch üblicherweise Flüssigkeiten oder Festkörper untersucht. Diese haben eine große Dichte und daher starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bestandteilen. Die durch Druckverbreiterung stark homogen verbreiterten Resonanzen überlappen häufig mit den nächstgelegenen Resonanzen, sodass sie eine große kontinuierliche Resonanz bilden (FWHM: THz). Für eine optimale Verstärkung der THG muss das Spektrum des Laserpulses mit der Breite der Resonanz übereinstimmen und gleichzeitig eine möglichst hohe spektrale Leistungsdichte aufweisen. Die Flanken spektral breiter Pulse und breiter Resonanzen überlappen fast im gesamten nutzbaren Spektrum. Eine geringe Verstärkung durch Resonanzen findet also fast überall statt. Daher liegt die Überhöhung von $\chi^{(3)}$ durch spek-

tral breite Resonanzen üblicherweise unter 5 und ist im Vergleich schwach [10]. Ein weiteres Problem der resonant verstärkten THG, ist die Absorption. Nutzt man eine Ein- oder Drei-Photonen-Resonanz so wird die Fundamentale oder die dritte Harmonische im Medium stark absorbiert. Das kann die Probe zerstören und widerspricht damit den Zielen dieser Arbeit.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind unter Ausnutzung der paraxialen Näherung berechnet worden. Daher müssen die Grenzen der Theorie beachtet werden. Dazu definieren wir zunächst die numerische Apertur $NA = n \sin(\alpha) = D/2f$ als Maß für das Fokussierungsvermögen einer Linse. Dabei steht α für den halben Öffnungswinkel des Fokus (im Unendlichen), D ist die freie Apertur und f die Brennweite der Linse. Die Fehler durch die paraxiale Näherung liegen bis zu einer NA von 0,5 bei $< 5\%$. Für den Fall starker Fokussierung muss auch berücksichtigt werden, dass die Phasenfehlانpassung durch die Gouy-Phase $\Delta k_G = \pi/2b$ beim Durchlaufen des Fokalbereichs größer werden kann als die Phasenfehlانpassung durch Dispersion $\Delta k(\omega) = 3\omega(n_{3\omega} - n_\omega)/c$. Daher sollte der konfokale Parameter b nicht kleiner werden als die Kohärenzlänge $l_c = \pi/\Delta k$. Unter den Bedingungen in den Experimenten aus Abschnitt 1.3 ist $l_c = 5 \mu\text{m}$. Daher behalten die Berechnungen ihre Gültigkeit bis zu einer NA von ca. 0,4 [32].

Mit den Ergebnissen dieses Grundlagenkapitels kann das Verhalten der TH-Leistung an Grenzflächen unter dem Einfluss der Dispersion verstanden werden. Die anschließenden Experimente sollen an Grenzflächen zu Wasser durchgeführt werden, da es ein weit verbreitetes Medium ist, das besonders für biologische Proben sehr wichtig ist. Abbildung 1.5 zeigt die Absorptionsspektren von Wasser und der beiden im Folgenden verwendeten Gläser.

Zum Analysieren der Dispersionsabhängigkeit wird Laserstrahlung im Spektralbereich von 1010 nm bis 1340 nm genutzt. Die spektralen Bereiche der Fundamentalen und dritten Harmonischen sind in Abbildung 1.5 grau hinterlegt. Die Strahlungsquelle wird so gewählt, dass die Medien bis auf eine schwache Resonanz in Wasser nur minimale Absorption aufweisen. Dies ist typisch für diesen Spektralbereich. Eine kurzwelligere Fundamentale erzeugt eine dritte Harmonische tiefer im UV-Bereich, die häufig stärker absorbiert wird. Eine langwelligere Fundamentale wird ebenso häufig stärker absorbiert. Der nah-infrarote Spektralbereich ist außerdem besonders interessant, da immer mehr (nah-infrarote) Faserlaser zur Erzeugung ultrakurzer Pulse eingesetzt werden.

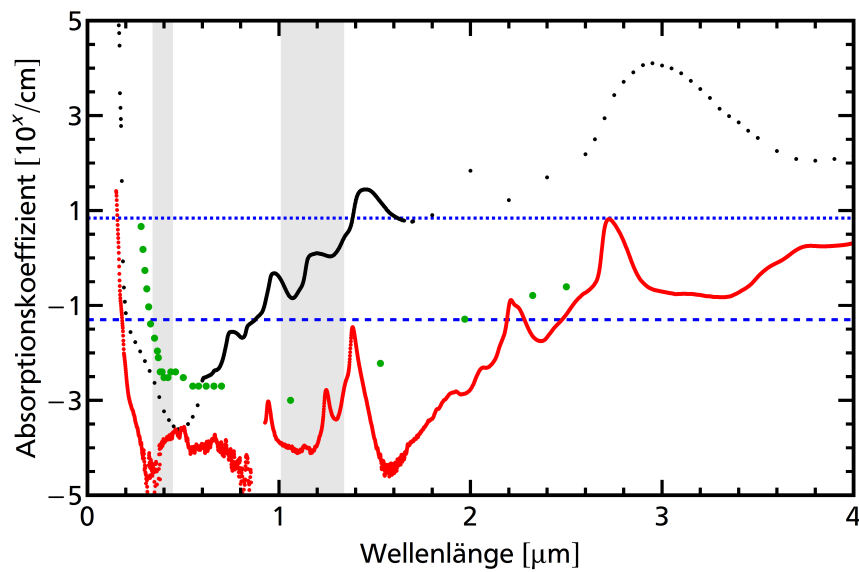


Abbildung 1.5: Verlauf der Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge in Wasser (schwarz) [33, 34], UK5 Glas (grün) [35] und Quarzglas (rot). Die blauen horizontalen Geraden zeigen Schwellwerte für 0,5 % (gestrichelt) und 50% (gepunktet) Absorption bei Propagation durch 1 mm Medium. Die grauen Flächen stellen die experimentell genutzten Spektralbereiche dar.

1.2 Experimentelle Realisierung

Im folgenden Abschnitt wird der experimentelle Aufbau zur Untersuchung des Effekts der Dispersion auf die Frequenzverdreifung im Gaußschen Fokus präsentiert. Hierzu soll die Wellenlänge der Fundamental-Strahlung variiert werden, um über die Variation des Phasenanpassungsintegrals die TH-Leistung zu modulieren. Dabei handelt es sich um die Weiterentwicklung eines bereits bestehenden Aufbaus [36]. Ziel war es ausreichend hohe Spitzenintensitäten über einen großen Spektralbereich zur Verfügung zu stellen und die benötigte Zeit zum Variieren der Zentralwellenlänge möglichst gering zu halten. Zunächst wird ein Gesamtüberblick über den Aufbau gegeben, bevor später ausführlicher auf das Lasersystem eingegangen wird. Zum Ende des Abschnitts wird die Methodik für systematische Messungen zur spektralen Abhängigkeit erklärt.

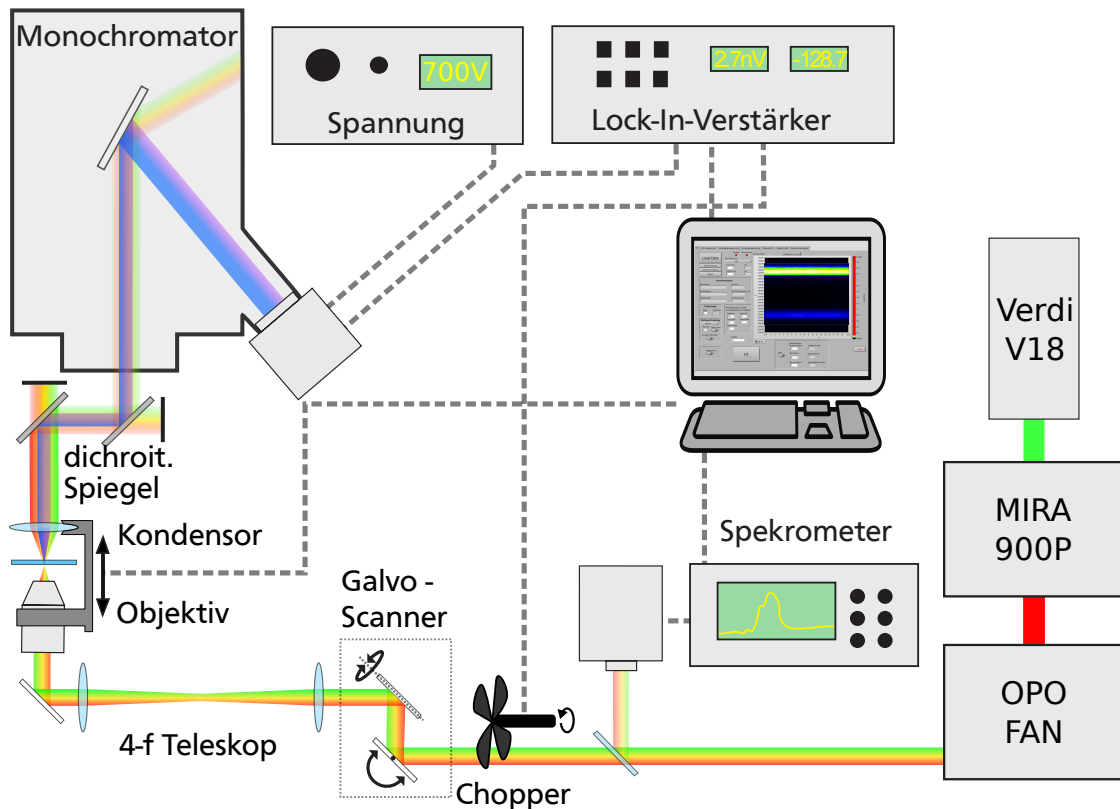


Abbildung 1.6: Schema des experimentellen Aufbaus zur Analyse der dispersions-optimierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung.

Abbildung 1.6 zeigt eine Skizze des gesamten nichtlinearen optischen Mikroskops. Wir nutzen einen optisch parametrischen Oszillator (OPO FAN, APE), der synchron von einem modengekoppelten Titan-Saphir Laser (MIRA 900P, Coherent) gepumpt wird. Das Lasersystem liefert ultrakurze Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge im Spektralbereich von 1000 nm bis 1400 nm bei einer mittleren Leistung von 360 mW. Die Halbwerts-Pulsdauer liegt im Bereich von 1,2 ps bis 1,8 ps und die Repetitionsrate beträgt 76 MHz. Diese können mit Hilfe von Spek-

trometern, Photodioden und einem Autokorrelator analysiert werden. Durch einen Chopper (300CD, SciTec) wird dem Pulszug eine Modulationsfrequenz von bis zu 120 kHz aufgeprägt, die eine Signalverarbeitung mittels Lock-In-Verstärker (450DV2, SciTec) ermöglicht. Dies erlaubt eine starke Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Auf den Lock-In-Verstärker wird in Abschnitt 2.2.4 genauer eingegangen. Das Abrastern der Probe erfolgt mittels zweier galvanischer Spiegel (XLR8 Open Frame Head QS-7, Nutfield) und eines in Strahlrichtung mittels Verschiebetisches (T-LSM025A, Zaber Technologys) fahrbaren Objektivs (A240TM-C, Thorlabs) in 4-f Konfiguration [36]. So wird der Strahl vom Ort der galvanischen Spiegel auf das Objektiv abgebildet und nur der Auftreffwinkel ändert sich. Die zwei galvanometrisch verkippbaren Silberspiegel können den Strahl innerhalb von $500 \mu\text{s}$ in x- und y-Richtung ablenken. Der Verschiebetisch hat eine Schrittweite von $0,05 \mu\text{m}$ und einen maximalen Positionierbereich von 25,4 mm bei einer Repositionierungsgenauigkeit von $1 \mu\text{m}$. Durch Kombination des Verschiebetisches mit galvanometrischen Spiegeln lässt sich die Probe dreidimensional abrastern. Die asphärische Objektivlinse hat eine numerische Apertur (NA) von 0,5. Aufgrund nicht vollständiger Ausleuchtung ist diese im Experiment jedoch auf 0,2 reduziert. Ihre Brennweite beträgt 8 mm. Die Strahltaile beträgt im genutzten Spektralbereich $w_o \approx 1,6 - 2 \mu\text{m}$ und die Rayleighlänge beträgt $z_R \approx 8 - 10 \mu\text{m}$ ($\text{NA} = 0,2$). Nach der Probe wird die erzeugte Strahlung kollimiert und von der Fundamentalen und dem Untergrund separiert. Der erste Schritt der Separierung erfolgt über zwei dichroitische Kaltlichtspiegel, welche für Licht in einem Spektralbereich von 500-1500 nm eine Transmittivität von 85 % besitzen und 330-450 nm zu 99 % reflektieren. Danach folgt ein Monochromator mit einer Halbwertsbreite (engl.: „full width half maximum“, FWHM) von ca. 20 nm und einem nutzbaren Spektralbereich 250-680 nm [37]. Durch den Einsatz von einem Spalt kann die Halbwertsbreite der Transmission auf 1,5 nm reduziert werden. Abschließend wird das erzeugte Licht mit einem Photoelektronenvervielfacher (engl.: „photomultiplier tube“, PMT) (R4220, Hamamatsu) detektiert und vom Lock-In-Verstärker verarbeitet an den Messrechner übergeben.

1.2.1 Durchstimmbares Pikosekunden-Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem optisch gepumpten Titan-Saphir-Laser (MIRA 900P, Coherent). Dieser wird von einem (Verdi V18, Coherent) frequenzverdoppelten Festkörperlaser bei einer Wellenlänge von 532 nm mit einer Leistung von 11 W gepumpt. Der Titan-Saphir-Laser emittiert Laserpulse mit einer Repetitionsrate von 76 MHz bei einer Pulsdauer von ca. 1,4 ps (FWHM). Die typische mittlere Leistung beträgt 2 W bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Ein synchron gepumpter OPO konvertiert die Strahlung in Spektralbereiche von 1000-1400 nm (Signal) und 2-4 μm (Idler), sowie 500-700 nm durch resonatorinterne SHG der Signalstrahlung. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nur die nah-infrarote Signalstrahlung genutzt.

Der OPO besteht aus einem Resonator, in dem die einfallende Pumpstrahlung auf einen periodisch gepolten Lithiumniobat Kristall (PPLN) fokussiert wird (siehe Ab-

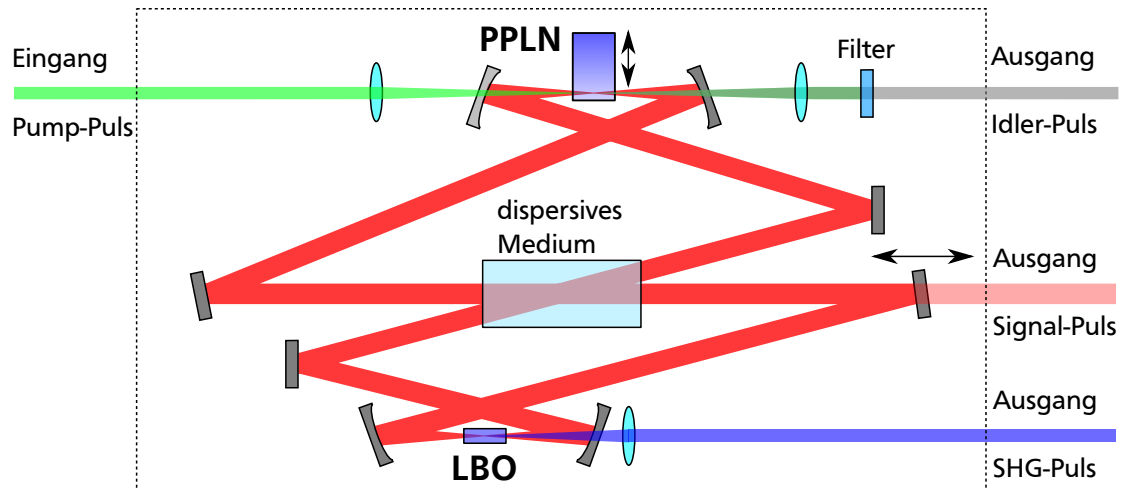


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des automatisierten OPOs. Zentralwellenlänge und spektrale Breite werden durch die automatisierte Variation der Resonatorlänge und der PPLN Position selektiert. Zusätzlich wurde der Ausgang für Idler-Pulse implementiert.

bildung 1.7). Durch Differenzfrequenzmischung wird der Pumpstrahl in einen Signal- und einen Idlerstrahl zerlegt. Die Polungsperiode variiert kontinuierlich mit der Höhe des Kristalls. So wird durch Verschieben des Kristalls, relativ zum Strahl, Quasiphasenanpassung von 1000 nm bis 1400 nm ermöglicht. Die erzeugten spektralen Komponenten der Signalstrahlung werden durch ein stark dispersives Glas zeitlich voneinander getrennt. So kann durch Variation der Resonatorlänge des OPOs die Umlaufzeit der gewünschten spektralen Komponente auf die Repetitionsrate des Titan-Saphir-Lasers synchronisiert werden. Nur wenn die Pulse im Kristall überlagern, kann die Differenzfrequenzmischung die Signalstrahlung weiter verstärken. So wird die gewählte spektrale Komponente überhöht und die gewünschte Wellenlänge selektiert. Zur Frequenzverdopplung wird die Signalstrahlung in einen nichtlinearen Lithiumtriborat-Kristall (LBO) fokussiert. In diesem wird die Phasenanpassung über die Temperatur angepasst. Er ermöglicht eine Konvertierung der Strahlung in den sichtbaren Spektralbereich von 500 nm bis 700 nm. Die Frequenzverdopplung wurde für diese Arbeit nicht benötigt, ist jedoch aufgrund anderer Experimente im Labor dauerhaft implementiert. Dies bedeutet auch, dass die ausgekoppelte Signalstrahlung erheblich von der Phasenanpassungstemperatur des LBO-Kristalls abhängt. Zur Minimierung des Einflusses wird die Temperatur des Kristalls weit weg von der passenden Phasenanpassungstemperatur gehalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der OPO automatisiert. Die manuellen Messschrauben zur Variation der Kristallposition und der Resonatorlänge wurden durch Linearaktuatoren (8CMA06-25/15, Standa) ersetzt. Die Ansteuerung der Linearaktuatoren erfolgt über ein in LabView erstelltes Programm [38]. Dieses ist in der Lage eine Referenzkurve für die optimale Kristallposition und Resonatorlänge jeder Wellenlänge aufzunehmen. Zum Einstellen einer Wellenlänge mit gegebener Referenzkurve benötigt das System dann nur wenige Sekunden. Dabei werden die Referenzparameter eingestellt und auf die Zielwellenlänge (und wahlweise

die Leistung) optimiert. Danach hält das System die Ausgangswellenlänge automatisch auf etwa 0,2 nm konstant. Das in bestimmten Spektralbereichen stark variierende spektrale Profil der Pulse erschwert die präzise Bestimmung der Wellenlänge und spektralen Breite. Dennoch kann die Zeit zwischen zwei Messungen mit Hilfe dieser Automatisierung um mehr als 90 % reduziert werden. Gleichzeitig sind die Einstellungen besser reproduzierbar. Zusätzlich zur Automatisierung wurde der OPO so umgebaut, dass nun auch die erzeugte Idler-Strahlung im Bereich von 2-4 μm für weitere Experimente genutzt werden kann. Beim Ändern der Zentralwellenlänge über den gesamten möglichen Spektralbereich verschieben sich auch weitere Puls-Eigenschaften. Die spektrale Breite der Signal-Pulse variiert von kurzen zu langen Wellenlängen von etwa 1 nm bis 8 nm. Dementsprechend müssten Fourier-limitierte Pulse immer kürzer werden (vergleiche Abschnitt 2.2.5). Da sie jedoch von 1,2 ps bei 1 nm bis 1,8 ps bei 8 nm immer länger werden, muss der Frequenz-Chirp der Pulse deutlich zunehmen. Auch die mittlere Ausgangsleistung variiert von etwa 300 mW bis 400 mW. Um den Einfluss dieser Variationen über den Spektralbereich auf eine Messreihe zu minimieren, werden die einzelnen Messungen auf eine intensitätsunabhängige Größe zurückgerechnet. Die Methodik dazu wird im nächsten Abschnitt erläutert.

1.2.2 Messmethodik

Zur Durchführung systematischer Messreihen über den gesamten nutzbaren Spektralbereich ist es nötig die einzelnen Messdaten von den Schwankungen in der Fundamentalleistung durch Pulslängen und mittlere Leistung zu bereinigen. Da dies mit dem Lasersystem nicht möglich ist, wird das Problem durch die Konstruktion der Probe und die Auswertung der Messdaten gelöst. Die einfachste Möglichkeit die Abhängigkeit von der Fundamentalleistung zu eliminieren ist es, das Verhältnis der erzeugten dritten Harmonischen an zwei unterschiedlichen Grenzflächen als Messgröße zu verwenden. Die Grenzfläche auf die dabei normiert wird, soll über den ganzen Spektralbereich eine möglichst konstant hohe Leistung der dritten Harmonischen (TH-Leistung) emittieren. Aus diesem Grund eignet sich eine Quarzglas-Luft-Grenzfläche besonders gut. Sowohl die lineare Suszeptibilität als auch die Suszeptibilität 3. Ordnung von Quarzglas ändern sich im genutzten Spektralbereich nur sehr wenig, da es dort keine Resonanzen gibt (siehe 1.5). Die geringe Suszeptibilität von Luft kann im Vergleich vernachlässigt werden. Sie ist drei Größenordnungen kleiner als die von typischen Gläsern. Da auch die Veränderung der Brennweite durch chromatische Aberration an beiden Grenzflächen wirkt, wird auch diese korrigiert. In den folgenden Experimenten soll besonders das Verhalten von Wasser und damit Grenzflächen zu Wasser untersucht werden. Wasser ist als lebensnotwendige Flüssigkeit, besonders in biologischen Proben, an den meisten kontrastgebenden Grenzflächen zu finden. Daher ist es von besonderer Relevanz für die Mikroskopie. Die relative Leistung einer Wasser(w)-Quarzglas(q)-Grenzfläche \check{P}_{wq} lässt sich beschreiben als (nach [10])

$$\begin{aligned}
 \tilde{P}_{wq}(3\omega) &= \frac{P_{wq}(3\omega)}{P_{lq}(3\omega)} \\
 &\approx \left| 1 - \frac{\chi_w^{(3)}(3\omega)b_w(\omega)J(b_w(\omega)\Delta k_w(\omega))}{\chi_q^{(3)}(3\omega)b_q(\omega)J(b_q(\omega)\Delta k_q(\omega))} \sqrt{\frac{n_{q,3\omega}n_{q,\omega}^3}{n_{w,3\omega}n_{w,\omega}^3}} \right|^2 \\
 &= \left| 1 - \nu_{wq}(3\omega) \frac{b_w(\omega)J(b_w(\omega)\Delta k_w(\omega))}{b_q(\omega)J(b_q(\omega)\Delta k_q(\omega))} \beta_{wq}(\omega, 3\omega) \right|^2 \quad (1.24)
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 b_i(\omega) &= \frac{2\pi n_i(\omega)w_0^2}{\lambda} = \frac{2n_i(\omega)\lambda}{\pi} \frac{n_i^2(\omega) - NA^2}{NA^2}, \\
 J(b_i\Delta k_i) &= \int_0^\infty \frac{e^{ib_i\Delta k_i\Phi} d\Phi}{(1 + 2i\Phi)^2}, \\
 \beta_{wq}(\omega, 3\omega) &= \sqrt{\frac{n_{q,3\omega}n_{q,\omega}^3}{n_{w,3\omega}n_{w,\omega}^3}} = \frac{1}{\beta_{qw}(\omega, 3\omega)}, \\
 \Delta k_i(\omega) &= 3\omega/c(n_i(3\omega) - n_i(\omega)) \text{ und } \nu_{wq}(3\omega) = \frac{\chi_w^{(3)}(3\omega)}{\chi_q^{(3)}(3\omega)}. \quad (1.25)
 \end{aligned}$$

Der Brechungsindexparameter β fasst die Abhängigkeiten von allen Brechungsindizes zusammen. Aus der relativen Leistung lässt sich auch das Verhältnis der Suszeptibilitäten 3. Ordnung ν_{wq} bestimmen [37]:

$$\nu_{wq}(3\omega) = \beta_{qw}(\omega, 3\omega) \frac{b_q(\omega)J(b_q(\omega)\Delta k_q(\omega))}{b_w(\omega)J(b_w(\omega)\Delta k_w(\omega))} \left(1 \pm \sqrt{\frac{P_{wq}(3\omega)}{P_{lq}(3\omega)}} \right). \quad (1.26)$$

Dazu müssen neben der relativen Leistung nur die NA der Linse und die Dispersion der benutzten Materialien bekannt sein. Aufgrund des nicht bestimmten Vorzeichens des zweiten Summanden in der Klammer von Gleichung 1.26 gibt es jedoch zwei Lösungen für das Verhalten von ν_{wq} : entweder eine Überhöhung oder eine Verminderung des Suszeptibilitätsverhältnisses ν_{wq} . Zur eindeutigen Bestimmung sind dann weitere Informationen über das Verhalten der Suszeptibilitäten von Vorteil. Gibt es keine Resonanzen im relevanten Spektralbereich der beteiligten Medien (siehe 1.5), so sollte es keine lokalen Extrema in der Suszeptibilität geben, sondern nur einen langsamen Trend. Hierbei ist es von Vorteil Grenzflächen zu mehreren Medien zu untersuchen, um entscheiden zu können, welches Medium ein eventuelles Extremum verursacht.

Ist auch das Verhältnis der Suszeptibilitäten bekannt, kann das Verhalten der relativen Leistung mit Gleichung 1.24 berechnet werden.

Für die systematischen Messungen zur Dispersionsabhängigkeit der THG wird im

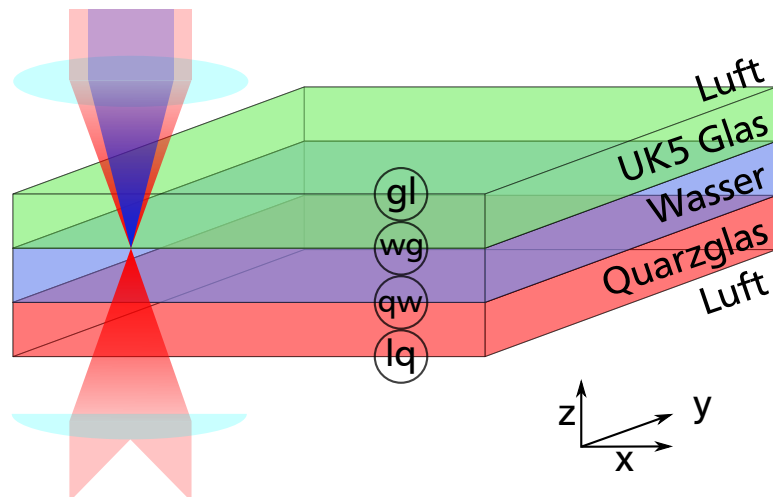


Abbildung 1.8: Aufbau der Probe zur Überprüfung der Messmethode und der Dispersionsabhängigkeit der Erzeugung der dritten Harmonischen an Wasser-Glas-Grenzflächen. Es werden alle vier unterschiedlichen Grenzflächen der Hybrid-Küvette genutzt um Leistungsschwankungen auszugleichen und drei Suszeptibilitätsverhältnisse zu bestimmen. Dicke der Gläser: 1,25 mm, Dicke der Wasserschicht: 1 mm, ausgenutzte NA der Linse: 0,2.

folgenden Abschnitt eine selbst konstruierte Hybrid-Küvette genutzt (siehe Abbildung 1.8). Diese besteht aus UK5 Glas (Schott) auf der Austrittsseite des Lasers und Quarzglas (Suprasil, Heraeus) auf der Eintrittsseite des Lasers. Beide Fenster haben eine Dicke von 1,25 mm und sind 1 mm voneinander getrennt. Gefüllt mit Wasser, entstehen die Grenzflächen Luft-Quarzglas (lq), Quarzglas-Wasser (qw), Wasser-UK5 Glas (wg) und UK5 Glas-Luft (gl). Die Probe ermöglicht den Vergleich vier verschiedener Grenzflächen mit nur einer Messung. Dazu wird der Laserfokus einmal in Propagationsrichtung (z) durch die Probe verschoben. Der Vorteil dabei ist die einfache und schnelle Aufnahme der Daten für alle Grenzflächen, ohne dass sich dabei die experimentellen Bedingungen ändern. Vor dem Einsatz dieser Methode in den Messungen der dispersions-optimierten-THM wurde sie charakterisiert [39]. Dazu wurde die relative Leistung unter Variation der Fundamentalleistung, der PMT-Spannung und der Verstärkung im Lock-In-Verstärker bestimmt. Bei Variationen in der Stärke, in der sie während einer Messreihe auftreten, liegen die Abweichungen der relativen Leistungen unter den Fehlertoleranzen der einzelnen Messungen [39]. Die vier Grenzflächen können also zuverlässig genutzt werden um die TH-Leistung an zwei Grenzflächen in Abhängigkeit der Dispersion sowie die Suszeptibilitätsverhältnisse von Wasser zu beiden Gläsern ν_{wg} und ν_{wq} sowie der Gläser zueinander ν_{qg} zu bestimmen. Zur vollständigen Auswertung werden auch die Reflexionen der Fundamentalen und dritten Harmonischen an den jeweiligen Grenzflächen mit berücksichtigt. Die benötigten Brechungsindizes werden der Literatur entnommen [33, 40] oder direkt vom Hersteller bezogen [35] (siehe Anhang A.2).

1.3 Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden wird zunächst für zwei Fundamentalwellenlängen die Abhängigkeit der TH-Leistung von der z-Fokusposition gezeigt. Dabei wird der Unterschied der maximalen TH-Leistung an den Grenzflächen in Abhängigkeit der Fundamentalwellenlänge deutlich. Diese Abhängigkeit wird dann durch eine systematische Messreihe vorwiegend auf die Dispersion der Brechungsindizes zurückgeführt. Zum Abschluss wird die Erhöhung des Kontrastes bei der Aufnahme eines Schnittes durch die Probe bei zwei Fundamentalwellenlängen veranschaulicht. Die Ergebnisse der dispersions-optimierten-THM wurden in einer internationalen, begutachteten Fachzeitschrift publiziert [32].

1.3.1 Einzelmessung

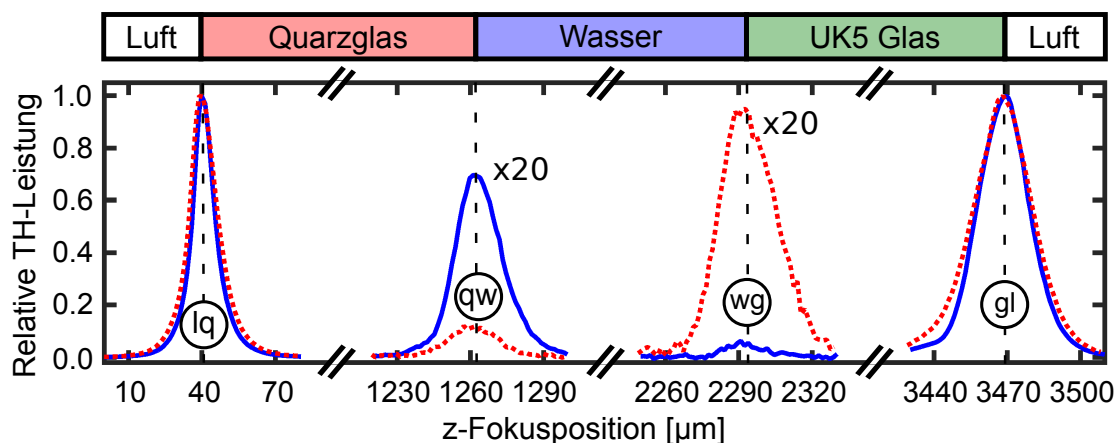


Abbildung 1.9: Relative TH-Leistung an den vier Grenzflächen der Hybridkuvette, gemessen bei Fundamentalwellenlängen von 1010 nm (kontinuierliche blaue Linie) und 1310 nm (gepunktete rote Linie). Zur besseren Sichtbarkeit wurden die TH-Leistungen an den inneren Grenzflächen zu Wasser mit 20 multipliziert. Der Laser propagiert von links nach rechts durch die Probe. Die Brechung an den Grenzflächen führt zu einer leichten Verzerrung des Fokus, die von links nach rechts mit steigendem Abstand zum Objektiv zunimmt. Dadurch wird die Auflösung verschlechtert [41]. Dies zeigt sich in steigenden Breiten der Maxima der relativen TH-Leistung. Besonders gut sichtbar ist dies beim Vergleich der Maxima bei (lq) und (gl). Diese Aberration hat jedoch keinen Einfluss auf die folgenden Messungen. Beim Umdrehen der Probe bleiben die Verhältnisse der Leistungen und damit der Effekt der Dispersion gleich. Rayleigh-Längen (ungestört): $z_R(1010 \text{ nm}) = 7,6 \mu\text{m}$, $z_R(1310 \text{ nm}) = 9,8 \mu\text{m}$.

In einem ersten Experiment wird der Laserfokus in z-Richtung durch die vorgestellte Hybrid-Kuvette verschoben. Abbildung 1.9 zeigt die relative TH-Leistung für zwei unterschiedliche Fundamental-Wellenlängen in Abhängigkeit der z-Fokusposition. Die TH-Leistung bei einer Fundamental-Wellenlänge von 1010 nm wird durch eine kontinuierliche blaue Linie dargestellt und die TH-Leistung bei 1310 nm durch eine rot gepunktete Linie. Die vier gezeigten Maxima zeigen die

vier Grenzflächen der Küvette. In den ausgeblendeten Bereichen ist keine TH-Leistung detektierbar. Wie im vorherigen Abschnitt 1.2.2 besprochen, werden die Leistungen der Wasser-Glas-Grenzflächen auf die der zugehörigen Luft-Glas-Grenzfläche normiert. So werden Schwankungen in der Fundamental-Intensität ausgeglichen. Die TH-Leistung an den Grenzflächen zu Luft ist wesentlich größer als an den Grenzflächen zu Wasser. Daher werden letztere um den Faktor 20 vergrößert dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die TH-Leistungen an den Grenzflächen zu Wasser ihr Verhältnis stark mit der Fundamental-Wellenlänge ändern. Während die (qw)-Grenzfläche bei 1010 nm deutlich stärker sichtbar ist, ist die TH-Leistung an der (wg)-Grenzfläche bei 1310 nm viel stärker. Diese starke Abhängigkeit von der Fundamental-Wellenlänge wird im nächsten Experiment systematisch untersucht.

1.3.2 Dispersionsabhängigkeit

Das vorangegangene Experiment wird nun für eine Reihe von Fundamental-Wellenlängen von 1010 nm bis 1340 nm durchgeführt. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, werden dabei jeweils ca. 25 solcher Einzelmessungen pro Wellenlänge mit leicht variierender x oder y Koordinate pro Messpunkt gemacht. Dadurch fällt auch eine eventuelle Bildung von kleinen Luftblasen oder Materialveränderung an den Grenzflächen auf. Diese können dann entfernt werden oder einzelne offensichtlich stark verfälschte Messungen von der Berechnung ausgenommen werden. Die TH-Leistung jedes Maximums wird durch eine angepasste Gauß-Funktion bestimmt und die Leistungen an den Wasser-Grenzflächen wie vorher auf die TH-Leistung der Luft-Grenzflächen normiert. Abbildung 1.10 zeigt das Ergebnis dieser Messreihe. Die relative TH-Leistung der (wg)-Grenzfläche \tilde{P}_{wg} wird in Grün dargestellt. Sie steigt von 1010 nm bis 1340 nm monoton um einen Faktor von 19 an. Im gleichen Spektralbereich fällt die relative TH-Leistung der (qw)-Grenzfläche (rot) monoton auf 1/7 ab. Die Variation ist also sehr deutlich. Um systematische Fehler auszuschließen, wurde die Messung einer reinen Quarzglas-Küvette überprüft. Die Ergebnisse der beiden (qw)-Grenzflächen stimmen im Rahmen ihrer Fehlertoleranzen überein.

Im nächsten Schritt soll die Ursache dieser starken Abhängigkeit validiert werden. Dazu werden zunächst die Brechungsindexparameter $\beta_{wq}(\omega, 3\omega)$ und $\beta_{wg}(\omega, 3\omega)$ berechnet (siehe Gleichung 1.25). Wie sich herausstellt, sind diese im betrachteten Spektralbereich bis auf etwa ein halbes Promille konstant. Daher können wir sie unabhängig von der Wellenlänge benutzen mit $\beta_{wq} = 1,1991(6)$ und $\beta_{wg} = 1,3066(3)$. Damit können nach Gleichung 1.26 die Suszeptibilitätsverhältnisse ν_{xy} bestimmt werden. Zunächst wird dabei das negative Vorzeichen gewählt. Bei der Berechnung werden die Korrekturen berücksichtigt, die abhängig von der Wellenlänge durch Reflektionen an den einzelnen Grenzflächen und Absorption in den Gläsern entstehen [10, 39]. Dazu wird das Verhältnis der Leistungen $P_{wq}(3\omega)/P_{wg}(3\omega)$ mit dem Faktor $\rho_{THG}(\omega)$ korrigiert:

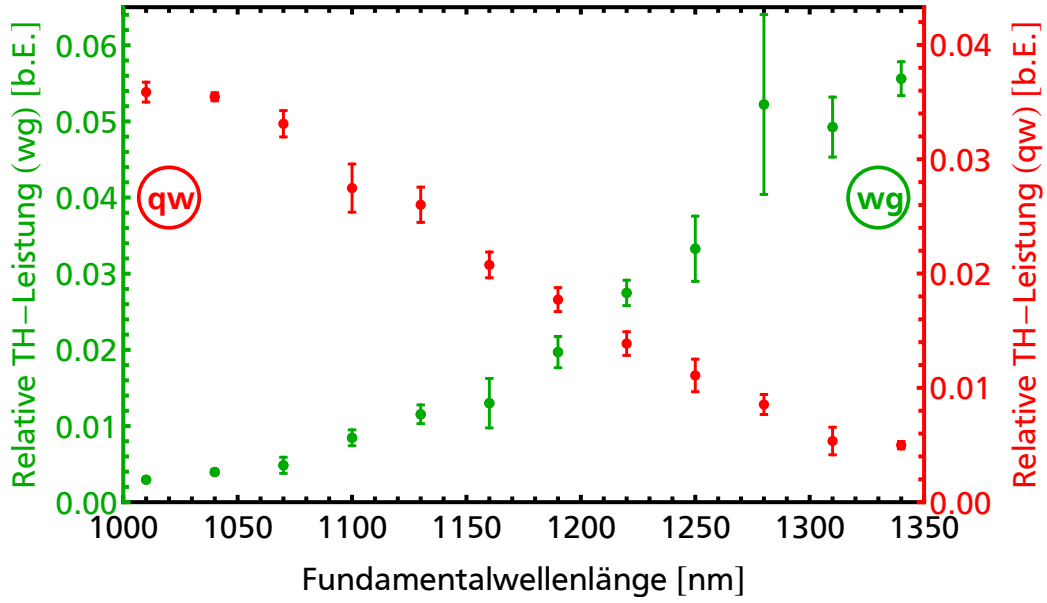


Abbildung 1.10: Relative TH-Leistungen an der (wg)-Grenzfläche $\tilde{P}_{wg}(3\omega)$ (grün) und der (qw)-Grenzfläche $\tilde{P}_{qw}(3\omega)$ (rot) in Abhängigkeit der Fundamentalwellenlänge. Jeder Messpunkt wird aus ca. 25 Einzelmessungen gemittelt. Die Standardabweichung der Messreihen ergeben die angegebenen Fehlertoleranzen. Der Messwert mit besonders großem Fehler ist durch eine niedrige Laserintensität und einem damit niedrigeren Signallevel zu erklären. Die Ordinatenachsen sind farblich zugeordnet (links Wasser-UK5, rechts Wasser-Quarzglas).

$$\rho_{THG}(\omega) = \frac{(1 - r_{wg}(3\omega))(1 - \alpha_g(3\omega))}{(1 - r_{lg}(\omega))^3(1 - \alpha_g(\omega))^3}. \quad (1.27)$$

Dabei ist r_{wg} der Reflexionskoeffizient an einer Wasser-Glas-Grenzfläche und α die Absorption im Glas. Wie Abbildung 1.5 gezeigt hat, kann die Absorption vernachlässigt werden. Mit der Korrektur wird Gleichung 1.26 zu:

$$\nu_{wq}(3\omega) = \beta_{qw}(\omega, 3\omega) \frac{b_q(\omega)J(b_q(\omega)\Delta k_q(\omega))}{b_w(\omega)J(b_w(\omega)\Delta k_w(\omega))} \left(1 \pm \sqrt{\rho_{THG}(\omega) \frac{P_{wq}(3\omega)}{P_{lq}(3\omega)}} \right). \quad (1.28)$$

Die benötigten Brechungsindizes können der Literatur entnommen werden oder mit Hilfe der nachfolgenden Sellmeier Gleichungen berechnet werden [33,35,40]:

$$\begin{aligned}
 n_w^2(\lambda) = & 1 + \frac{5,666959820 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 5,084151894 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,731900098 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,818488474 \cdot 10^{-2}} \\
 & + \frac{2,095951857 \cdot 10^{-2} \lambda^2}{\lambda^2 - 2,625439472 \cdot 10^{-2}} + \frac{1,125228406 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,073842352 \cdot 10^{-2}} \quad (1.29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_{QG}^2(\lambda) = & 1 + \frac{0,6961663 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,0684043^2} + \frac{0,4079426 \lambda^2}{\lambda^2 - 0,1162414^2} \\
 & + \frac{0,8974794 \lambda^2}{\lambda^2 - 9,896161^2} \quad (1.30)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_{UK5}^2(\lambda) = & 1 + \frac{9,87276795 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 5,7614921 \cdot 10^{-3}} + \frac{3,01480019 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 2,08645593 \cdot 10^{-2}} \\
 & + \frac{9,29885627 \cdot 10^{-1} \lambda^2}{\lambda^2 - 1,12572558 \cdot 10^2} \quad (1.31)
 \end{aligned}$$

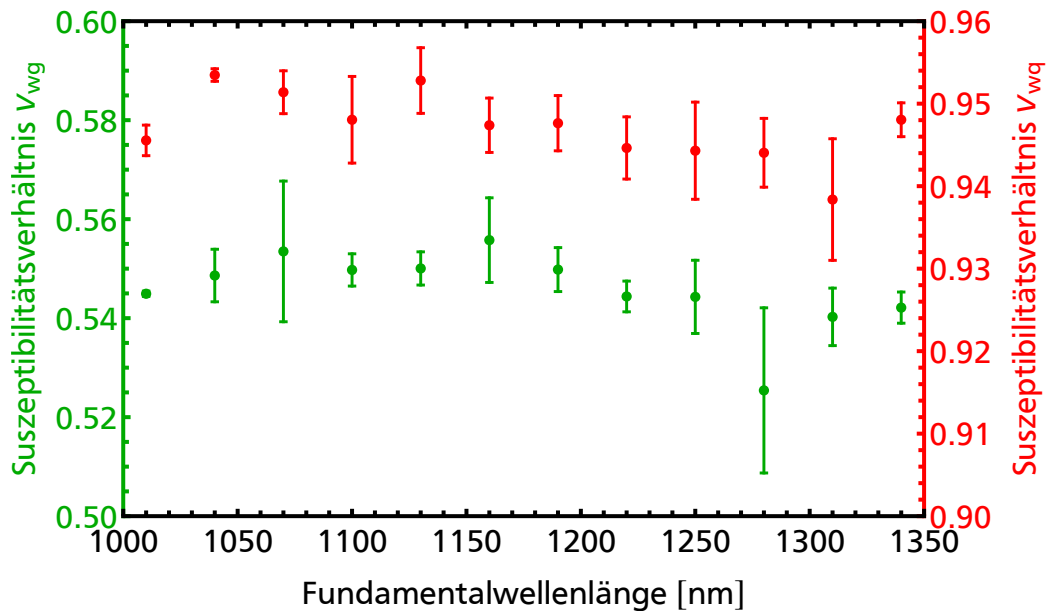


Abbildung 1.11: Suszeptibilitätsverhältnisse von Wasser/Quarzglas ν_{wq} (rot) und Wasser/UK5 Glas ν_{wg} (grün) in Abhängigkeit der Fundamentalwellenlänge. Die eingefärbten Flächen zeigen die Bereiche für ein Prozent Abweichung von den durch gestrichelte Linien angezeigten Mittelwerten ($\bar{\nu}_{wg} = 0,546(6)$, $\bar{\nu}_{wq} = 0,947(4)$). Die Ordinatenachsen sind farblich zugeordnet (links Wasser-UK5 Glas, rechts Wasser-Quarzglas). Berechnet nach Gleichungen 1.28 und 1.25 mit einer NA von 0,2, $\beta_{wq} = 1,1991(6)$ und $\beta_{wg} = 1,3066(3)$.

Dabei sind die Wellenlängen in μm zu verwenden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Suszeptibilitätsverhältnisse

in Abhängigkeit der Fundamental-Wellenlänge nahezu konstant sind. Die Mittelwerte betragen $\bar{\nu}_{wg} = 0,546(8)$ und $\bar{\nu}_{wq} = 0,947(4)$ (vgl. $\nu_{wq} = 0,92(5)$ @ 1064 nm [25]). Sie sind durch die gestrichelten Linien in gleicher Farbe gekennzeichnet. Die farbig markierten Flächen zeigen den Bereich von einem Prozent Abweichung vom Mittelwert. Die Toleranzbereiche aller Messpunkte überlappen teilweise oder sogar vollständig mit den gleichfarbigen Flächen. Aus diesem Grund werden die Mittelwerte mit einer Toleranz von einem Prozent als Suszeptibilitätsverhältnisse zur Berechnung der relativen TH-Leistungen an beiden Grenzflächen genutzt.

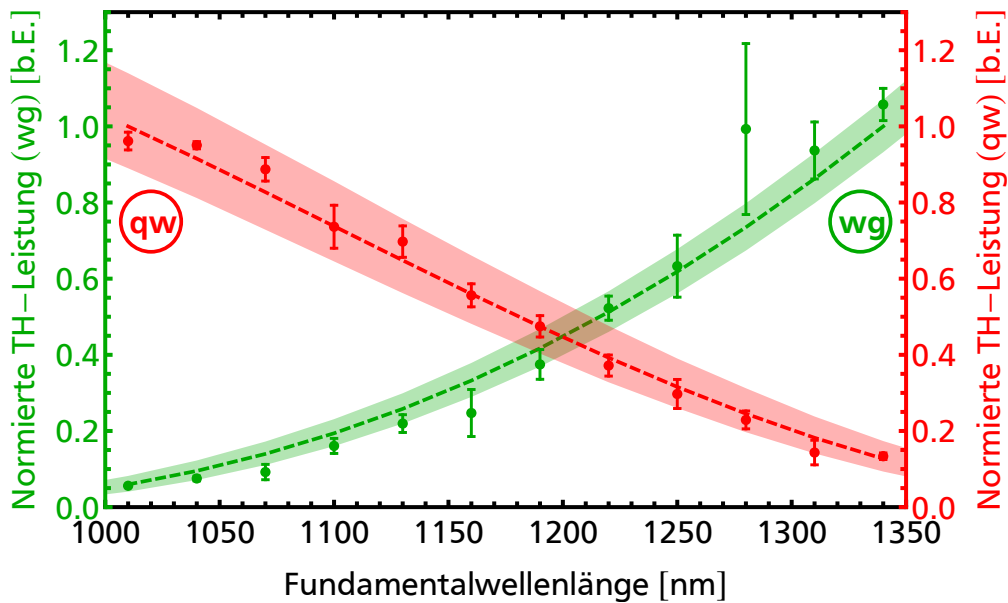


Abbildung 1.12: Normierte relative TH-Leistungen an der (wg)-Grenzfläche $\tilde{P}_{wg}(3\omega)$ (grün) und der (qw)-Grenzfläche $\tilde{P}_{qw}(3\omega)$ (rot) in Abhängigkeit der Fundamentalwellenlänge (vgl. 1.10). Zusätzlich zu den Messdaten werden die berechneten Vorhersagen (mit $\nu_{wg} = \bar{\nu}_{wg}$ und $\nu_{wq} = \bar{\nu}_{wq}$) durch gestrichelte Linien angezeigt. Die eingefärbten Flächen geben die Bereiche der Vorhersage bei Variation der Suszeptibilitätsverhältnisse von $\Delta \nu_{wg} \leq 1\% \geq \Delta \nu_{wq}$ an. Die Toleranzbereiche aller Messdaten überlappen mit den vorhergesagten Bereichen. Die Ordinatenachsen sind farblich zugeordnet (links Wasser-UK5, rechts Wasser-Quarzglas).

Mit Gleichung 1.24 kann jetzt die relative TH-Leistung berechnet werden. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 1.12 zusammen mit den Messergebnissen dargestellt. Die relativen TH-Leistungen wurden nun zusätzlich auf ihr Maximum normiert. Die gestrichelten Linien geben das Ergebnis der Simulation mit den Mittelwerten $\bar{\nu}_{wg}$ und $\bar{\nu}_{wq}$ an. Die farbig markierten Flächen zeigen den Bereich, der bei einem Prozent Abweichung des Suszeptibilitätsverhältnisses entsteht. Wie nach der vorherigen Grafik bereits zu erwarten ist, beschreibt die Simulation mit konstanten Suszeptibilitätsverhältnissen bereits sehr gut den Verlauf der TH-Leistung. Die Toleranzbereiche aller Messwerte überlappen mit den simulierten Flächen. Das bedeutet, dass die starke Variation der TH-Leistung fast

vollständig auf die Variation des Phasenanpassungsintegrals zurück zu führen ist. Der Grund dafür wird im Folgenden noch veranschaulicht. Zuerst soll jedoch noch überprüft werden, ob die Wahl des Vorzeichens plausibel ist.

Eine Möglichkeit, das Verhalten der Suszeptibilität 3. Ordnung in spektralen Bereichen ohne ausgeprägte Resonanzen vorauszusagen, ist die sogenannte verallgemeinerte Miller'sche Regel (engl.: Miller's Rule)

$$\chi^{(3)}(3\omega, \omega) \propto (\chi^{(1)}(\omega))^3 \chi^{(1)}(3\omega). \quad (1.32)$$

Diese semi-empirische Regel ist jedoch nicht für alle Medien gültig. Es wurde gezeigt, dass sie bei ionischen Kristallen sehr gute Ergebnisse liefert, bei Gasen unter niedrigen Drücken aber versagt [26, 42].

Zur Bestimmung der linearen Suszeptibilität wird

$$\chi^{(1)}(\omega) = \epsilon_r - 1 = \left(n^2 - \frac{i\alpha c}{2\omega}\right)^2 - 1 = \left(n^2 - \frac{i\alpha\lambda}{2\pi}\right)^2 - 1 \quad (1.33)$$

mit dem Absorptionskoeffizient α (siehe Abbildung 1.5) genutzt.

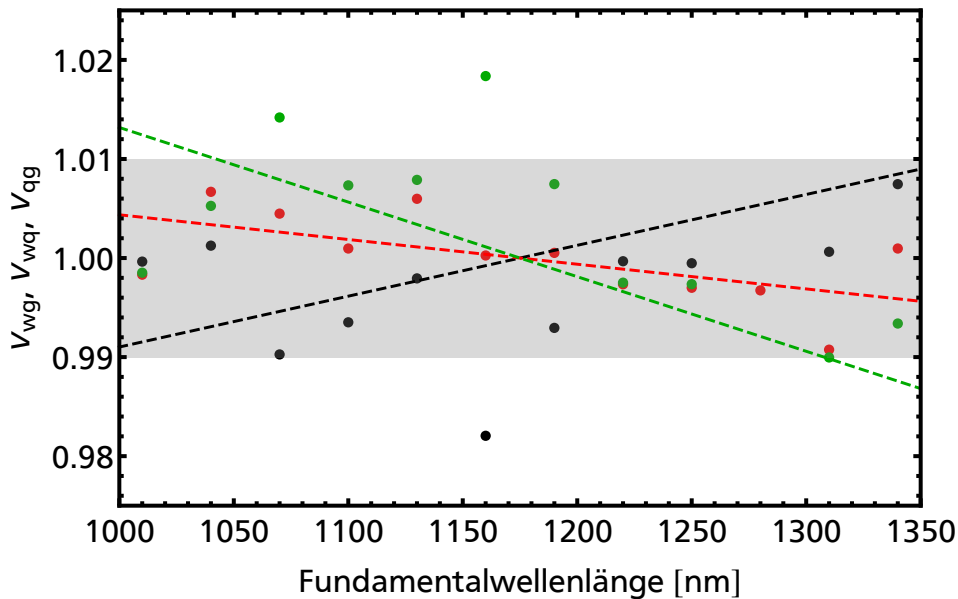


Abbildung 1.13: Suszeptibilitätsverhältnisse von Wasser/Quarzglas ν_{wq} (rot) und Wasser/UK5 ν_{wg} (grün) und Quarzglas/UK5 ν_{qg} (schwarz) normiert auf einem Mittelwert von 1 in Abhängigkeit der Fundamentalwellenlänge. Die gestrichelten Linien zeigen lineare Anpassungen an die jeweiligen Suszeptibilitätsverhältnisse und geben damit eine Tendenz der Abhängigkeit von der Fundamentalwellenlänge an (gleicher Farbcode). Zum Vergleich werden durch kontinuierliche Linien die Vorhersagen nach Miller's Rule dargestellt (gleicher Farbcode). Die Tendenzen von Messdaten und Vorhersage passen gut zusammen. Auch die Berechnung sagt geringe Änderungen der Suszeptibilitätsverhältnisse von etwa einem Prozent voraus.

Abbildung 1.13 vergleicht nun die Vorhersage der Suszeptibilitätsverhältnisse durch Miller's Rule, dargestellt durch kontinuierliche Linien mit den aus den Messdaten berechneten Suszeptibilitätsverhältnissen. Grün steht wieder für ν_{gw} , Rot für ν_{qw} und Schwarz für ν_{qg} . Der Mittelwert jedes ν ist auf 1 normiert. Die gestrichelten Linien geben eine lineare Anpassung an die Messdaten an, um die Tendenz zu verdeutlichen. Die Vorhersagen durch Miller's Rule zeigt wie die Messdaten eine sehr geringe Änderung über den gesamten Spektralbereich. Auch die Tendenzen der Messdaten passen gut zur Vorhersage. Mit negativem Vorzeichen in der Berechnung werden damit alle Erwartungen erfüllt. Nutzt man in Gleichung 1.26 das positive Vorzeichen, wären nach der Berechnung Änderungen der Suszeptibilitätsverhältnisse von 10-35 Prozent nötig, um die Messergebnisse zu beschreiben [39]. Dies würde den Erwartungen widersprechen.

Die folgenden beiden Grafiken zeigen, warum der Einfluss der Phasenanpassungsintegrale so groß ist. Abbildung 1.14 a) zeigt die Phasenanpassungsintegrale $b \cdot J(\lambda)$ in Wasser, UK5 Glas und Quarzglas in Abhängigkeit der Fundamentalwellenlänge. Sie liegen alle nah zusammen und haben ähnliche Steigungen. Doch bereits kleine Unterschiede in der Steigung können bei den dicht liegenden Funktionen einen großen Unterschied im Abstand der Funktionen zueinander machen. Multiplizieren wir $b \cdot J(\lambda)$ mit den relativen Suszeptibilitäten $\chi_w = 1$, $\chi_g = 1/\bar{\nu}_{gw}$ und $\chi_q = 1/\bar{\nu}_{qw}$, deren Betrag nah an 1 liegt, so bleibt die Situation, wie in Abbildung b) zu sehen, ähnlich. Der größte Unterschied ist, dass sich die Kreuzungspunkte der Funktionen verschieben.

Betrachtet man nochmals die Abhängigkeit der TH-Leistung an einer Oberfläche

$$P_{wg}(3\omega) \propto \left| \chi_g^{(3)}(3\omega)b_g(\omega)J(b_g(\omega)\Delta k_g(\omega)) - \chi_w^{(3)}(3\omega)b_w(\omega)J(b_w(\omega)\Delta k_w(\omega)) \right|^2,$$

so erkennt man, dass die Abhängigkeit der TH-Leistung vom Quadrat des Abstands der in Abbildung 1.14 b) gezeigten Funktionen $\chi \cdot b \cdot J(\lambda)$ abhängig ist.

An den Kreuzungspunkten in 1.14 b) löscht sich die TH-Leistung wie in einem homogenen Medium durch destruktive Interferenz komplett aus. Da der Abstand der materialabhängigen Funktionen $\chi \cdot \beta \cdot b \cdot J(\lambda)$ gering ist, führen bereits kleine absolute Änderungen zu großen relativen Änderungen der TH-Leistung. Vorhersagen für beispielsweise Glykogen zeigen jedoch, dass dies in dem betrachteten Spektralbereich nicht ungewöhnlich ist. Oft liegen lineare und nichtlineare Suszeptibilitäten verschiedener Medien nah genug aneinander (und damit auch $\chi \cdot \beta \cdot b \cdot J(\lambda)$), sodass die Dispersion einen großen Einfluss haben kann. Die Optimierung des Phasenanpassungsintegrals kann also sowohl dazu genutzt werden die TH-Leistung einer Grenzfläche zu minimieren als auch zu maximieren. Mit anderen Worten lässt sich eine Oberfläche im bildgebenden Verfahren mit dieser Methode ein- und ausschalten.

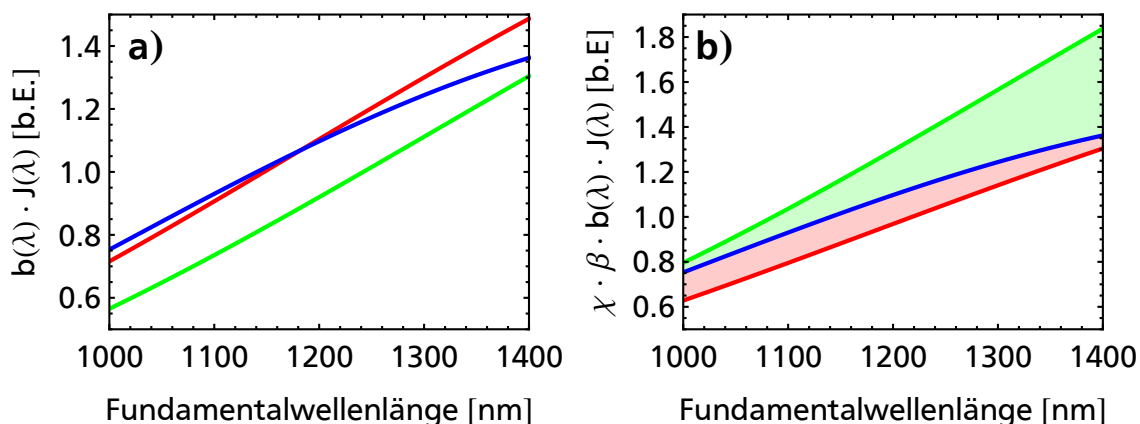


Abbildung 1.14: a) Abhängigkeit des Phasen Anpassungsintegrals $b \cdot J(\lambda)$ von der Fundamentalwellenlänge. Die Funktionen liegen nah beieinander und haben ähnliche Steigungen. b) Abhängigkeit des Phasen Anpassungsintegrals skaliert mit der relativen Suszeptibilität und dem Brechungsindexparameter $\chi \cdot \beta \cdot b \cdot J(\lambda)$ von der Fundamentalwellenlänge. Die TH-Leistung einer Oberfläche ist proportional zum quadrierten Abstand beider skalierten Phasen Anpassungsintegrale. Die Funktionen und Abstände sind farblich analog zu den vorherigen Abbildungen markiert. (UK5 in Grün, Quarzglas in Rot, Wasser in Blau)

1.3.3 Kontrastverbesserung

Zum Abschluss dieses Abschnitts soll gezeigt werden, wie der Kontrast in der mikroskopischen Abbildung durch dispersions-optimierte-THM verbessert werden kann. Der Kontrast kann einerseits durch eine Erhöhung des Signals der untersuchten Struktur verbessert werden, andererseits kann auch das Signal der Umgebung reduziert werden. Im folgenden Experiment wird letzteres implementiert. Dazu wird eine Küvette aus UK5 Glas mit einem Femtosekunden-Laser mikro-strukturiert. An der Grenzfläche zu Wasser wird eine Oberflächenveränderung durch Laser-Ablation verursacht. Diese ist jedoch weit weniger tief als die Rayleighlänge des fokussierten Strahls. Sie kann mit dem nichtlinearen Mikroskop nicht aufgelöst werden. Während des Bearbeitungsprozesses wird die Materialstruktur des Glases verändert. Dabei ändern sich auch der Brechungsindex und die nichtlineare Suszeptibilität. Daher verhält sich der mikrostrukturierte Bereich wie ein weiteres Material in einer heterogenen Probe. Abbildung 1.15 zeigt eine Skizze der bearbeiteten Küvette.

Wie bereits im letzten Abschnitt gesehen, können bereits geringe Änderungen des Brechungsindex oder der Suszeptibilität einen großen Unterschied in der TH-Leistung und damit im Kontrast bedeuten. Es wurden 1020 nm (Abbildung 1.16a) und 1290 nm (Abbildung 1.16b) als Fundamentalwellenlängen gewählt. Diese Wahl verspricht eine große Änderung im Kontrast, da die relative TH-Leistung der Umgebung nach Abbildung 1.12 um Faktor 15 variiert. Für diese Messung wird der Monochromator durch einen Interferenz-Filter (FB340-10 oder FB430-10, Thorlabs, Zentralwellenlänge 340 nm oder 430 nm, Transmissionsbreite 10 nm (FWHM) abhängig von der Fundamentalwellenlänge ausgetauscht. Damit werden Fehler in der Detektion durch die unterschiedlichen Einfallswinkel vermieden.

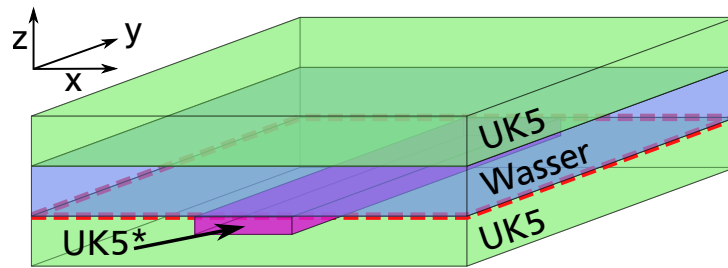


Abbildung 1.15: Aufbau der Probe zur Untersuchung der Kontrastverbesserung. Die Küvette aus UK5 Glas wird mit Wasser gefüllt. In Pink dargestellt wird das durch Femtosekunden-Laser-Ablation strukturell veränderte UK5 Glas. Die Schicht mit veränderter linearer und nichtlinearer Suszeptibilität hat die Form einer ca. 20 μm breiten Linie. Die experimentell genutzte Grenzfläche ist rot gestrichelt markiert.

Der Laserfokus wird mit Hilfe der galvanometrischen Spiegel über die untere Wasser-Glas-Grenzfläche mit mikrostrukturiertem Bereich verfahren, der in der vorigen Abbildung 1.15 rot-gestrichelt markiert ist. Abbildung 1.16 zeigt zwei-dimensionale Bilder der Leistung an der Grenzfläche in Fehlfarbandarstellung.

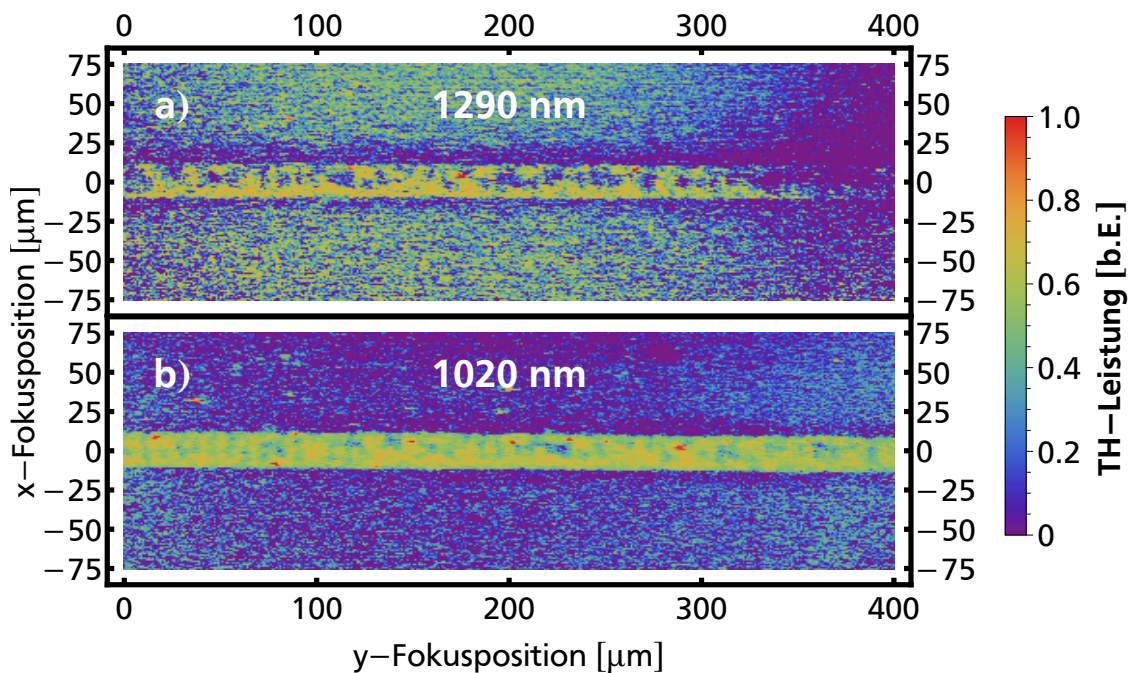


Abbildung 1.16: Fehlfarbandarstellung der TH-Leistung an der Grenzfläche zwischen Wasser und bearbeitetem UK5 Glas über der transversalen Fokusverschiebung. Durch Änderung der Fundamentalwellenlänge von 1290 nm (a) zu 1020 nm (b) reduziert sich die Umgebungs-Signalstärke um 90 %, während das Signal im mikrostrukturierten Bereich nur um 30 % fällt. Das führt dazu, dass der Kontrast von 1,2:1 auf 10:1 steigt.

Es ist zu erkennen, dass das Signal der Umgebung deutlich mehr von der Variation der Wellenlänge beeinflusst wird als das Signal an der Wasser-UK5*-Grenzfläche. Der Kontrast wird berechnet durch die mittlere THG-Leistung der Wasser-UK5*-

Grenzfläche geteilt durch die mittlere TH-Leistung der Umgebung. Aufgrund des hohen mittleren Umgebungssignals ist der Kontrast bei 1290 nm nur 1,2:1. Verschiebt man die Zentralwellenlänge zu 1010 nm, so fällt das Umgebungssignal um fast 90 %, während die THG-Leistung der Wasser-UK5*-Grenzfläche nur um 30 % sinkt. Dies bedeutet eine signifikante Erhöhung des Kontrastes auf etwa 10:1. Der mikrostrukturierte Bereich ist in Teil b) viel deutlicher sichtbar.

Es ist zu beachten, dass bei beiden verwendeten Wellenlängen keine signifikante Absorption bis zum Fokus stattfindet und die Medien für die dritte harmonische Frequenz nahezu vollständig transparent sind. Die Fundamentale wird bei der Propagation durch 100 μm (eine typische Dicke für biologische Proben in der Mikroskopie) im genutzten Wellenlängenbereich nur zwischen 0,3 % und 1,2 % absorbiert [34].

1.4 Fazit

Das Konzept der „Dispersions-optimierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung“ konnte erfolgreich entwickelt und experimentell überprüft werden. Die angemessene Wahl der Fundamentalwellenlänge verändert die Brechungsindizes so, dass die Phasen Anpassung auf maximale oder minimale TH-Leistung optimiert werden kann.

Im spektralen Bereich von 1010 nm bis 1340 nm variieren die Brechungsindizes n_ω und $n_{3\omega}$ in der UK5 Glas-Wasser-Quarzglas-Probe nur um weniger als ein Prozent. Diese geringe Veränderung führt bereits zu einer Halbierung der Phasenfehlanpassung Δk (vgl. Abbildung 1.3 b). In der TH-Leistung führt das Anpassen der Fundamentalwellenlänge an der UK5 Glas-Wasser-Grenzfläche zu einer Erhöhung um den Faktor 19. An der Quarzglas-Wasser-Grenzfläche bricht die TH-Leistung zugleich auf $1/7$ ein. Im Fall ähnlicher Suszeptibilitäten und ähnlicher Dispersion führen kleine Abweichungen schon zu großen Effekten. Dies trifft für viele im betrachteten Spektralbereich transparente Stoffe mit ähnlicher Dichte zu. Beispiele hierfür sind viele Gläser, und transparente Flüssigkeiten wie Glycerin oder Ethanol. Eine einfache Simulation nach Gleichung 1.24 mit konstantem Suszeptibilitätsverhältnis ν führt zu Vorhersagen, welche sehr gut mit den Messergebnissen übereinstimmen. Sollte sich eine Suszeptibilität im betrachteten Spektralbereich signifikant ändern, muss dies jedoch mit berücksichtigt werden.

Die Erkenntnisse über das Verhalten der TH-Leistung an Grenzflächen der untersuchten Medien unter dem Einfluss der Dispersion konnte im Weiteren genutzt werden, um den Kontrast einer TH-Mikroskopie Aufnahme von 1,2:1 auf 10:1 zu verbessern.

Es ist wichtig zu beachten, dass die Ergebnisse nur bis zur Fokussierung mit einer numerischen Apertur von ca. 0,4 gelten. Bei stärkerer Fokussierung beginnt der Einfluss der Gouy-Phase zu dominieren und die paraxiale Näherung bricht zusammen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind von Relevanz für die Weiterentwicklung der nichtlinearen optischen Mikroskopie und den Aufbau neuer Mikroskope. So zeigt die Arbeit, dass die Wahl der Fundamentalwellenlänge auch dann einen großen Einfluss hat, wenn weit außerhalb von Resonanzen in den Medien gearbeitet wird (wenn mit transparenten Medien gearbeitet wird). Bei der Planung eines neuen Mikroskops kann das Lasersystem so ausgesucht werden, dass es optimalen Kontrast in der THM erzeugen kann. Bei bestehenden Systemen kann wiederum die Glassorte des Objektträgers so gewählt werden, dass möglichst wenig Umgebungssignal entsteht.

Kapitel 2

Optisch stimulierte Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung

Ein weiteres interessantes Konzept zur Verbesserung des Kontrastes in der nichtlinearen optischen Mikroskopie ist die optische Stimulation. Die Verstärkung nichtlinearer optischer Signale zweiter Ordnung durch optische Stimulation wurde 2015 von Goodman und Tisdale vorgestellt [43]. Sie nutzten zusätzlich zur erzeugenden fundamentalen Strahlung simultan ein Feld zweiter harmonischer Frequenz. Dieses verstärkt („stimuliert“) den nichtlinearen optischen Prozess und erhöht damit die Konversionseffizienz und den Kontrast. An einer Probe aus ein bis zwei Schichten Kollagenfasern konnten so Verstärkungen von mehr als 10^4 erreicht werden. In der weiteren Diskussion konnte gezeigt werden, dass dieses Konzept sich von der ähnlichen heterodyn Detektion durch die Wechselwirkung in der Probe unterscheidet [44, 45]. Es handelt sich somit nicht nur um einen Interferenzeffekt zwischen den beteiligten Lichtfeldern, sondern es findet ein messbarer zusätzlicher Energietransfer aus der Fundamentalen statt.

Im folgenden Kapitel wird dieses Konzept auf die Anwendung in der Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung übertragen. Ferner wird ein einfaches Modell zur Beschreibung der optischen Stimulation vorgestellt, welches den Effekt auch in dicken dispersiven Proben erklärt. Damit erweitert sich der Anwendungsbereich von dünnen nicht-zentrosymmetrischen Proben auf nahezu alle transparenten Proben. Wie im Verlauf des Kapitels gezeigt wird, kann die Dispersion genutzt werden, um die Auflösung zu verbessern.

In den Grundlagen wird das in dieser Arbeit entstandene Modell zur optischen Stimulation erklärt. Danach werden die experimentellen Anforderungen und deren Realisierung erläutert und anschließend charakterisiert. Zum Ende werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

2.1 Grundlagen: Konzept der optischen Stimulation

Wie in den Grundlagen zur Frequenzkonversion im Gaußschen Laserfokus (Abschnitt 1.1.2) bildet Gleichung 1.10 die Basis für die Erzeugung der dritten Harmonischen.

Zur einfachen Beschreibung des Konzepts der optischen Stimulation werden ebene Wellen in z-Richtung angenommen:

$$E_{\omega}(z) = A_{0,\omega}(z)e^{ik_{\omega}z} + k.k. \quad (2.1)$$

Eingesetzt in Gleichung 1.10 erhält man mit der SVEA Näherung:

$$\begin{aligned}\frac{dA_{0,3\omega}(z)}{dz} &= \frac{i\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega} A_{0,\omega} A_{0,\omega} e^{-i\Delta kz} \\ \frac{dA_{0,3\omega}^*(z)}{dz} &= -\frac{i\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega}^* A_{0,\omega}^* A_{0,\omega}^* e^{i\Delta kz}.\end{aligned}\quad (2.2)$$

Dabei wird das anregende (fundamentale) Feld $A_{0,\omega}(z) = A_{0,\omega}$ konstant angenommen. Die Konversionseffizienz ist so gering, dass sie sich näherungsweise nicht ändert. Die Differentialgleichung für die Leistung lautet dann wie folgt:

$$\frac{d|A_{0,3\omega}(z)|^2}{dz} = \frac{dA_{0,3\omega}(z)A_{0,3\omega}^*(z)}{dz} = \frac{dA_{0,3\omega}(z)}{dz}A_{0,3\omega}^* + \frac{dA_{0,3\omega}^*(z)}{dz}A_{0,3\omega}(z).\quad (2.3)$$

Einsetzen von Gleichung 2.2 in 2.3 liefert:

$$\frac{d|A_{0,3\omega}(z)|^2}{dz} = \frac{i\omega\chi^{(3)}}{n_{3\omega}c} A_{0,\omega} A_{0,\omega} A_{0,\omega} e^{-i\Delta kz} A_{0,3\omega}^* - \frac{i\omega\chi^{(3)}}{n_{3\omega}c} A_{0,\omega}^* A_{0,\omega}^* A_{0,\omega}^* e^{i\Delta kz} A_{0,3\omega}(z).\quad (2.4)$$

Im nächsten Schritt wird angenommen, dass die Amplitude des stimulierenden Feldes $A_{s,3\omega}$ viel größer ist, als die des spontan erzeugten Feldes. Die Amplitude des gesamten Feldes kann daher genähert werden als $A_{s,3\omega} e^{i\Phi}$ mit der relativen Phase Φ zum erzeugten Feld. Außerdem sollen die Amplituden reell sein $A_{0,\omega} = A_{0,\omega}^*$. Ihre Phasen zueinander sind in den Exponentialfunktionen enthalten. Damit lässt sich Gleichung 2.4 vereinfachen:

$$\frac{d|A_{0,3\omega}(z)|^2}{dz} = \frac{i\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega}^3 e^{-i\Delta kz} A_{s,3\omega} e^{i\phi} - \frac{i\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega}^3 e^{i\Delta kz} A_{s,3\omega} e^{-i\phi}\quad (2.5)$$

$$= \frac{i\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega}^3 A_{s,3\omega} (e^{-i(\Delta kz - \phi)} - e^{i(\Delta kz - \phi)}).\quad (2.6)$$

Mit Hilfe der Eulerschen Identität lässt sich dies umformen zu

$$\frac{d|A_{3\omega}(z)|^2}{dz} = \frac{i\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega}^3 A_{s,3\omega} (\sin(\phi) \cos(\Delta kz) + \cos(\phi) \sin(\Delta kz))\quad (2.7)$$

und die Integration über z liefert das Ergebnis

$$|A_{3\omega}(z)|^2 = \frac{\omega}{n_{3\omega}c} \chi^{(3)} A_{0,\omega}^3 A_{s,3\omega} \frac{\sin(\phi) \sin(\Delta kz) - \cos(\phi) \cos(\Delta kz)}{\Delta k} + |A_{s,3\omega}(0)|^2.\quad (2.8)$$

In Abhängigkeit der Leistungen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 P_{3\omega}(z) &= \frac{\omega\chi^{(3)}}{n_{3\omega}c} P_{0,\omega}^{3/2} P_{s,3\omega}^{1/2} \frac{\sin(\phi)\sin(\Delta kz) - \cos(\phi)\cos(\Delta kz)}{\Delta k} + P_{s,3\omega}(0) \\
 &= P_{st}(z) + P_{s,3\omega}(0).
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Da für die Experimente die stimuliert erzeugte TH-Leistung P_{st} interessant ist und nicht der konstante Untergrund durch die stimulierende Strahlung $P_{s,3\omega}(0)$, wird im Folgenden nur noch $P_{st}(z) = P_{3\omega}(z) - P_{s,3\omega}(0)$ betrachtet. Die stimulierte TH-Leistung kann daher sowohl positiv als auch negativ sein. Im positiven Fall sprechen wir von optischer Stimulation (OS) oder Verstärkung und im negativen Fall von Rück-Konversion, da hierbei Energie zurück in die Fundamente konvertiert wird. Um die Stärke der optischen Stimulation zu bestimmen, wird die Amplitude der Oszillationen zwischen optischer Stimulation und Rück-Konversion (engl. „back conversion“, BC) gemessen. Die Amplitude der Oszillation $\tilde{P} = (\omega\chi^{(3)}/n_{3\omega}c\Delta k)P_{0,\omega}^{3/2}P_{s,3\omega}^{1/2}$ hängt von der Wurzel der Leistung des stimulierenden Feldes, der Wurzel der maximalen Leistung der spontan erzeugten dritten Harmonischen $\sqrt{P_{sp}} = (\omega\chi^{(3)}/n_{3\omega}c)P_{0,\omega}^{3/2}$ und der Phasenfehlانpassung ab. Zum Vergleich gibt

$$P_{sp}(z) = \left(\frac{\omega\chi^{(3)}}{n_{3\omega}c} P_{0,\omega}^{3/2} \right)^2 \frac{\sin(\Delta kz)}{\Delta k} \tag{2.10}$$

die spontan erzeugte TH-Leistung an.

Im Folgenden wird das Modell nach Gleichung 2.9 veranschaulicht und von monochromatischen Feldern auf breitbandige Pulse erweitert. Abbildung 2.1 zeigt das Verhalten des Modells bei monochromatischem Licht. Der linke Teil der Abbildung zeigt das Verhalten beim Eindringen in z-Richtung in das Medium an. Die stimulierte TH-Leistung oszilliert mit konstanter Amplitude sowohl mit steigendem z als auch mit Änderung der relativen Phase Φ zwischen beiden initialen Feldern. Der Einfluss der Phasenfehlانpassung Δk ist auf der rechten Seite der Abbildung 2.1 zu sehen. Mit steigender Phasenfehlانpassung sinkt die Amplitude der Oszillationen und die Frequenz steigt.

Im nächsten Schritt werden 2000 einzelne Frequenzkomponenten mit einer Gauß-verteiltern spektralen Leistung wie in einem Laserpuls summiert (FWHM=2 %). Das Verhalten mit solch polychromatischem Licht ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Amplitude der Oszillation fällt mit der Propagationsstrecke immer weiter ab. Minima und Maxima in einzelnen Frequenzkomponenten mitteln sich immer besser zu 0.

Überlappen die Pulse also zu Beginn des Mediums und laufen durch Dispersion auseinander, bevor sich die Oszillationen weg-mitteln können, bleiben die Oszillationen sichtbar. Treffen die Pulse sich erst im Medium und laufen einmal

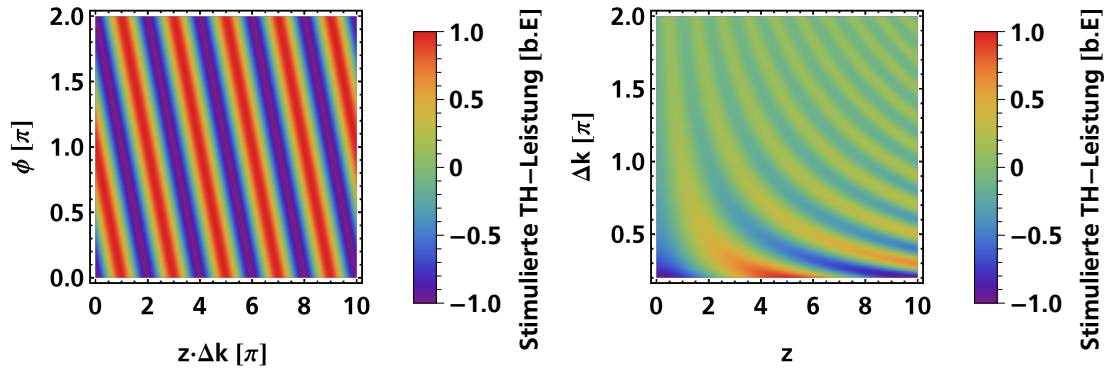


Abbildung 2.1: Berechnete mittlere TH-Leistung nach Gleichung 2.9 mit monochromatischem Licht in Fehlfarbandarstellung. Ein positives (rotes) Signal steht für optische Stimulation (OS) und ein negatives (blaues) Signal steht für Rück-Konversion (BC). (links) Oszillationen zwischen OS und BC in Abhängigkeit der Phase Φ zwischen beiden initialen Feldern und der Phase $z \cdot \Delta k$ durch die Phasenfehlانpassung. (rechts) Oszillationen zwischen OS und BC in Abhängigkeit der Phasenfehlانpassung Δk und der Propagation im Medium z .

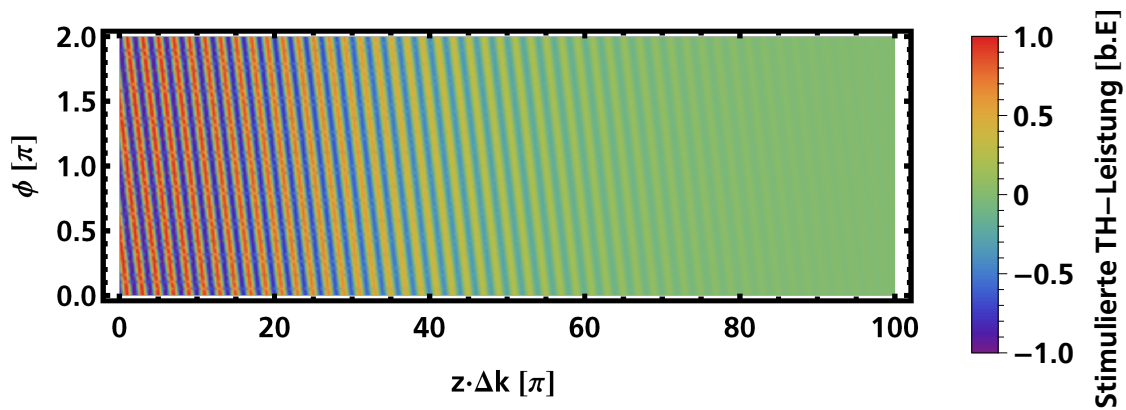


Abbildung 2.2: Berechnete mittlere TH-Leistung nach Gleichung 2.9 mit polychromatischem Licht der spektralen Bandbreite des genutzten Lasers in Fehlfarbandarstellung. Ein positives (rotes) Signal steht für OS und ein negatives (blaues) Signal steht für BC. Gezeigt werden wieder die Oszillationen zwischen OS und BC in Abhängigkeit der Phase Φ zwischen beiden initialen Feldern und der Phase $z \cdot \Delta k$ durch die Phasenfehlانpassung.

komplett aneinander vorbei, können die Oszillationen sich komplett auslöschen. Dabei kann das Verhalten näherungsweise (ohne die Dispersion innerhalb der einzelnen Pulse) so betrachtet werden wie die Propagation eines Pulses selbst. Ist die Phasendifferenz der einzelnen spektralen Komponenten groß genug, so ist auch das E-Feld der Summe aller Komponenten verschwunden.

Die Vorhersage für das Verhalten an einer Oberfläche ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Pulsverzögerung gibt zeitliche Verzögerung des Fundamentalpulses gegen den Puls der stimulierenden dritten Harmonischen an. Die Amplitude der Oszillationen steigt von 0 bei keinem Puls-Überlapp (große negative Pulsverzögerung) bis zum Maximum bei maximalem Überlapp (keine Pulsverzögerung) der

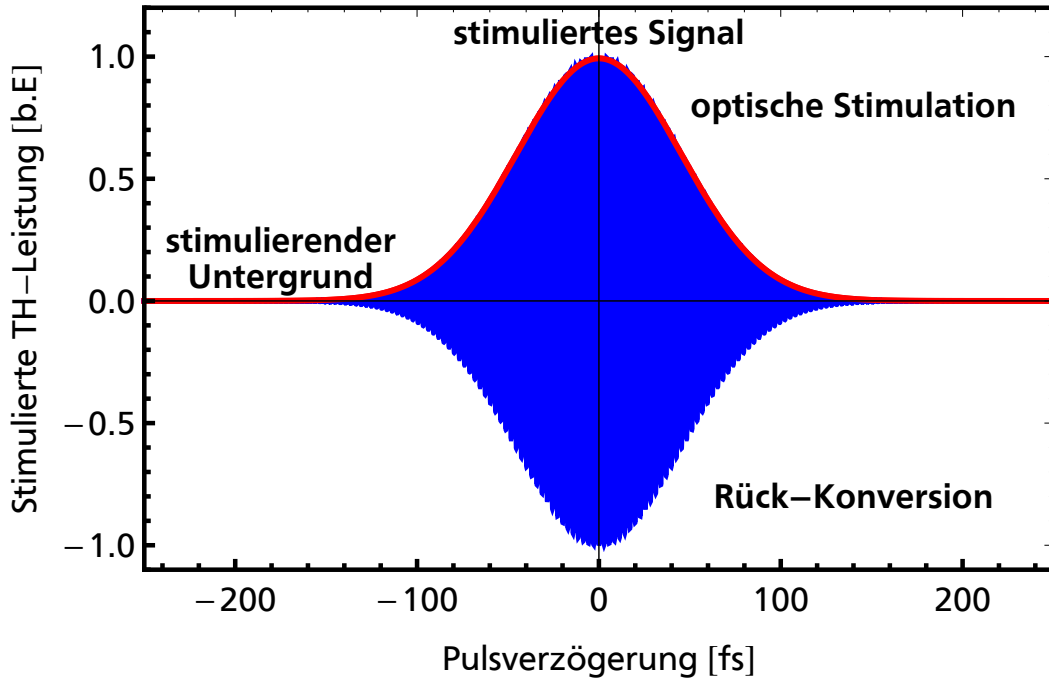


Abbildung 2.3: Berechnung der Abhängigkeit der optischen stimulierten TH-Leistung von der Pulsverzögerung. Die Oszillationen der stimulierten TH-Leistung sind in Blau dargestellt. Dazu die gaußförmige Einhüllende in Rot.

Pulse an der Oberfläche an und fällt danach wieder bis auf 0 (große positive Pulsverzögerung) ab. Die Oszillationen selbst (blau) sind so dicht, dass sie in dieser Darstellung nicht zu trennen sind. Die Einhüllende in Rot ist wie die der Pulse selbst Gaußförmig.

Für den Fall der stimulierten SHG lässt sich die stimulierte SH-Leistung analog bestimmen:

$$\begin{aligned}
 P_{2\omega}(z) &= \frac{\omega \chi^{(2)}}{n_{2\omega} c} P_{0,\omega}^1 P_{s,2\omega}^{1/2} \frac{\sin(\phi) \sin(\Delta kz) - \cos(\phi) \cos(\Delta kz)}{\Delta k} + P_{s,2\omega}(0) \\
 &= P_{2,st}(z) + P_{s,2\omega}(0)
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Auch die Überlegungen zu Polychromatischen Lichtfeldern können übernommen werden.

Zum Abschluss dieses Abschnittes werden die Abhängigkeiten der Verstärkung durch optische Stimulation diskutiert. Die Verstärkung η sei gegeben durch:

$$\eta = \frac{P_{sp} + \tilde{P}}{P_{sp}} = 1 + \frac{\tilde{P}}{P_{sp}}. \tag{2.12}$$

Nach den Gleichungen 2.9 und 2.10 kann die Amplitude der Oszillationen zwischen OS und BC \tilde{P} ausgedrückt werden durch:

$$\tilde{P} = \sqrt{P_{sp} P_{s,3\omega}}. \quad (2.13)$$

Sie gibt gleichzeitig die maximale optisch stimulierte TH-Leistung an. Wird für die spontane TH-Leistung P_{sp} die Leistung an einer Grenzfläche zu Vakuum (vgl. Gleichung 1.21) eingesetzt, so erhält man:

$$\tilde{P} = \sqrt{P_{\omega}^3 \kappa} \left| \frac{\chi^{(3)} b J}{\sqrt{n_{3\omega} n_{\omega}^3}} \right| \sqrt{P_{s,3\omega}} = \sqrt{P_{\omega}^3} \psi \sqrt{P_{s,3\omega}}. \quad (2.14)$$

Damit ergibt sich für die Verstärkung:

$$\begin{aligned} \eta &= 1 + \sqrt{\frac{P_{s,3\omega}}{P_{sp}}} \\ &= 1 + \sqrt{\frac{P_{s,3\omega}}{P_{\omega}^3} \frac{\sqrt{n_{3\omega} n_{\omega}^3}}{\sqrt{\kappa} \chi^{(3)} b |J|}} \\ &= 1 + \sqrt{\frac{P_{s,3\omega}}{P_{\omega}^3} \frac{\sqrt{n_{3\omega} n_{\omega}^3} 2\pi\epsilon_0 c^3}{\chi^{(3)} |J| 3\omega^2}}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dabei wurden im letzten Schritt Gleichung 1.22 und 1.25 genutzt.

Die Verstärkung durch optische Stimulation ist dann besonders groß, wenn die spontane THG besonders schwach ist, wie im Allgemeinen bei geringer Leistung der Fundamentalen P_{ω} , schlechter Phasenanpassung (kleinem J) und geringer nichtlinearer Suszeptibilität $\chi^{(3)}$. Außerdem wird sie mit höherer stimulierender TH-Leistung $P_{s,3\omega}$ größer.

Abbildung 2.4 veranschaulicht die Abhängigkeiten der Verstärkung von der Leistung der spontanen THG P_{sp} , der Fundamentalen P_{ω} , der stimulierenden TH $P_{s,3\omega}$ und dem Anteil von P_{ω} an der Gesamtleistung $P_{tot} = P_{\omega} + P_{s,3\omega}$.

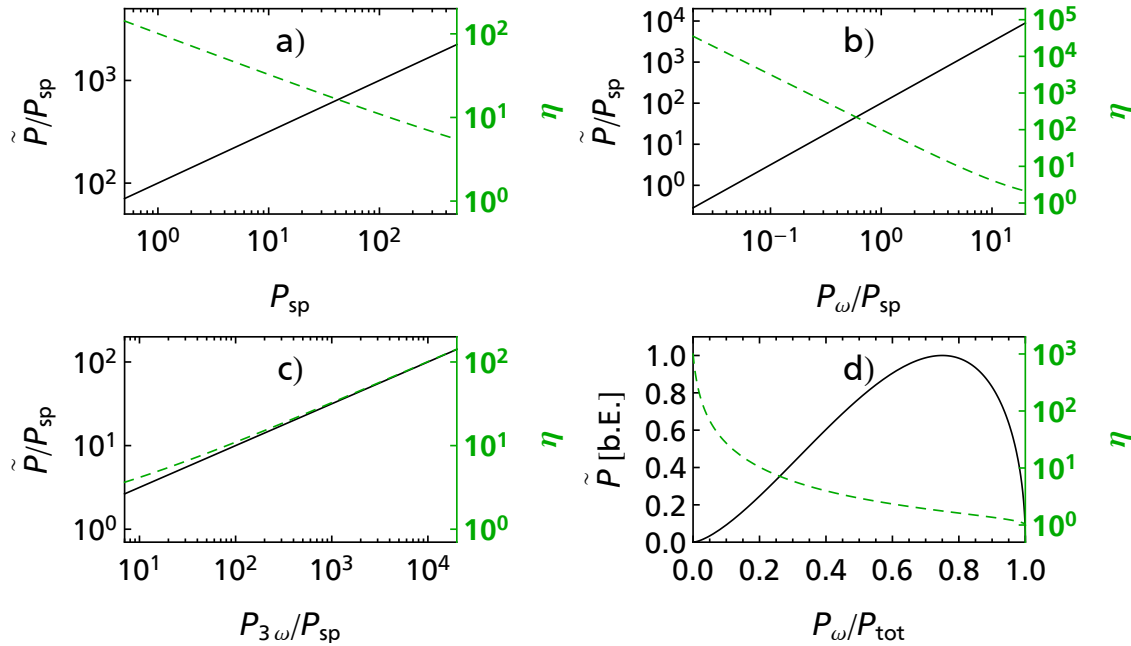


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der maximalen optisch stimulierten TH-Leistung \tilde{P} in Einheiten von P_{sp} und der Verstärkung η von: a) P_{sp} mit $P_{s,3\omega} = 10000P_{sp}$, b) P_{ω} unter der Annahme $\psi=1$ (vgl. Gleichung 2.14) mit $P_{s,3\omega} = 10000P_{sp}$ und c) $P_{s,3\omega}$ in Einheiten von P_{sp} . d) Zeigt die Abhängigkeiten vom Anteil der Fundamentalen an der Gesamtleistung.

Das Verhalten der optischen Stimulation wurde nun unter der Annahme ebener Wellen und starker initialer Laserfelder mathematisch analysiert. Für die folgenden Experimente bleibt festzuhalten, dass die Verstärkung für geringe Fundamentalleistungen und hohe Leistungen der stimulierenden TH besonders hoch sind. $P_{s,3\omega}$ sollte mindestens 10-fach so groß sein wie die zu erwartende spontane TH-Leistung um ausreichend zu verstärken. Die optimale Stärke der Oszillationen zwischen OS und BC (vgl. Abbildung 2.4 d) und damit die höchste Signalstärke bei fester Gesamtleistung P_{tot} erhält man bei einem Verhältnis 3:1 von P_{ω} zu $P_{s,3\omega}$. Im nächsten Schritt wird nun der experimentelle Aufbau erläutert, mit dem die Theorie und die verwendeten Näherungen überprüft werden sollen.

2.2 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung

Im folgenden Abschnitt wird der im Rahmen dieser Arbeit realisierte experimentelle Aufbau zur Untersuchung optisch stimulierter Mikroskopie präsentiert und seine wichtigsten Eigenschaften charakterisiert. Der Aufbau soll es ermöglichen die in einer Probe spontan und stimuliert erzeugte TH- und SH-Leistung zu bestimmen. So soll der Signalgewinn beziehungsweise die Verstärkung berechnet werden können. Dazu müssen fundamentale und stimulierende Strahlung im Fokus in der Probe interferometrisch stabil überlagert werden. Dies ist gleichzeitig der größte Unterschied zum experimentellen Aufbau der Dispersions-optimierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung. Darüber hinaus kann ein festfrequentes Lasersystem verwendet werden, da der Effekt der optischen Stimulation unabhängig von der Fundamentalfrequenz ist. Um eine starke Verstärkung durch optische Stimulation zu ermöglichen, soll möglichst viel stimulierende Strahlung erzeugt werden. Der Aufbau soll es ermöglichen mit geringen Änderungen auch die stimulierte SHG zu untersuchen. Deshalb werden auch einige Angaben im Bezug auf die stimulierte SHG gemacht oder darauf verwiesen.

In Abschnitt 2.2.1 ist zunächst ein Überblick über den experimentellen Aufbau gegeben. Im weiteren Verlauf wird die Erzeugung der stimulierenden Strahlung sowie die Realisierung des räumlichen und zeitlichen Überlapps in der Probe erklärt. Abschließend werden die Detektion und das Detektionsschema beschrieben.

2.2.1 Überblick

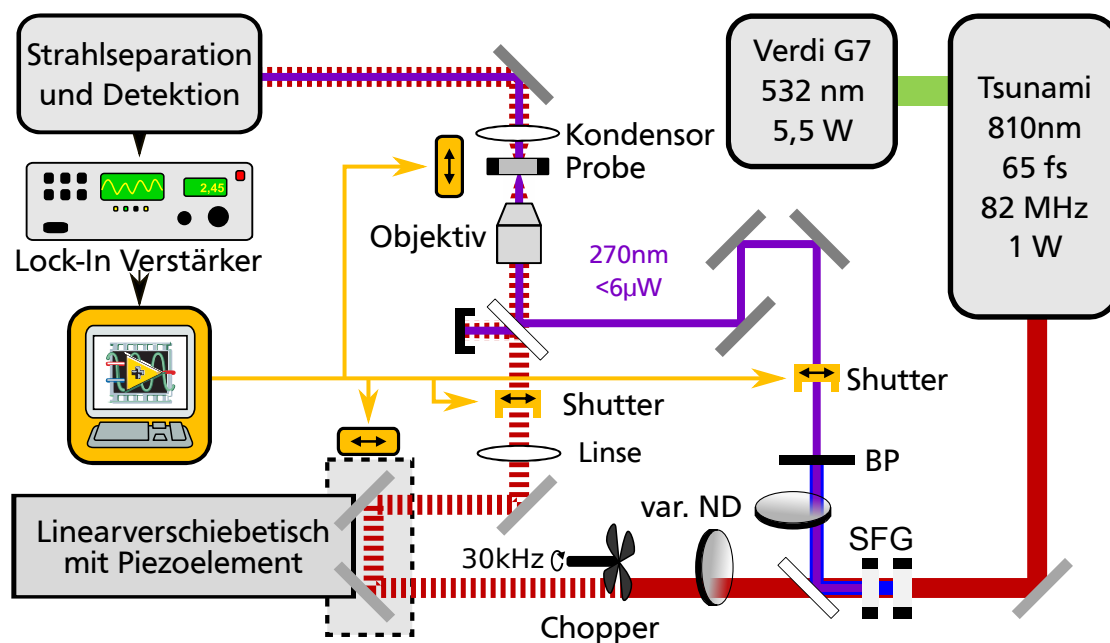


Abbildung 2.5: Schema des experimentellen Aufbaus. SFG: Zweistufiger Summenfrequenzprozess zur Erzeugung der dritten Harmonischen als stimulierende Strahlung. BP: Bandpassfilter; var. ND: variabler Neutrdichtefilter.

Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Übersicht des Aufbaus. Als Laserquelle dient ein optisch gepumpter Titan-Saphir Laser (Tsunami, Spectra Physics). Gepumpt wird er von einem optisch gepumpten Halbleiterlaser (Verdi G7, Coherent) bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 5,5 W. Der Ti:Sa-Laser emittiert Pulse bei einer mittleren Leistung von 1 W und einer Repetitionsrate von 82 MHz. Das entspricht einer Pulsenergie von 12 nJ. Die Zentralwellenlänge und die spektrale Breite der Pulse können, durch Verstellen zweier Prismen sowie eines Spalts, verändert werden. Während der Messungen in diesem Kapitel wurden die Einstellungen so gewählt, dass eine Pulsdauer von ca. 65 fs (FWHM) bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm und einer spektralen Halbwertsbreite (FWHM) von 15 nm erreicht wurde. Weitere Informationen zu diesem Lasersystem sind in der vom Autor betreuten Masterarbeit von Jan Frederic Kinder [46], der Masterarbeit des Autors [37], sowie der Dissertation von Uwe Petzold [36] zu finden.

Die so erzeugte Fundamentalstrahlung wird moderat in zwei aufeinander folgende Beta-Bariumborat-Kristalle (BBO) fokussiert. In zwei Schritten wird hier durch SHG erst Strahlung der zweiten harmonischen Frequenz und dann durch SFG Strahlung der dritten harmonischen Frequenz erzeugt (vgl. Kap.: 2.2.2). Mit Hilfe eines dichroitischen Strahlteilers (optimiert für die gewünschte harmonische Frequenz) werden die Fundamentale und die harmonischen Frequenzen in die zwei Arme eines modifizierten Mach-Zehnder-Interferometers geteilt. Beide Arme sind durch variable Abschwächer in ihrer Leistung veränderbar und können elektrisch gesteuert auch ganz geschlossen werden. In den Zweig der harmonischen Strahlung (H-Zweig) kann zudem ein Bandpass-Filter platziert werden, der für die zweite oder dritte harmonische Frequenz transparent ist. Im Zweig der fundamentalen Strahlung (F-Zweig) befindet sich ein optischer Modulator (engl. „Chopper“), der die Strahlung mit einer Frequenz von ca. 30 kHz in ihrer mittleren Leistung moduliert. Zudem wird mit einem Linearverschiebetisch mit Piezoelement die optische Länge beider Zweige angepasst (vgl. Kap.: 2.2.5). Danach werden beide Strahlen wieder kombiniert und durch ein Objektiv in die Probe fokussiert. Zum Ausgleich der dispersionsbedingten unterschiedlichen Brennweiten wird eine zweite Linse im F-Zweig platziert (vgl. Kap.: 2.2.3). Nach der Probe wird die erzeugte Strahlung kollimiert und von der fundamentalen Strahlung separiert mit einem Photoelektronenvervielfacher (PMT) detektiert. Das Signal wird dann in einem Lock-In-Verstärker demoduliert und mit dem Messprogramm aufgenommen (vgl. Kap.: 2.2.4).

2.2.2 Erzeugung der stimulierenden Strahlung

Voraussetzung für die Beobachtung von optischer Stimulation ist die dafür benötigte stimulierende Strahlung. Diese wird im Experiment durch Frequenzkonversion in BBO-Kristallen erzeugt. Wichtig dabei ist die Erhaltung der linearen Polarisation der fundamentalen Strahlung und der harmonischen Strahlung, da diese sonst nicht in einem einfach brechenden Medium miteinander wechselwirken können. Zudem sollten beide Pulse nicht unnötig zeitlich durch Gruppengeschwindigkeitsdispersion (engl. group delay dispersion, GDD) gestreckt werden. Daher soll der Aufbau besonders für die harmonische Strahlung so wenig Optiken

wie möglich beinhalten. Zuletzt ist es nötig genug stimulierende Strahlung zu erzeugen, um später im Experiment optische Stimulation und deren Abhängigkeiten nachweisen zu können.

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen kann ohne Fokussierung in einem 300 μm dicken BBO Kristall (Castech) erfolgen. Der Schnittwinkel für Typ-I Phasenanpassung beträgt $28,9^\circ$. Die mittlere SH-Ausgangsleistung beträgt 40 μW und damit bereits so viel, dass der PMT bereits bei 130 V Versorgungsspannung (maximal 1000 V) an seiner Belastungsgrenze betrieben wird. Da auch die spontan erzeugte zweite Harmonische detektiert werden soll, um die Überhöhung durch Stimulation zu bestimmen, kann kein weniger sensitiver Detektor genutzt werden. Die Ausgangsleistung ist demnach in diesem Fall nicht weiter zu steigern. Auch die Polarisierungen werden in diesem einstufigen Prozess nicht nennenswert geändert.

Die Erzeugung der dritten Harmonischen kann nicht mehr effizient in einem Kristall und einem einzelnen Prozess erfolgen. Es ist nicht möglich Phasenanpassung für diesen Prozess zu erreichen. Aus diesem Grund wird nach der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem weiteren Kristall die Summenfrequenz aus beiden vorliegenden Feldern gebildet. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten der Phasenanpassung. Stehen die Polarisierungen beider Felder parallel zueinander, nennt man dies Typ-I, stehen sie senkrecht zueinander, Typ-II. Der Typ-I Prozess ist aufgrund der größeren nichtlinearen Suszeptibilität effizienter. Der Nachteil ist jedoch, dass beide Felder senkrecht zueinander polarisiert aus der Erzeugung der zweiten Harmonischen kommen. Daher muss die Polarisation der zweiten Harmonischen gedreht werden, ohne dass dabei die Fundamentale mitgedreht wird. Dies wird durch eine geeignete zwei-Farben-Wellenplatte ermöglicht. Die dabei entstehende Verzögerung zwischen beiden Pulsen muss in einem weiteren doppelbrechenden Kristall kompensiert werden. Einfacher wird der Aufbau des Typ-II Prozesses. Es ist keine Drehung der Polarisation nötig. Die beiden Kristalle können so dicht wie möglich aneinander gesetzt werden. Wichtig ist, dass die ordentlichen optischen Achsen zueinander passen. So kann die Phasenanpassung beider Kristalle unabhängig durch Verkippen um die senkrecht aufeinander stehenden Achsen erfolgen. Die erzeugte dritte Harmonische ist dann auch automatisch parallel zur Fundamentalen polarisiert. Ein weiterer Vorteil der Kompaktheit ist die einfache Fokussierung der Strahlung auf beide Kristalle gleichzeitig. Es ist keine Kollimation und weitere Fokussierung nötig. Alle diese zusätzlichen optischen Elemente würden die Pulse durch Gruppengeschwindigkeitsdispersion strecken und diese müsste am Ende aufwendig kompensiert werden. Daher wurde der Typ-II Aufbau realisiert. Die geringere Effizienz wird durch stärkere Fokussierung kompensiert. Die Umsetzung erfolgte mit einem 200 μm dicken BBO-Kristall (SHG Typ-I, $28,9^\circ$) und einem 130 μm dicken BBO-Kristall (SFG Typ-II, $54,5^\circ$). Die Dicken wurden mit Hilfe von SNLO (AS-Photonics) auf zeitlichen Überlapp in den Kristallen optimiert um die maximale Ausgangsleistung zu erhalten. Die Phasenanpassungsbandbreite hätte längere Kristalle zugelassen. Ein zusätzlicher Kalzit-Kompensator sollte vermieden werden. Beide Kristalle wurden in einem Halter zusammengesetzt und haben einen Abstand von weniger als 1 mm. Um die benötigte Ausgangsleistung

zu erhalten wird nun mit einer 300 mm Linse auf die Kristalle fokussiert. Die Größe der Strahltaile am Ort der Kristalle beträgt $100\ \mu\text{m}$. Es wurde die stärkste Fokussierung gewählt bei der im vorhandenen Aufbau keine Kollimation nach den Kristallen nötig wird. Der Strahldurchmesser der Fundamentalen erhöht sich etwa auf das Dreifache auf 4,5 mm auf der ersten Objektivlinse. Die Strahldurchmesser der zweiten und dritten Harmonischen liegen aufgrund der geringeren Divergenz noch darunter und sind daher unkritisch. Die erreichte Ausgangsleistung der dritten Harmonischen liegt bei ca. $6\ \mu\text{W}$, dazu kommen etwa 4 mW zweite Harmonische. Die Pulsdauern bei Austritt aus dem zweiten Kristall werden mit Hilfe von SNLO berechnet. Die Fundamentalpulse werden leicht auf etwa 68 fs gestreckt, die zweite Harmonische hat eine Pulsdauer von 63 ps und die Pulse der dritten Harmonischen sind 60 ps lang (FWHM).

Ein Versuch der Nutzung des Typ-I Prozesses wurde wegen schlechter Polarisierungen, geringer Leistung und einer fehlerhaften Polarisationsoptik verworfen [46]. Die Polarisation der Fundamentalen vor und nach dem Konversionsprozess, sowie der dritten Harmonischen werden in Abbildung 2.6 gezeigt. Die Polarisation der Fundamentalen wird nun erhalten ($>1000:1$) und auch die dritte Harmonische ist sehr gut linear parallel polarisiert ($>1000:1$).

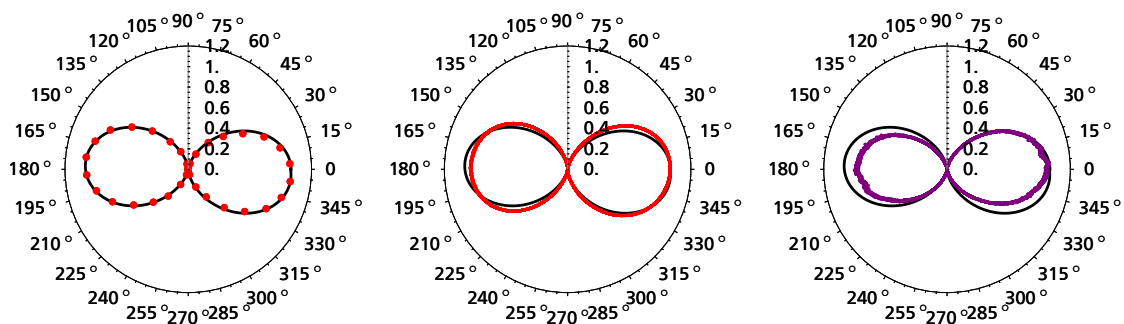


Abbildung 2.6: Polarisation der Strahlen in Polardarstellung. Von links nach rechts: Polarisation der Fundamentalstrahlung vor der Frequenzkonversion, nach der Frequenzkonversion und Polarisation der dritten Harmonischen. Die Messwerte sind durch rote (Fundamentale) und violette (dritte Harmonische) Punkte gekennzeichnet. Die schwarzen Kurven zeigen eine angepasste \cos^2 -Funktion.

2.2.3 Räumlicher Strahl-Überlapp

Der nächste wichtige Schritt zur optischen Stimulation ist der räumliche Überlapp beider möglichst paralleler Strahlen im Fokus. Dabei muss als erstes das Problem der chromatischen Aberration gelöst werden. Liegen die Frequenzen der Strahlen, die fokussiert werden, so weit auseinander wie im Fall von Harmonischen, können die Foki mehrere Rayleighlängen auseinander liegen. Es gibt vier Möglichkeiten dieses Problem zu umgehen. Die erste Möglichkeit sind achromatische Linsen. Diese sind jedoch sehr dick und bestehen oft aus hoch brechendem Glas. Dies

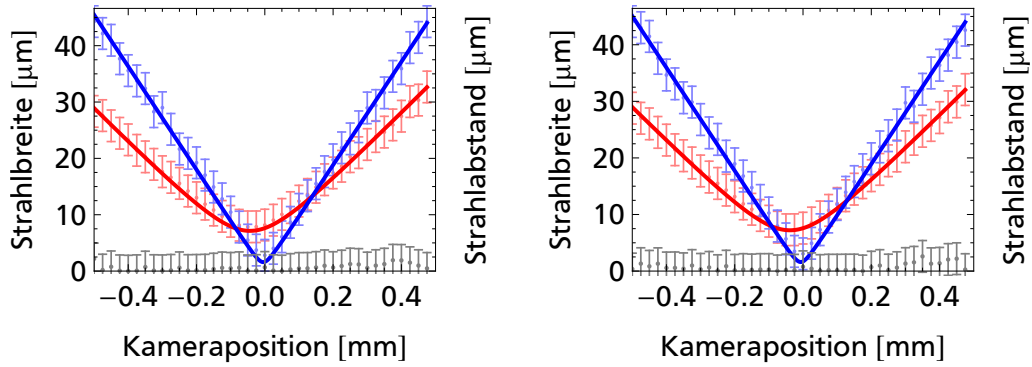
verursacht eine hohe GDD und ist daher besonders für ultrakurze Laserpulse im nahen UV ungeeignet. Die zweite Möglichkeit ist die Fokussierung durch Spiegel benötigt mehr Platz und ist für kurze Brennweiten daher sehr umständlich. Ähnliche Probleme gibt es auch für die dritte Möglichkeit, das separate Fokussieren beider Teilstrahlen. Diese Option nutzen wir jedoch für eine spätere Messung mit moderater Fokussierung. Die beste Möglichkeit in unserem Aufbau ist die Kompensation durch eine weitere Linse im F-Zweig des Interferometers. Mithilfe dieser Linse läuft der Strahl bereits konvergent auf das Objektiv und der Abstand des Fokus von der Linse verkürzt sich.

Bei der Fokussierung der Fundamentalen bei 810 nm und der zweiten Harmonischen bei 405 nm mit dem später verwendeten asphärischen Objektiv (Thorlabs, C240TME-B, EFL=8 mm) liegen zwischen beiden Foki $373 \mu\text{m}$. Das entspricht etwa dem 10-fachen der Rayleighlänge der Fundamentalen und würde daher den Überlapp in Ausbreitungsrichtung unmöglich machen. Mit einer Linse der Brennweite 300 mm (LB1779-B, Thorlabs) im Abstand von etwa 165 mm vor der Asphäre lässt sich dieser Unterschied auf unter $30 \mu\text{m}$ reduzieren.

Im Falle der stimulierten dritten Harmonischen benutzen wir eine Linse (LA5817, Thorlabs) der Brennweite 250 mm im Abstand von ca. 150 mm vor der Quarzglas-Asphäre (#87-974, Edmund Optics) mit einer Brennweite von 100 mm, mit der wir in die Proben fokussieren. Auch hier erreichen wir eine Genauigkeit, die besser ist als die Rayleighlänge. Zur Analyse der Qualität des Überlapps nutzen wir eine CMOS Kamera (dart daA2500-14um, Basler) mit einer Pixelgröße von $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$. Der Chip dieser Kamera ist jedoch mit einem Glas abgedeckt, welches nicht entfernt werden kann. Dieses Glas absorbiert UV Licht bei 270 nm. Aus diesem Grund muss für die Messungen mit der dritten Harmonischen eine andere Kamera (DMK 23UX236, The Imaging Source) benutzt werden. Dieser Kamera wurde das Glas entfernt, sie hat jedoch eine schlechtere Pixelgröße von $2,8 \times 2,8 \mu\text{m}^2$. Daher wird sie nur für Messungen, an der UV Licht beteiligt ist, benutzt.

Abbildung 2.7 zeigt die Strahlbreiten der Fundamentalen (rot) und zweiten Harmonischen (blau) sowie den Abstand der beiden Strahlmitten (schwarz) in Abhängigkeit der Kameraposition beim Durchlaufen des Fokalbereichs. Der linke Graph zeigt die Strahlbreiten der vertikalen Schnitte, rechts werden die Werte der horizontalen Schnitte gezeigt. Breiten und Mittelpunkte werden durch Anpassung einer Gaußkurve an die Schnitte ermittelt. Die Toleranzbereiche werden durch die Pixelgrößen gegeben. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung eines Gauß-Strahls. Die gemittelten Strahlparameter der Anpassungen werden in der zugehörigen Tabelle angegeben. Die Unsicherheiten hierbei werden vor allem durch die Asymmetrie der Strahlen verursacht.

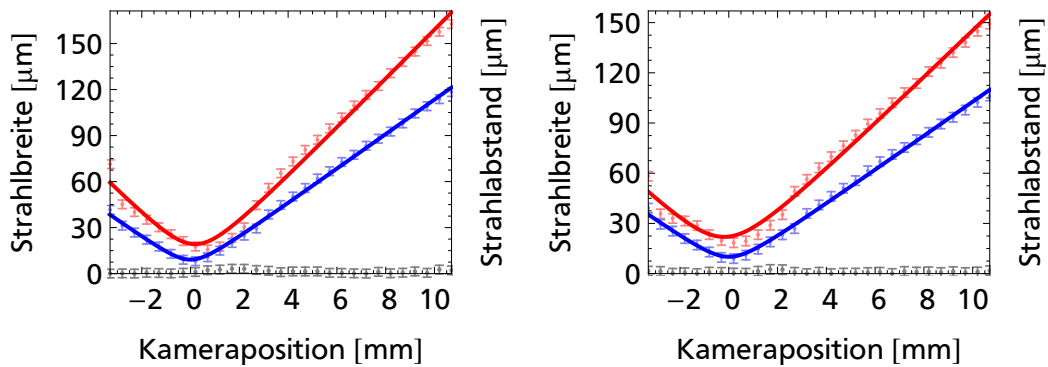
Wie man in Abbildung 2.7 gut erkennt, sind die Strahlen im Bereich der Messgenauigkeit parallel. In Ausbreitungsrichtung liegt der Fokus der zweiten Harmonischen innerhalb der Rayleighlänge des fundamentalen Fokus. Die Fokusgröße und Divergenz der beiden Strahlen ist stark unterschiedlich. Dies wird die Stimulation abschwächen, aber die Abhängigkeit von den Leistungen der Fundamentalen und der stimulierenden dritten Harmonischen jedoch nicht ändern.



	$\omega_0 [\mu\text{m}]$	$z_R [\mu\text{m}]$	$z_0 [\text{mm}]$
SH	1,60(1)	5,8(1)	-0,01(1)
Fund	7,17(6)	117(1)	-0,04(1)

Abbildung 2.7: Fokus-Parameter während der Experimente zur stimulierten SHG. Horizontale (links) und vertikale (rechts) Strahlbreiten in Abhängigkeit von der Kameraposition im Fokusbereich der asphärischen Linse. Die Messdaten der Fundamentalen sind in Rot und die Messdaten der zweiten Harmonischen in Blau dargestellt. Die Linien geben Anpassungen eines Gauß-Strahls an. In Grau wird der Abstand beider Mittelpunkte angegeben.

Daher stellt es kein Problem für die geplanten Messungen dar. Um einen besseren Überlapp zu ermöglichen, wären zusätzliche Optiken nötig. Diese würden aber die GDD vergrößern.



	lang			kurz		
	$\omega_0 [\mu\text{m}]$	$z_R [\mu\text{m}]$	$z_0 [\text{mm}]$	$\omega_0 [\mu\text{m}]$	$z_R [\mu\text{m}]$	$z_0 [\text{mm}]$
TH	10,0(4)	360(30)	-0,01(5)	6,0(5)	145(30)	0,04(4)
Fund	20(1)	1600(200)	-0,0(1)	5,8(4)	135(20)	0,11(4)

Abbildung 2.8: Fokus-Parameter während der Experimente zur Stimulierten THG. Horizontale (links) und vertikale (rechts) Strahlbreiten in Abhängigkeit von der Kameraposition im Fokusbereich der asphärischen Linse. Die Messdaten der Fundamentalen sind in Rot und die Messdaten der dritten Harmonischen in Blau dargestellt. Die Linien geben Anpassungen eines Gauß-Strahls an. In Grau wird der Abstand beider Mittelpunkte angegeben.

In Abbildung 2.8 werden nun die gleichen Messungen für den Fall der stimulier-

ten dritten Harmonischen mit moderater Fokussierung gezeigt. Genutzt wurden hier zwei separate Linsen für die Fundamentale (LB1437-B, Thorlabs) und dritte Harmonische (LA5012, Thorlabs). Die Strahlen sind wieder im Bereich der Messungengenauigkeit parallel. In Ausbreitungsrichtung liegen beide Foki in dieser Konfiguration sehr gut aufeinander. Der Unterschied liegt unter einem Drittel der Rayleighlänge der dritten Harmonischen und wird vor allem durch die leicht asymmetrische Form des fundamentalen Strahls erzwungen. Auch die Fokusgröße und Divergenz passen in diesem Fall deutlich besser zueinander. In der Tabelle sind zusätzlich die Strahlparameter für die stärkere Fokussierung der dritten Harmonischen gegeben.

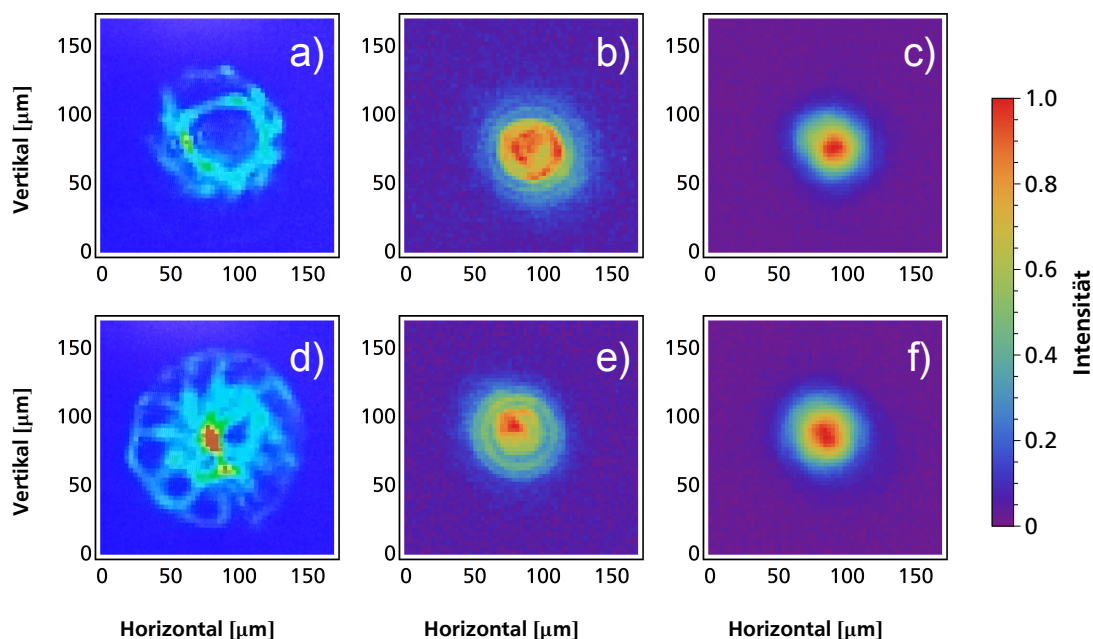


Abbildung 2.9: Strahlprofile von stimulierender TH, stimulierender SH und fundamentaler Strahlung (von links nach rechts). Die obere Reihe 0,5 mm vor dem Fokus aufgenommen, die untere Reihe 0,5 mm nach dem Fokus (in Propagationsrichtung des Laserstrahls).

Eine weitere Einschränkung des optimalen Überlapps wird durch Linsenfehler erzeugt. Besonders die Oberflächenqualität der Linsen spielt bei kürzeren Wellenlängen eine wichtige Rolle. Hinzu kommt, die schlechte Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger asphärischer Linsen, welche UV-transparent sind. Abbildung 2.9 veranschaulicht das Problem. Gezeigt sind Strahlprofile nach Propagation durch das Objektiv. Die obere Reihe zeigt Strahlprofile vor und die untere Reihe hinter dem Fokus. Von links nach rechts sind zuerst die dritte Harmonische, dann die zweite Harmonische und ganz rechts die Fundamentale dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, dass das Profil der Fundamentalen nur geringe Abweichungen von einem Gauß-Profil zeigt. Das Profil der zweiten Harmonischen zeigt schon deutliche Abweichungen. Verglichen mit der dritten Harmonischen sind diese jedoch noch gering. Das Profil der dritten Harmonischen hat keine Ähnlichkeiten mehr mit einem Gauß-Profil. Die Phasenfronten des Strahls verhalten sich beim Durchlaufen des Fokus in diesem Fall ebenfalls sehr unterschiedlich, im Vergleich zu denen der

Fundamentalen. Eine externe Vermessung der Linse hat ebenfalls ergeben, dass die Oberflächenrauigkeit etwa $0,7 \mu\text{m}$ beträgt (siehe Anhang A.3). Dies bedeutet Abweichungen an der Oberfläche der Asphäre in der Größe von mehr als 2,5 Wellenlängen der dritten Harmonischen. Mangels Alternativen werden die Experimente zur Leistungsabhängigkeit dennoch mit dieser Linse durchgeführt. Da die Strahlqualität konstant ist, sollte sie ebenfalls keinen Einfluss auf die Abhängigkeit der Leistung der initialen Felder haben.

2.2.4 Detektion

Die Detektion soll in der Lage sein, sowohl sehr schwache spontan erzeugte zweite und dritte Harmonische zu messen, als auch die stimuliert erzeugte zweite und dritte Harmonische. Dafür muss die Fundamentale (max. 250 mW) soweit abgeschwächt werden, dass sie weniger Strom im Detektor erzeugt als die spontanen Harmonischen (min. 10 fW). Dazu ist eine Abschwächung um den Faktor 10^{13} nötig. Außerdem muss das elektronische Signal der stimulierenden Strahlung (ca. $10 \mu\text{W}$) soweit abgeschwächt werden, dass das elektronische Signal der stimulierten Harmonischen (min. 10 pW) aus dem Detektor davon klar unterschieden werden kann. Die große Bandbreite der optischen Leistungen macht es zudem nötig einen großen Dynamikbereich von 10^8 der Detektion zu erreichen.

Eine Übersicht des Detektionsaufbaus ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die aus der Probe austretenden Strahlen werden zunächst in einem Quarzglas-Kondensator kollimiert. Danach wird als erstes die dritte Harmonische mittels eines dielektrischen Strahlteilers (Layertec, #102854) separiert. Ein weiterer dielektrischer Strahlteiler (Layertec, #101343) und ein Interferenzfilter (Photomed, 275BP50) erhöhen die Unterdrückung des übrigen Spektralbereichs weiter. Die Unterdrückung der größten Störungsquelle, der Fundamentalen, beträgt Faktor 10^{10} (Herstellerangabe). Die Transmission der dritten Harmonischen beträgt 23(1) %.

Die übrige zweite Harmonische wird durch zwei Kaltlichtspiegel (Thorlabs, M254C45 und FM04) von der Fundamentalen getrennt und ebenfalls durch einen Interferenzfilter (Thorlabs, FBH405-10) weiter vom restlichen Spektrum getrennt. Die Unterdrückung der Fundamentalen beträgt Faktor 10^{10} (Herstellerangabe) und die Transmission der zweiten Harmonischen beträgt 62(1) %.

Nach der Separation werden die Strahlen mittels zweier PMTs mit großem variablen Verstärkungsbereich von 10^6 detektiert. Die verwendeten PMTs (Hamamatsu, R4220) zeichnen sich durch eine hohe spektrale Sensitivität bei 405 nm und 270 nm, eine sehr niedrige spektrale Sensitivität bei 810 nm aus. Das sorgt für eine zusätzliche Unterdrückung der Fundamentalen um mehr als Faktor 10^4 . Dies führt zu einer relativen Unterdrückung der Fundamentalen um den Faktor 10^{14} und erfüllt damit die Anforderung. Zudem haben die PMTs einen großen Verstärkungsbereich von Faktor 10 bis 10^7 . Dieses reduziert den nötigen Dynamikbereich, da zwischen den einzelnen Messungen die Verstärkung angepasst werden kann. Zur Angabe von absoluten gemessenen Leistungen wird die Verstärkung der PMTs in Abhängigkeit von Versorgungsspannung und der einfallenden Leistung für die

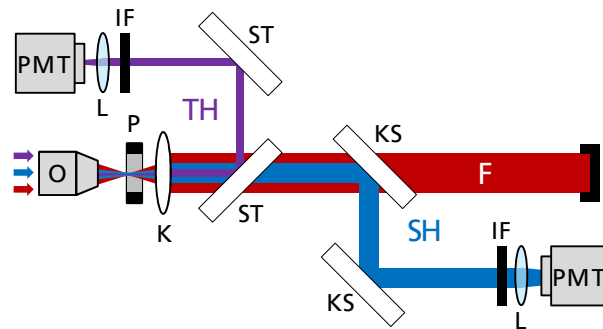


Abbildung 2.10: Skizze des Detektionsaufbaus: F: Fundamentale; SH: zweite Harmonische; TH: dritte Harmonische; O: Objektiv; P: Probe; K: Kondensator; ST: Strahlteiler; KS: Kaltlichtspiegel; IF: Interferenzfilter.

zweite und dritte Harmonische kalibriert. Dazu wird die Leistung der stimulierenden Strahlung variiert, mit einem kalibrierten Leistungsmessgerät bestimmt und mit den PMTs gemessen. Später werden die exakten Verstärkungen für jeden Messpunkt durch Interpolation bestimmt.

Ein Lock-In-Verstärker (Scitec Instruments, 450DV2) verstärkt das erhaltene Signal selektiv. Dazu demoduliert er ein periodisch modulierte Signal mit einer Referenzfrequenz. Wir nutzen den Lock-In-Verstärker als Spannungsverstärker mit Kurzpass-Filter („AC-Mode“). Die Eingangsverstärkung beträgt typischer Weise 5, die Ausgangsverstärkung wird in jeder Messung angepasst. Durch das Parallelschalten eines $50\text{ k}\Omega$ Widerstandes wird das Strom-Ausgangssignal des PMTs in ein 50000 -fach verstärktes Spannungs-Eingangssignal für den Verstärker gewandelt. Dieses RC-Glied beschränkt unsere Modulationsfrequenz auf ca. 30 kHz . Die verwendete Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers liegt bei 10 ms . Mit dem benutzten Filter der dritten Ordnung wird eine Unterdrückung ungewollter Signale mit 18 dB pro Oktave erreicht. Dies garantiert eine gute Rauschunterdrückung. Ein Signal, welches sich langsamer ändert als die Zeitkonstante des Filters, wird also um mehr als den Faktor 10^7 abgeschwächt. Der Dynamikbereich des Lock-In-Verstärkers ist größer als 10^3 und damit ist auch diese Anforderung erfüllt. Zur Modulation wird ein Chopper verwendet (Scitec Instruments, 300CD). Es handelt sich dabei um eine rotierende Scheibe mit 445 Schlitzen mit je einer freien Apertur von $340\text{ }\mu\text{m}$. Der Chopper wird in der Nähe des Fokus eines $1:1$ -Teleskops positioniert (Thorlabs, 2 mal LB1901-B, $f=75\text{ mm}$).

Der Lock-In-Verstärker kann auch dazu genutzt werden, um das Signal der stimulierten Harmonischen vom Signal der stimulierenden Strahlung zu trennen. Das Detektions-Prinzip, das dazu benutzt wird, ist in Abbildung 2.11 veranschaulicht. Teil a) zeigt die Situation der nicht modulierten Pulszüge. Der Zugewinn an Signal durch optische Stimulation ist stark vergrößert dargestellt. Die Änderung im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-4} und kann nicht aufgelöst werden. Wird die Fundamentale jedoch wie in b) gezeigt durch einen Chopper moduliert, überträgt sich die Modulation durch optische Stimulation auch auf das Signal. Die Änderung ist nun moduliert, während der Untergrund konstant bleibt. Dieser kann vom Lock-In-Verstärker nun um den Faktor 10^7 abgeschwächt werden. Die dynamische Reserve

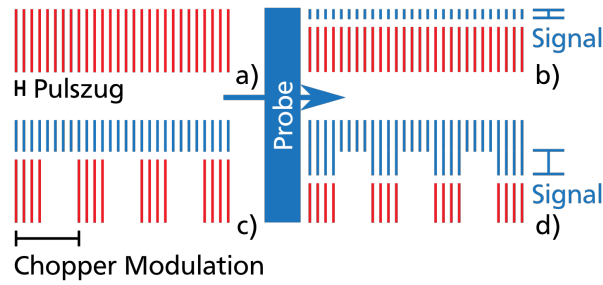


Abbildung 2.11: Schema des Detektions-Prinzips: a) Pulszug der unmodulierten Fundamentalen; b) Pulszug der Fundamentalen nach der spontanen Frequenzkonversion in der Probe mit unmodulierten Signal-Pulsen; c) Pulszüge der stimulierenden Strahlung und modulierten Fundamentalen; d) Pulszug c) nach der stimulierten Frequenzkonversion in der Probe mit modulierten Signal-Pulsen (nach [43]).

liegt für den Vollausschlag bei 10^5 . Damit kann selbst die im Verhältnis schwache optische Stimulation noch mit etwa einem Zehntel des Vollausschlags detektiert werden.

Bei dem verwendeten Verstärker handelt es sich um einen Zwei-Phasen-Lock-In-Verstärker. Dieser ermöglicht die gleichzeitige Demodulation des Eingangssignals mit zwei um 90° verschobenen Referenz-Signalen. Die Ausgabe dieser beiden Kanäle kann zum einen separat mit $X = \frac{1}{2}V_{sig} \cos(\phi)$ und $Y = \frac{1}{2}V_{sig} \sin(\phi)$ stattfinden. Zum anderen ist auch die Ausgabe des maximalen Signals $R = \sqrt{X^2 + Y^2} = \frac{1}{2}V_{sig}$ und der dazugehörigen optimalen Phase $\phi = \arctan(\frac{Y}{X})$ möglich. Für die Messungen in Abschnitt 2.3 wurde die separate Ausgabe von X und Y gewählt. Diese hat den Vorteil, dass man bei Wahl der richtigen Phase direkt in X das positive Signal der optischen Stimulation und das negative Signal der Rückkonversion sehen kann. R hingegen würde immer ein positives Signal anzeigen, welches dann mit der Phase korrigiert werden müsste. Durch den Sprung der Phase von $-\pi$ zu $+\pi$, der eine Änderung der Ausgabespannung von $-4,5\text{ V}$ zu $+4,5\text{ V}$ bedeutet, würden unnötig Messfehler vergrößert werden. Die Phase, mit der das Signal der optischen Stimulation zu erwarten ist, wird vorher durch die Phase mit maximalem spontanen Signal festgelegt. Diese Methode wird in Abschnitt 2.3.2 überprüft.

2.2.5 Zeitlicher Puls-Überlapp

Im Experiment ist die Optimierung des zeitlichen Überlapps zwischen fundamentaler und stimulierender Strahlung nötig, wobei eine interferometrische Stabilität zur Kontrolle der Phasendifferenz erreicht werden muss. Um die Pulse der Fundamentalen und der Harmonischen zeitlich gegeneinander zu verschieben, wurde ein modifiziertes Mach-Zehnder-Interferometer in den Strahlengang integriert (siehe Abb. 2.5). Wesentlicher Bestandteil des Interferometers ist ein Linearverschiebetisch (XR25/M, Thorlabs) mit 25 mm Stellweg welcher mit einem Linearaktuator (8CMA06-25/15, Standa) automatisiert wurde. Die Auflösung des Linearverschiebetisches liegt bei 80 nm . Da die variable Wegstrecke vom Licht

zweifach zurückgelegt wird, können die Pulse 50 nm mit einer Genauigkeit von 160 nm gegeneinander verschoben werden. Dies ist ausreichend um kleine Abweichungen in der Länge der Interferometerarme und unterschiedliche optische Bauteile in beiden Zweigen auszugleichen. Um die Auflösung noch weiter zu verbessern, wird auf dem mechanisch verschiebbaren Linearverschiebetisch noch ein weiterer Verschiebetisch mit integriertem Piezoaktor montiert (NFL5DP20S/M, Thorlabs). Dieser ermöglicht eine Feinverschiebung um 20 μm mit einer Auflösung von ca. 20 nm. Ein großer Vorteil der Verschiebung durch Piezoaktoren ist zudem die verschleißfreie und schnelle Wiederholbarkeit von Schleifen. Dies kann beispielsweise genutzt werden um durch Statistik die Fehler zu verringern. Beim Aufbau des Experiments musste besonders auf eine niedrige Gruppengeschwindigkeitsdispersion geachtet werden. Sie führt zu einer Pulsverbreiterung und einem Frequenz-Chirp. Optimal für guten zeitlichen Überlapp sind zwei gleich lange Pulse mit gleichem Chirp. Nur dann überlappen alle spektralen Komponenten gleichzeitig optimal. Um die GDD so gering wie möglich zu halten, werden zum einen Spiegel mit geringer GDD verwendet. Viel wichtiger ist es jedoch die Transmission durch jegliche dispersive Medien zu minimieren. Die höchste Priorität hat dabei die dritte Harmonische, da die Dispersion im UV-Spektralbereich in den verwendeten Gläsern am Stärksten ist. Aus diesem Grund propagiert die dritte Harmonische auf dem Weg zum Medium nur durch einen dünnen variablen Neutraldichtefilter (wenn benötigt) und durch die Objektivlinse. Im F-Zweig muss zusätzlich noch das Chopper-Teleskop und eine Linse zur Kompensation durchlaufen werden. Auf dem Weg zum Medium erfährt die Fundamentale eine GDD von etwa 1130 fs² und die dritte Harmonische von 1150 fs². Betrachtet man Fourier-limitierte Pulse der Länge (FWHM) τ_0 so gilt für die gestreckte Pulsdauer τ :

$$\tau(\tau_0, GDD) = \tau_0 \sqrt{1 + \left(\frac{4 \ln(2) GDD}{\tau_0^2} \right)}. \quad (2.16)$$

Unter der Annahme, dass die Pulse zu Beginn Fourier-limitiert sind, können die Pulsdauern im Fokus errechnet werden. Der Fundamentalpuls wird von 65(3) fs auf 81(3) fs gestreckt, der TH-Puls von 60(3) fs auf 80(3) fs (FWHM). Damit sind beide Pulse nahezu identisch lang. Im nächsten Schritt überprüfen wir, wie gut die Annahmen mit der Realität übereinstimmen. Aufgrund besserer Übereinstimmung der Annahme von Gaußförmigen Pulsen mit spektralen Daten und Autokorrelationsdaten gegenüber einer Sech²-Form, gehen wir im Folgenden von Gaußförmigen Pulsen aus. Das Zeit-Bandbreiten-Produkt für Fourier-limitierte Gaußförmige Pulse ist $\Delta t \Delta \omega \approx 0,441$. Ein Puls mit 65(2) fs Pulsdauer und 15,0(1) nm Bandbreite (FWHM) ist somit nahezu Fourier-limitiert. Berücksichtigt man die GDD von 260 fs² auf dem Weg zum Autokorrelator, dann entsprechen 64 fs exakt einem Fourier-limitierten Puls. Zur Bestimmung der Pulsdauer wurde ein „Fringe Resolved Autocorrelator“ (engl., FRAC) verwendet. Der genutzte FRAC wird in der Dissertation von Uwe Petzold genauer beschrieben.

Leitet man den Fundamentalpuls einmal durch den gesamten experimentellen

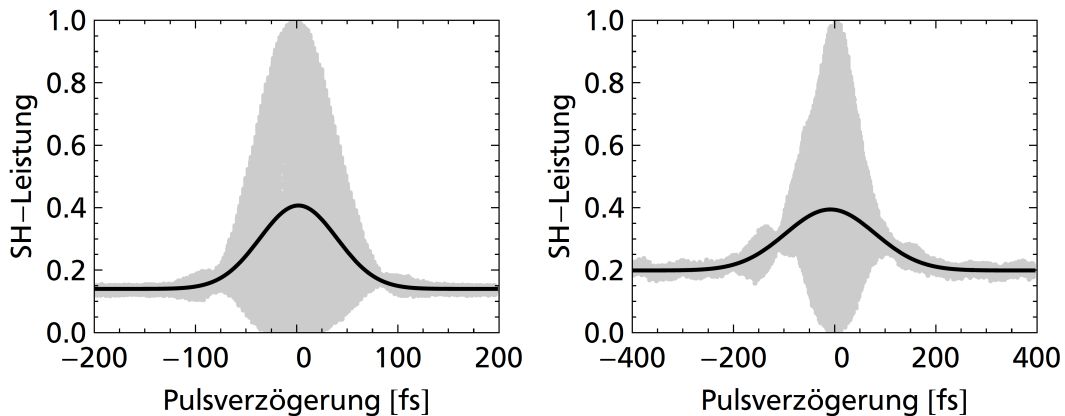


Abbildung 2.12: (links) FRAC-Spur eines Fundamental-Pulses vor der Erzeugung der stimulierenden Strahlung; (rechts) FRAC-Spur eines Fundamental-Pulses nach dem Durchlaufen des experimentellen Aufbaus (Auskopplung in Richtung Autokorrelator nach Kondensator). Die Pulsdauern betragen vorher 65(2) fs und nachher 150(5) fs (FWHM).

Aufbau und dann in den Autokorrelator, so erfährt er eine GDD von etwa 2270 fs^2 . Es wurden nun $19,1(1) \text{ nm}$ breite Pulse mit einer Pulsdauer von $62(3) \text{ fs}$ vor und nach dem experimentellen Aufbau gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Grafik 2.12 zu sehen. Diese Pulse sind zu Beginn nicht Fourier-limitiert, sondern haben bereits etwa eine GDD von 350 fs^2 . Daher müssen wir die Berechnung der Pulsverbreiterung mit $\tau_0 = 50,5 \text{ fs}$ durchführen und eine GDD von 350 fs^2 hinzufügen. Die berechneten Pulsdauern sind vor dem Experiment $61(1) \text{ fs}$ und danach $152(2) \text{ fs}$. Ein Vergleich mit der gemessenen Pulsdauer von $150(5) \text{ fs}$ nach dem Experiment zeigt eine gute Übereinstimmung. Daher werden die getroffenen Annahmen als zulässig erachtet und der experimentelle Aufbau ermöglicht einen nahezu optimalen möglichen Überlapp im Fokus. Beide Pulse werden im Folgenden näherungsweise als gleich lang angenommen.

Die experimentelle Überprüfung auf Überlapp findet im folgenden Kapitel 2.3.1 statt.

2.3 Experimentelle Ergebnisse

Auf den folgenden Seiten wird zunächst die Abhängigkeit der optisch stimulierten THG von der Pulsverzögerung überprüft. Gleichzeitig wird so geprüft, ob die Pulse im Medium überlappen und der experimentelle Aufbau die Anforderungen erfüllt. Darauf wird die Methode der Detektion mittels Amplitudenmodulation und Lock-In-Verstärker überprüft. Nach der Analyse der Abstrahlcharakteristik der optisch stimulierten THG (OSTHG) wird der experimentelle Aufbau optimiert. Dadurch können die Leistungsabhängigkeiten in einem Leistungsbereich von mehr als einer Größenordnung bestimmt werden. Im Anschluss wird veranschaulicht, wie die optische Stimulation in dispersiven Medien zur Verbesserung der Auflösung beitragen kann. Zum Abschluss des Abschnitts wird die Analyse eines phasenunabhängigen Signals gezeigt, das zusätzlich zu den Oszillationen auftritt.

2.3.1 Abhängigkeit der optisch stimulierten THG von der Pulsverzögerung

Im folgenden ersten Experiment zur optischen Stimulation wird bestätigt, dass der Überlapp erreicht wird. Dabei liegt der Fokus auf der vorderen Grenzfläche eines 1 mm dicken CaF_2 Fensters. Der zeitliche Abstand beider Pulse wird variiert, um den Effekt auf die optische Stimulation sichtbar zu machen. Die mittlere TH-Leistung ist in Abbildung 2.13 gegen die zeitliche Verzögerung des stimulierenden TH-Pulses zum Fundamental-Puls aufgetragen. Zur Übersichtlichkeit ist nur der positive Teil des Signals gezeigt. Eine an die Amplitude der Oszillationen angepasste Gaußkurve ist in Blau dargestellt. Überlappen beide Pulse nicht, so sieht man nur die spontane THG. Die optische Stimulation steigt dann proportional zum Überlapp beider Pulse auf bis zu einer Überhöhung von Faktor 100 an. Die FWHM der Gaußkurve, welche die Oszillationen der optischen Stimulation einhüllt, beträgt $\tau_{OS} = 105(4)$ fs. Die rot gestrichelte Kurve zeigt die Einhüllende der Berechnung nach Abschnitt 2.1 normiert auf das gleiche Maximum. Beide Kurven liegen fast exakt aufeinander. Damit liefert schon die Annahme ebener Wellen eine sehr gute Vorhersage für das Verhalten der OSTHG an einer Grenzfläche.

Zur Bestimmung der Amplitude der Oszillationen wird die Standardabweichung σ der Messdaten in kleinen Intervallen gemessen. Die optische Stimulation verhält sich in Abhängigkeit der Phasendifferenz und damit der temporalen Verzögerung der beiden Pulse zueinander wie eine sinusförmige Oszillation. Die Standardabweichung einer sinusförmigen Schwingung ist linear von ihrer Amplitude abhängig:

$$\sigma^2[a \sin(bx)] = \frac{\int [a \sin(bx)]^2 dx}{\int 1 dx} = \frac{a^2 [x/2 - \sin(2bx)/(4b)]}{x} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{a^2}{2}. \quad (2.17)$$

Daher ist $a = \sqrt{2}\sigma$ ein zulässiges Maß für die Amplitude einer sinusförmigen Oszillation (z.B. der Stärke der optischen Stimulation). Um bei der Bestimmung der Amplitude einen geringen systematischen Fehler zu erhalten, müssen jedoch

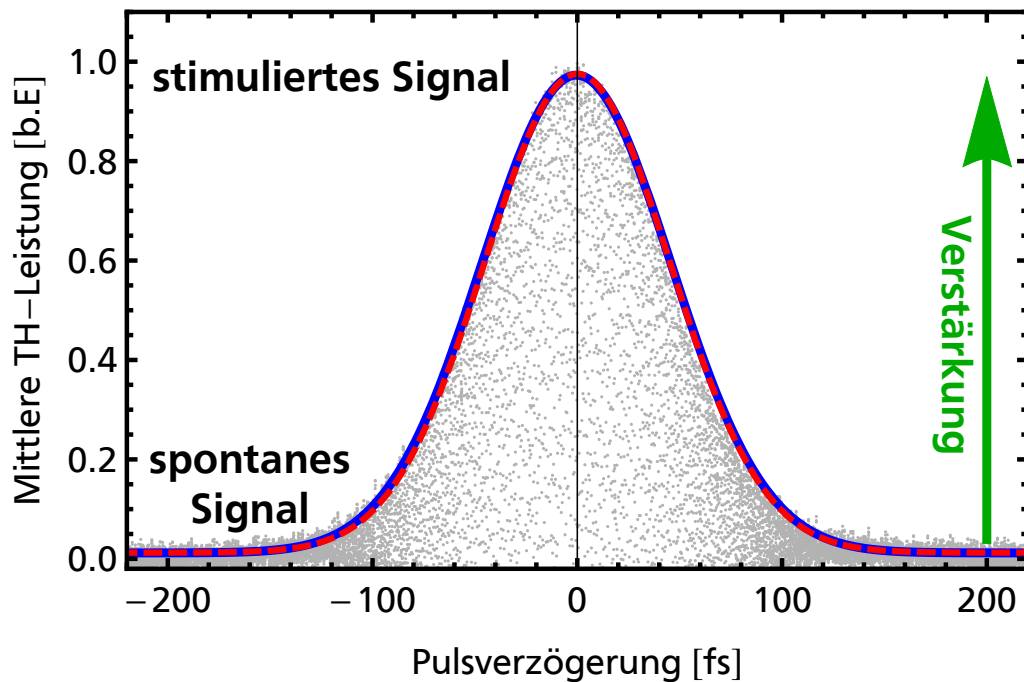


Abbildung 2.13: Abhängigkeit der stimulierten TH-Leistung von der Verzögerung der stimulierenden Pulse gegen die Fundamentalen. Der Fokus liegt dabei auf einer Kalzium-Fluorid (CaF_2)-Luft Grenzfläche. In Grau werden die gemessenen Datenpunkte dargestellt. Die blaue kontinuierliche Linie gibt die Gaußförmige Einhüllende der Datenpunkte an. Die berechnete Einhüllende ist in Rot gestrichelt gezeigt. ($P_\omega = 100 \text{ mW}$, $P_{s,3\omega} = 4 \mu\text{W}$)

genug Perioden mit einer ausreichenden Datenrate aufgenommen werden. Bereits vier Perioden mit 20 Datenpunkten pro Periode führen zu einem Fehler von weniger als 1 %.

Soll die zeitliche Breite der optischen Stimulation nun mit den Pulsdauern verglichen werden, muss beachtet werden, dass es sich um eine Faltung zweier Gaußfunktionen handelt. Diese gehen zusätzlich mit unterschiedlicher Potenz ($P_1^{1,5}$ und $P_{3s}^{0,5}$) in die optische Stimulation ein (siehe Gleichung 2.9). Dies führt zu einem Korrekturfaktor von $\hat{k} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1,5}\sqrt{0,5}} = 1,633$. Er setzt sich aus dem Entfaltungsfaktor für Gaußpulse sowie der Änderung der Breite beider Gaußfunktionen durch Potenzieren zusammen. Die ähnlich zu einer Autokorrelation berechnete Länge der Ausgangspulse ergibt sich damit zu $\tau_{os}/\hat{k} = 64(2) \text{ fs}$. Dies entspricht in guter Näherung der Fourier-limitierten Pulsdauer. Dies lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass nur die Anteile im Puls gemessen werden, welche die passende Frequenz haben. Ein Frequenz-Chirp verändert jedoch in erster Näherung nur die Verzögerung der einzelnen spektralen Komponenten zueinander. Die Dauer der jeweiligen spektralen Komponenten ändert sich nicht. Optische Stimulation findet aber nur in Bereichen mit passenden Frequenzkomponenten ($\omega_3 \approx 3\omega_1$) statt.

Die folgenden Messungen finden nun immer bei optimalem zeitlichen Überlapp

und maximaler Überhöhung durch optische Stimulation statt. Die Stärke der optischen Stimulation, angegeben durch die Leistung bei optimalem Überlapp, wird durch die Amplitude der Oszillationen $a = \sqrt{2}\sigma$ bestimmt.

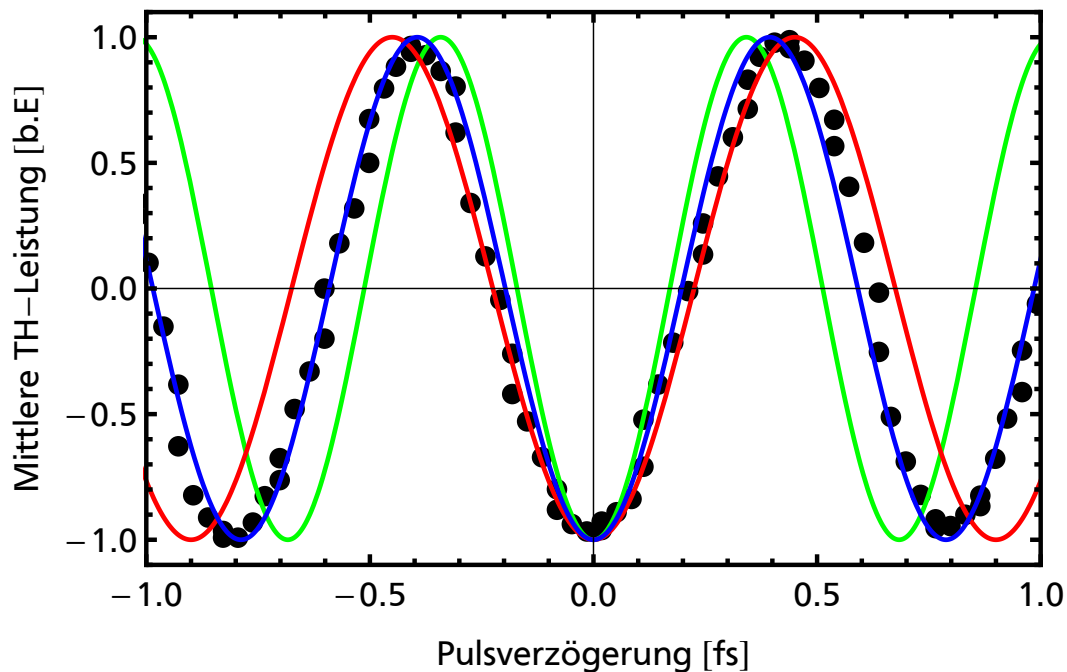


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der stimulierten TH-Leistung von der Verzögerung der stimulierenden Pulse gegen die Fundamentalen. Der Graph zeigt die Oszillation zwischen OS (>0) und BC (<0) in Abhängigkeit der Phase beider Pulse zueinander. Die farbigen Linien geben berechnete Oszillationen an: in Rot die Oszillation mit den Perioden ($2\pi/\omega_3=0,9$ ps) und in Grün das Ergebnis des theoretischen Modells (0,69 ps). ($P_\omega = 100$ mW, $P_{s,3\omega} = 4$ μ W)

Abbildung 2.14 zeigt die Vergrößerung der Oszillationen zwischen OS und BC aus Abbildung 2.13 um den Punkt optimalen Überlapps. Die farbigen Linien zeigen Oszillationen mit berechneten Perioden. In Rot wird das Ergebnis der Theorie ohne Dispersion gezeigt. In diesem Fall entspricht die Periode gerade $2\pi/3\omega$ (vgl. [43]). Die grüne Kurve zeigt das Ergebnis der Simulation aus Abschnitt 2.1. Durch die zusätzliche Oszillation mit $\Delta k \cdot z$ verkürzt sich die Periode auf $2\pi/(\omega_3^{-1} + \Delta k^{-1})$ (0,69 ps). Die rote Kurve überschätzt die Periode und die grüne Kurve unterschätzt sie. Das zugrunde liegende Modell berücksichtigt nicht, dass es sich um Pulse handelt die sich im Medium mit unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten ausbreiten, kann aber die Tendenz zu schnelleren Oszillationen erklären. Bei der Untersuchung der optisch stimulierten SHG in einem BBO-Kristall unter optimaler Phasenanpassung ($\Delta k \approx 0$) entspricht die gemessene Oszillationsperiode (395(5) nm) nahezu der Erwartung ohne Dispersion (405 nm) [46].

2.3.2 Zeitlicher Verlauf der intensitäts-modulierten optischen Stimulation

Am Ende des Abschnitts 2.2.4 wurde die Wahl der Phase des Lock-In-Verstärkers erklärt. Die Phase wird so gewählt, dass das Signal der spontanen THG in Kanal X maximiert und in Kanal Y minimiert wird. Das soll dazu führen, dass ein Maximum im Ausgangssignal auch einem Maximum der optischen Leistung der TH entspricht. Im folgenden Experiment soll gezeigt werden, dass die Methode zur Bestimmung der optimalen Phase zielführend ist. Dazu wird zuerst die Phase des Lock-In-Verstärkers optimiert. Dann wird das Eingangssignal des Lock-In-Verstärkers zusätzlich auf einem Oszilloskop dargestellt.

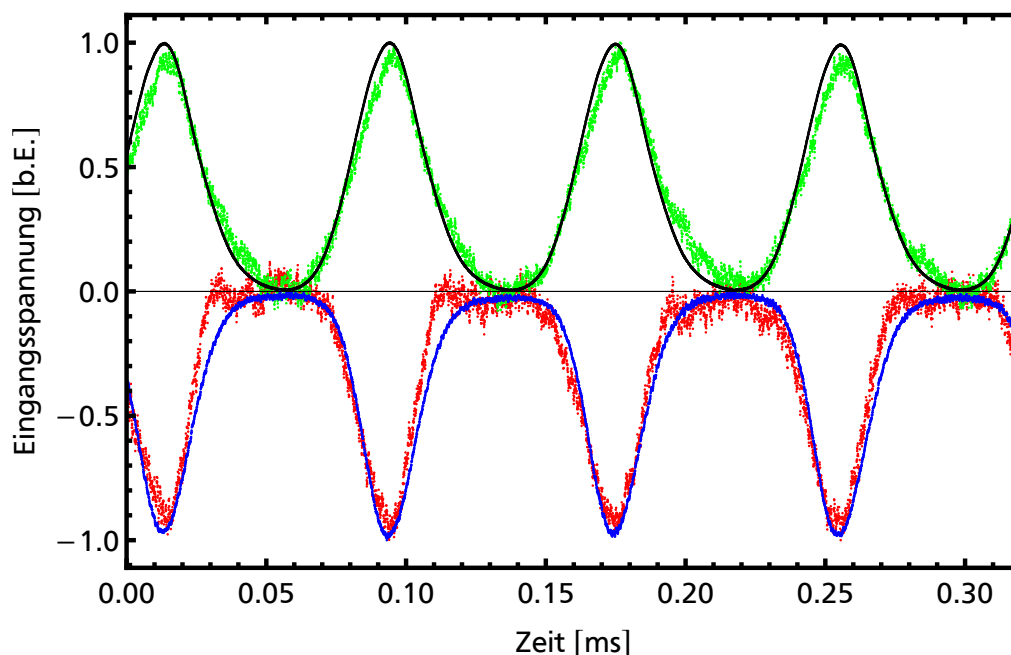


Abbildung 2.15: Zeitlicher Verlauf der Eingangsspannungen am Lock-In-Verstärker, erzeugt von der mittleren Leistungen der modulierten Pulszüge: (schwarz) Referenzsignal der Fundamentalen gemessen mit einer Photodiode; (blau) Signal der spontanen THG gemessen mit einem PMT; (rot) stimulierte THG ohne stimulierendes Signal (PMT); (grün) Abschwächung der stimulierenden THG durch Rück-Konversion (PMT). Der PMT liefert am Widerstand eine Negative Spannung. Die schlechtere Qualität der beiden Signale mit stimulierender Strahlung kommt durch den starken Untergrund und die niedrigere nutzbare Auflösung im Oszilloskop. ($P_\omega = 200 \text{ mW}$, $P_{s,3\omega} = 4 \mu\text{W}$)

Abbildung 2.15 zeigt die Aufnahmen am Oszilloskop. In Schwarz dargestellt ist das Referenzsignal einer Photodiode, welches die Transmission durch den Chopper anzeigt. In Blau ist dazu das Signal der spontanen THG gezeigt. Es ist negativ, da der PMT eine negative Spannung erzeugt. Dann wird stimulierende TH dazu gegeben. Um die stimulierten Signale sichtbar zu machen, wurden sie Hochpass-gefiltert (AC-Kopplung). Danach wurde das Signalniveau der stimulierenden Strahlung als Null gesetzt. Die Signale sind auch in DC-Kopplung sichtbar,

jedoch mit sehr schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Zeitlich wurden alle Signale durch die Referenzsignale synchronisiert. Der zeitliche Überlapp wird dann auf maximales Ausgangssignal eingestellt. Dies soll maximaler optischer Stimulation entsprechen. Der zeitliche Verlauf ist rot dargestellt. Auch diese Signale sind negativ. Sie entsprechen einer Erhöhung der TH-Leistung und damit optischer Stimulation. Zeitlich überlappen sie sehr gut mit der spontanen TH. Die Phase ist daher auch nahezu identisch. Zur Kontrolle wird das Gleiche nun auch für ein minimales Lock-In Ausgangssignal durchgeführt. Das Ergebnis ist in Grün dargestellt. Diesmal ist das Signal positiv, was einer Verminderung der TH-Leistung bedeutet. Demnach handelt es sich um Rück-Konversion. Zeitlich passt auch sie gut ins Zeitfenster. Phasenfluktuationen im Interferometer machen es schwierig bei konstantem zeitlichen Überlapp zu messen. Abweichungen der Form des Signalverlaufs sind daher nicht zu vermeiden. Somit zeigt sich, dass die Phase des Lock-In-Verstärkers sehr gut mit der spontanen TH bestimmt werden kann. Es kann zuverlässig zwischen Verstärkung und Abschwächung unterschieden werden.

2.3.3 Abstrahlcharakteristik der optisch stimulierten THG

In diesem Abschnitt wird die Abstrahlcharakteristik der optischen Stimulation untersucht. Dazu wird das Profil der OSTH mit der spontanen THG und der stimulierenden TH verglichen. Zur Aufnahme der Strahlprofile wird eine Lochblende mit 100 μm Durchmesser direkt vor die Detektion in den kollimierten Strahl gestellt. Diese wird in 50 μm -Schritten automatisiert von Schrittmotoren über den Strahl bewegt. Die Intensitäten werden mit Hilfe der Standardabweichung der Oszillationen bestimmt. Im Vergleich zu den Messungen von Abbildung 2.9 werden die Strahlprofile hier 180 mm entfernt vom Fokus gemessen. Abbildung 2.16 a) zeigt das Strahlprofil der kollimierten stimulierenden Strahlung vor der Detektion. Die Strahlbreite beträgt 1,4(2) mm. Diese zu definieren ist bei dem gestörten Strahlprofil jedoch nicht eindeutig. Diese Beobachtung passt zu dem Strahlprofil, welches zuvor aufgenommen wurde (vgl. 2.9). Durch die weitere Propagation des Strahls sind die räumlich hochfrequenten Modulationen jedoch nicht mehr zu sehen. In b) ist das Strahlprofil der spontan erzeugten dritten Harmonischen zu sehen. Die Strahlbreite ist mit 0,44(5) mm aufgrund der geringeren Divergenz der Fundamentalen mehr als 3 mal kleiner, verglichen mit der stimulierenden Strahlung. Die Asymmetrie wird ebenfalls durch die Fundamentale verursacht. Eine Vorhersage des Strahlprofils der optisch stimulierten dritten Harmonischen (OSTH) wird in c) gezeigt. Dazu wurden die Intensitäten von a) und b) Pixel für Pixel gemäß Gleichung 2.9 $I(c) = I(a)^{0,5} \cdot I(b)^{1,5}$ multipliziert. Das so entstandene Strahlprofil hat eine Strahlbreite von 0,53(9) mm. Abbildung d) zeigt das gemessene Profil der OSTH mit einer Strahlbreite von 0,50(1) mm. Diese stimmt gut mit der Berechnung überein. Das Profil der OSTH ist jedoch kreisförmiger, als zu erwarten wäre.

Der große Unterschied der Strahlbreiten in a) und d) kann genutzt werden um die OSTH noch weiter von der stimulierenden Strahlung zu separieren. Dazu wird die

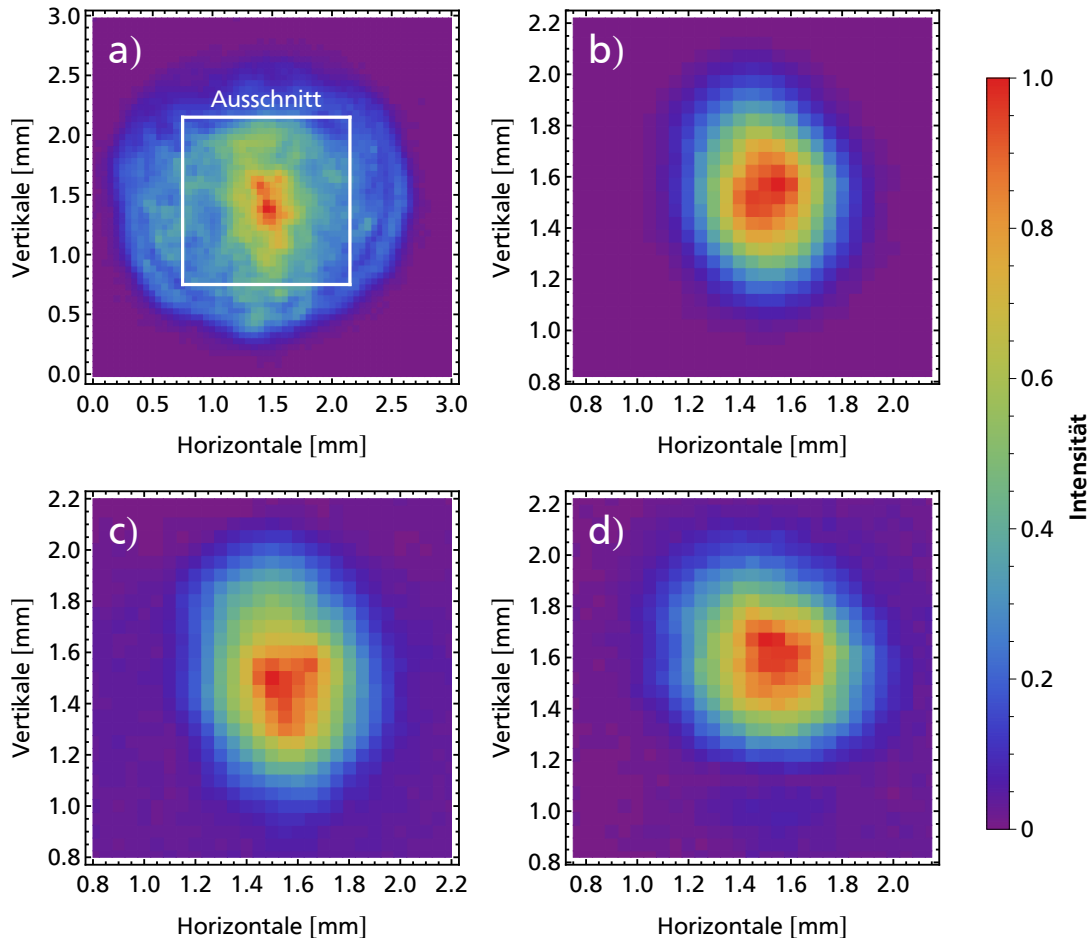


Abbildung 2.16: Strahlprofile (in Falschfarbendarstellung) aufgenommen mit Hilfe einer verschiebbaren $100\ \mu\text{m}$ Lochblende am Eingang der Detektion nach der Kollimation durch den Kondensator (Abstand zum Fokus $180\ \text{mm}$). Strahlprofil a) zeigt die durch die Probe transmittierte stimulierende dritte Harmonische. Der weiße Ausschnitt zeigt den Bereich der Strahlprofile b), c) und d). Das Profil der spontan erzeugten dritten Harmonischen ist in Teil b) zu sehen. Abbildung c) veranschaulicht das berechnete Strahlprofil der OSTH und d) die zugehörigen Messwerte. ($P_\omega = 200\ \text{mW}$, $P_{s,3\omega} = 4\ \mu\text{W}$)

$100\ \mu\text{m}$ Lochblende im Intensitätsmaximum des OSTH-Strahls platziert. Die Transmission beträgt $5,1(1)\%$ der OSTH und $0,26(1)\%$ der stimulierenden Strahlung. Dies hat zur Folge, dass die Versorgungsspannung des PMTs angehoben werden kann. Die höhere Verstärkung im PMT überkompensiert die Reduktion der OSTH durch die Lochblende. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis kann so um mehr als eine Größenordnung verbessert werden. Die Transmission ist jedoch stark von der Justage abhängig und muss daher bei jedem Experiment gemessen werden, um sie in den Berechnungen der Leistung berücksichtigen zu können.

Diese Methode ist besonders wichtig für die folgende Messung zur Leistungsabhängigkeit. Hier muss auch bei niedrigen eingestrahlenen Leistungen gemessen werden.

2.3.4 Leistungsabhängigkeit der optisch stimulierten THG

In diesem Abschnitt werden die Abhängigkeiten der TH-Leistung von stimulieren- der Leistung und Fundamentalleistung untersucht (vgl. Gleichung 2.9). Aufgrund der Phasenfluktuationen im Interferometer kann die Leistung nicht bei konstant- optimalem temporalen Überlapp durchgeführt werden. Stattdessen wird die Phase für diese Messungen 5 mal um ca. 15π variiert und dann wie in Abschnitt 2.2.5 über die Standardabweichung die Amplitude bestimmt. Mit dieser wird dann die Leistung berechnet. Dabei werden alle experimentell bedingten Abschwächungen, Verstärkungen und die Effizienz des Detektors mit berücksichtigt.

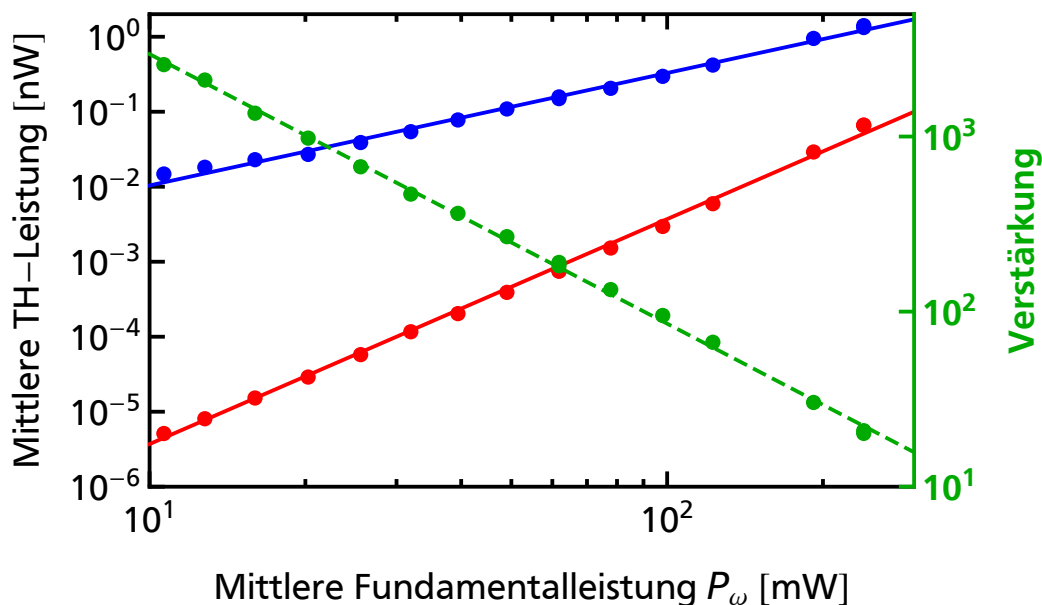


Abbildung 2.17: Abhängigkeit der mittleren TH-Leistung von der mittleren Leistung der Fundamentalen P_ω bei konstanter Leistung des stimulierenden Feldes $P_{s,3\omega} = 4,8 \mu\text{W}$: Messdaten der stimulierten TH-Leistung P_{st} (blaue Punkte); Anteil der spontanen TH-Leistung P_{sp} (rote Punkte, gemessen ohne stimulierendes Feld); Verstärkung η (grüne Punkte). (Simulationsparameter: $\chi^{(3)} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ V}^2/\text{m}^2$; $P'_{s,3\omega} = P_{s,3\omega}/160 = 30 \text{ nW}$; $n_\omega = 1,4531$; $n_\omega = 1,498$; $w_0 = 6 \mu\text{m}$).

Abbildung 2.17 zeigt die Abhängigkeit der Leistung der stimulierten TH und der entsprechenden Verstärkung von der Fundamentalleistung. Die Leistungen des stimulierenden TH Strahls wird dabei konstant gehalten. Die experimentellen Daten der spontan erzeugten TH sind in Rot dargestellt, blau zeigt die stimulierte THG und grün die zugehörige Verstärkung. Die Linien zeigen das Ergebnis der Simulation. Die Theorie-Kurven wurden durch die Variation der nichtlinearen Suszeptibilität an die Messdaten der spontane THG und durch $P_3\omega$ an die experimentell ermittelten optisch stimulierten TH-Leistungen angepasst. Zur Berechnung wird die mittlere Pulsleistung genutzt. Die Umrechnung von mittlerer Leistung zur Pulsleistung erfolgt durch Division durch die Repetitionsrate (82 MHz) und die Pulsdauer (100 fs). Wie erwartet steigt die Leistung der spontan erzeugten TH mit der dritten Potenz der Fundamentalleistung $P_{sp} \propto P_1^3$. Die stimuliert erzeugte TH steigt mit

der Wurzel der dritten Potenz der Fundamentalleistung $P_{st} \propto P_1^{3/2}$. Damit stimmen die gemessenen Abhängigkeiten sehr gut mit dem theoretischen Modell überein. Die maximal gemessene Verstärkung durch optische Stimulation beträgt $\eta \approx 3000$. Auch die minimal gemessene Verstärkung bei maximaler Fundamentalleistung ist mit $\eta \approx 20$ immer noch mehr als eine Größenordnung, verglichen mit der spontanen TH. Da die Gesamtleistung mit und ohne stimulierende Strahlung in diesen Messungen näherungsweise konstant bleibt erhöht sich die Konversionseffizienz um den gleichen Faktor.

In einem zweiten Schritt wird die Abhängigkeit von der stimulierenden Leistung untersucht. Dabei wird die Fundamentalleistung konstant gehalten. Abbildung 2.18 zeigt das Ergebnis mit identischem Farbcode zu Abbildung 2.17. Da die Fundamentale konstant bleibt, bleibt auch die Leistung der spontanen THG gleich $P_{sp} \propto P_{3s}^0$. Die stimuliert erzeugte TH steigt mit der Wurzel der stimulierenden Leistung $P_{st} \propto P_{3s}^{1/2}$. Auch diese Abhängigkeit stimmt damit sehr gut mit dem theoretischen Modell überein.

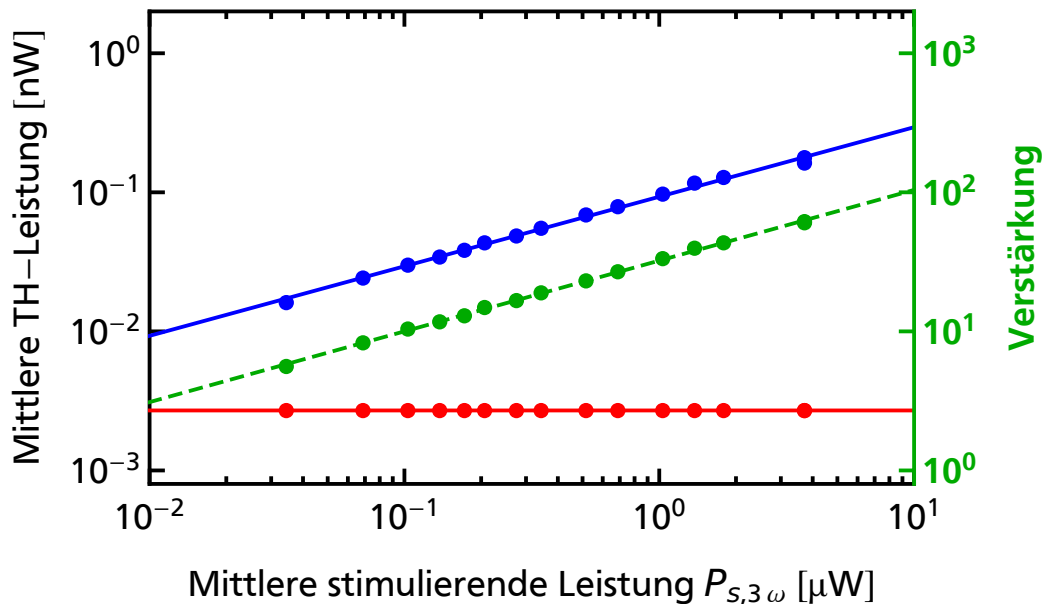


Abbildung 2.18: Abhängigkeit der mittleren TH-Leistung von der mittleren Leistung der des stimulierenden Feldes $P_{s,3\omega}$, bei konstanter Leistung der Fundamentalen $P_\omega = 90\text{mW}$: Messdaten der stimulierten TH-Leistung P_{st} (blaue Punkte); Anteil der spontanen TH-Leistung P_{sp} (rote Punkte, gemessen ohne stimulierendes Feld); Verstärkung η (grüne Punkte). Die Linien geben den berechneten Verlauf angepasst mit einem konstanten Faktor an. (Simulationsparameter: $\chi^{(3)} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ V}^2/\text{m}^2$; $P'_{s,3\omega} = P_{s,3\omega}/300$; $n_\omega = 1,4531$; $n_\omega = 1,498$; $w_0 = 6 \mu\text{m}$)

Der messbare Bereich ist durch die maximale Leistung der Fundamentalen von 240 mW, der Leistung der Stimulierenden von $5 \mu\text{m}$ und das Untergrund-Rauschen beschränkt. Unterhalb von 10 mW Fundamentalleistung bei $5 \mu\text{W}$ Leistung der stimulierenden Strahlung sind die Oszillationen nicht mehr signifikant stärker als die Schwankungen des Untergrundes. Diese werden vor allem durch Schwankungen in der Leistung der stimulierenden Strahlung erzeugt. Die maximale Verstärkung

ist vor allem durch die niedrige maximale Leistung der Stimulierenden beschränkt. Das beste Verhältnis von P_1 zu $P_{3\omega}$ in diesem Experiment ist 2000:1. Damit ist es weit vom optimalen Verhältnis 3:1 entfernt. Wenn man unsere Messdaten mit dem Modell bis zum optimalen Verhältnis extrapoliert, wäre eine Verstärkung um mehr als sechs Größenordnungen zu erwarten. Die Abweichungen zwischen gemessener stimulierender TH-Leistung und durch das Modell berechneter stimulierter TH-Leistung sind mit Faktoren >100 sehr groß. Die Gründe dafür können zum einen das schlechte Strahlprofil der stimulierenden Strahlung sein (vgl. Abbildung 2.9) oder auch Abweichungen die sich durch die Annahme ebener Wellen im Modell (vgl. Abschnitt 2.1) ergeben. Im Anhang A.1 ist das Ergebnis der Leistungsanalyse der optisch stimulierten SHG zu sehen.

2.3.5 Nutzung der optisch stimulierten THG zur Verbesserung der Auflösung

Im nächsten Schritt wird gezeigt, dass optische Stimulation auch dazu genutzt werden kann die Auflösung in Propagationsrichtung (z) zu verbessern. Zur Demonstration benutzen wir ein einfaches 1 mm dickes Quarzglas-Fenster als Probe (siehe Abbildung 2.19 a). Zur besseren Veranschaulichung des Effekts wurde die asphärische Objektivlinse gegen eine plan-konvexe Linse mit einer Brennweite von 100 mm ausgetauscht. Die effektive NA ist 0,02. Dies führt zu einer Strahltaile von $20 \mu\text{m}$.

Die Probe wird in z -Richtung durch den Laserfokus bewegt. Als Referenz wird die Messung zunächst mittels spontan erzeugten THG-Signals durchgeführt. Der Verlauf der mittleren TH-Leistung ist in Abbildung 2.20 b) in Grau dargestellt. Es ist nur ein Maximum zu erkennen. Die zwei Grenzflächen im Abstand von 1 mm können nicht aufgelöst werden, da die Rayleighlänge des Fokus zu groß ist.

Die optische Stimulation benötigt den Überlapp beider Pulse an einer Oberfläche um ein messbares Signal zu erzeugen. Die Dispersion bewirkt eine unterschiedliche Gruppengeschwindigkeit für beide Pulse, sodass diese für eine feste Pulsverzögerung nur an einer Grenzfläche überlagern können. An der anderen Oberfläche entsteht keine OSTH mehr. Das Verhalten der stimulierten mittleren TH-Leistung ist in Abbildung 2.19 b) farbig dargestellt. Die TH-Leistung wird erneut über die Standardabweichung der Oszillationen bestimmt. Ist die Pulsverzögerung für die erste Grenzfläche optimiert, erhält man den magentafarbenen Verlauf, bei optimaler Pulsverzögerung für die zweite Grenzfläche den cyanfarbenen Verlauf der TH-Leistung. Die Signale beider Grenzflächen sind nun klar unterscheidbar. Es können Lorentzfunktionen an die Verläufe der Leistungen angepasst werden (gestrichelte Linien). Die Positionen der Maxima sind durch waagerechte kontinuierliche Linien in der jeweils passenden Farbe gekennzeichnet. Wichtig bei der Bestimmung des Abstandes ist, dass sich die Fokusposition in Medien mit Brechungsindex $n > 1$ n mal schneller bewegt als die Probenposition [36]. Daher muss der bestimmte Abstand der Maxima mit n multipliziert werden. So kann der Abstand der Grenzflächen mit $1,04(1)$ mm bestimmt werden.

Um die Auflösungsgrenze für diese Methode zu bestimmen, wählen wir die minimal notwendige Pulsverzögerung durch Dispersion, sodass maximal 10 % des

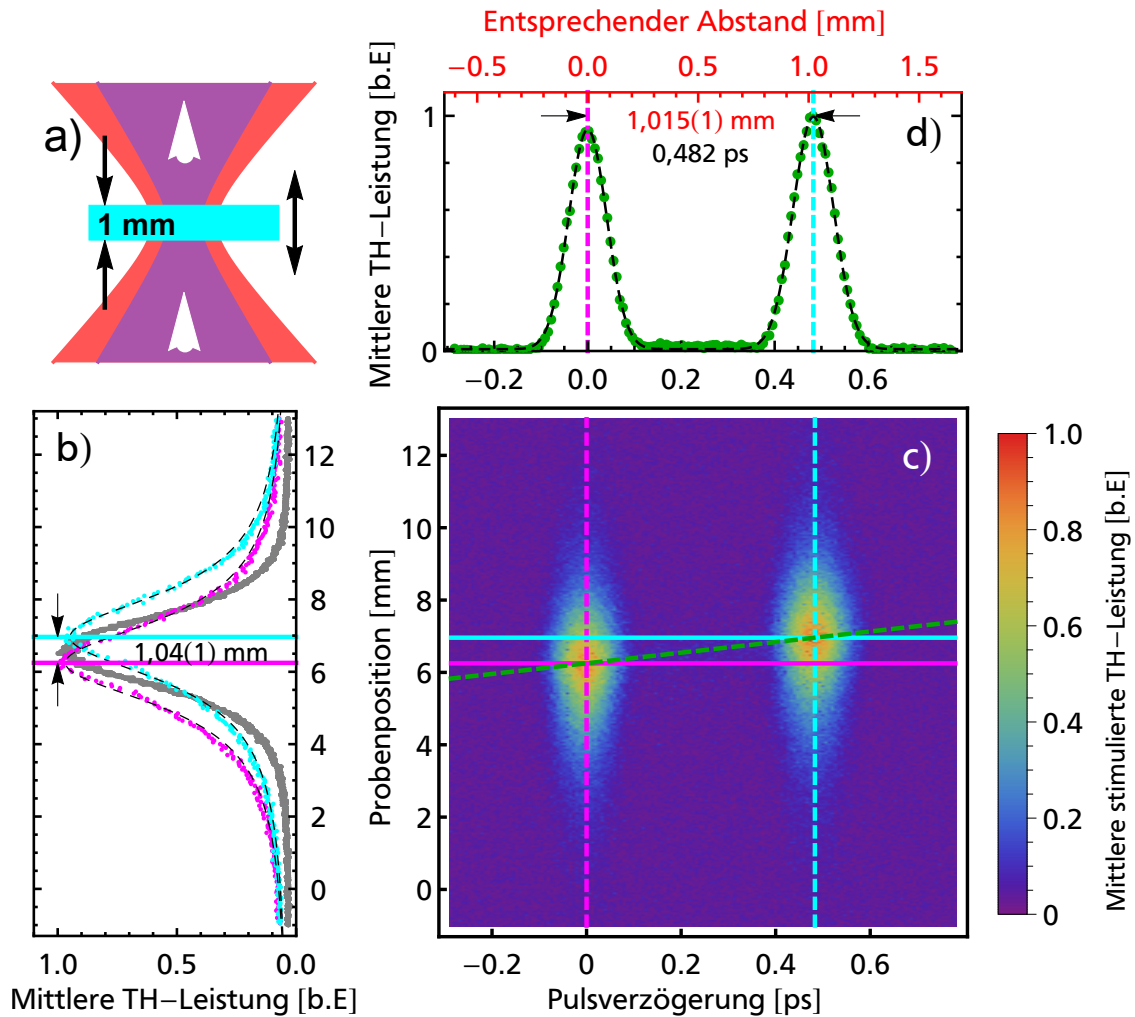


Abbildung 2.19: Auflösungsverbesserung mittels Dispersion in der OSTHG. a) Orientierung der Quarzglas-Probe im Laserstrahl. Es existieren zwei Grenzflächen zwischen Quarzglas und Luft. b) Verlauf der mittleren TH-Leistung bei Verschiebung der Probe in z-Richtung durch den Fokus. Verglichen wird die spontan erzeugte TH-Leistung (grau), mit den stimuliert erzeugten TH-Leistungen bei optimalem temporalem Überlapp an der ersten (pink) und zweiten Grenzfläche (cyan). Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen an die Messdaten angepasste Lorentzfunktionen. Abbildung c) zeigt eine Fehlfarbandarstellung der mittleren stimulierten TH-Leistung aufgetragen über der Probenposition und der Pulsverzögerung des stimulierenden Pulses gegenüber dem Fundamental-Puls. Die vertikalen gestrichelten Linien repräsentieren die farbigen Kurven, welche in b) zu sehen sind. Die horizontalen kontinuierlichen Linien zeigen die in b) bestimmten Grenzflächen der Probe. Die grün gepunktete Linie gibt die Zuordnung von optimaler Pulsverzögerung zu Probenposition innerhalb der Probe an. Gleichzeitig stellt sie die Messung aus d) dar. Teil d) beschreibt den Verlauf der mittleren stimulierten TH-Leistung in Abhängigkeit der Pulsverzögerung. Dabei wird die Probenposition so gewählt, dass optimaler temporaler Überlapp besteht. Die zweite X-Achse gibt den berechneten Abstand zur ersten Oberfläche an. ($P_{\omega} = 100 \text{ mW}$, $P_{s,3\omega} = 4 \mu\text{W}$)

Signals von der „falschen“ Grenzfläche stammen. Diese minimale Pulsverzögerung (engl. full width at tenth maximum, FWTM) liegt für die verwendete Pulsdauer bei 170 fs. Legt man die Gruppengeschwindigkeiten bei 810 nm und 270 nm in Quarzglas zugrunde, so erhält man eine Auflösungsgrenze bei $360 \mu\text{m}$. Verglichen mit der Auflösungsgrenze der spontanen THG unter gleichen Bedingungen nach dem Rayleigh-Kriterium (Signal fällt auf 73,5 % ab) von 2,8 mm erhält man eine Verbesserung der Auflösung um fast eine Größenordnung.

Ein besseres Verständnis für den Effekt der Dispersion erhält man, wenn man neben der Probenposition auch die Pulsverzögerung kontinuierlich ändert. Teil c) der Abbildung zeigt den Verlauf der mittleren stimulierten TH-Leistung in Abhängigkeit der Probenposition und der Pulsverzögerung in Fehlfarbenendarstellung. Die beiden in b) dargestellten einzelnen Messungen bei optimalem temporalem Überlapp sind durch gestrichelte vertikale Linien in der jeweiligen Farbe gekennzeichnet. Die waagerechten kontinuierlichen Linien zeigen wieder die Probenposition mit maximaler TH-Leistung. Die optimale Pulsverzögerung variiert zwischen beiden Grenzflächen um 0,482 ps. Die grün gestrichelte Linie zeigt den Punkt des optimalen temporalen Überlapps in der Probe. Unterhalb der Linie folgt der fundamentale Puls dem stimulierenden Puls und oberhalb umgekehrt. Wie die stark elliptischen Regionen optischer Stimulation zeigen, reagiert die optische Stimulation unter den vorliegenden Bedingungen stärker auf die Variation der Pulsverzögerung, als auf die Variation der Probenposition. Aus diesem Grund wird als nächstes die Verbesserung der Auflösung durch die Variation der Pulsverzögerung untersucht.

Abbildung 2.19 d) zeigt die mittlere stimulierte TH-Leistung über der optimalen Pulsverzögerung. Dafür wird zu jeder Probenposition bei optimaler Pulsverzögerung die TH-Leistung bestimmt. So erhält man maximale TH-Leistung an jedem Punkt. Die Gaußförmigen Maxima der TH-Leistung an beiden Grenzflächen sind klar voneinander getrennt. Die Anpassung einer Summe von zwei Gaußfunktionen ist durch eine schwarz gestrichelte Linie dargestellt. Eine zweite X-Achse in Rot gibt den Abstand zur ersten Oberfläche an, der mit Hilfe der Differenz der Gruppengeschwindigkeiten berechnet wurde. Der Abstand der beiden Grenzflächen beträgt $1,015(1) \text{ mm}$. Die Auflösungsgrenze nach dem Rayleigh-Kriterium beträgt $240 \mu\text{m}$. Dies bedeutet, dass die Auflösung im Vergleich zur spontanen THG um mehr als eine Größenordnung gesteigert werden konnte. Im Vergleich zur Messung in Abhängigkeit der Probenposition konnte die Auflösung um 50 % verbessert werden. Nutzt man die Auflösungsgrenze nach dem Sparrow-Kriterium (Grenze dazu, dass zwei Maxima sichtbar sind) so wird die Auflösung sogar mehr als doppelt so gut ($170 \mu\text{m}$).

Das Potential dieser Technik ist durch Dispersion und die Pulsdauern begrenzt. Zur Veranschaulichung wurde die vorherige Messung an einer Probe wiederholt, die aus einem 1 mm dicken Kalzium-Fluorid-Fenster und einem 3 mm dicken Quarzglas-Fenster besteht, welche durch 2,6 mm Luft voneinander getrennt sind (2.20 a). Es existieren vier Grenzflächen zwischen den Festkörpern und Luft. Das Ergebnis der Messung ist analog zu Abbildung 2.19 dargestellt.

In Abbildung 2.20 b) sind die mittleren stimulierten TH-Leistungen über der Fo-

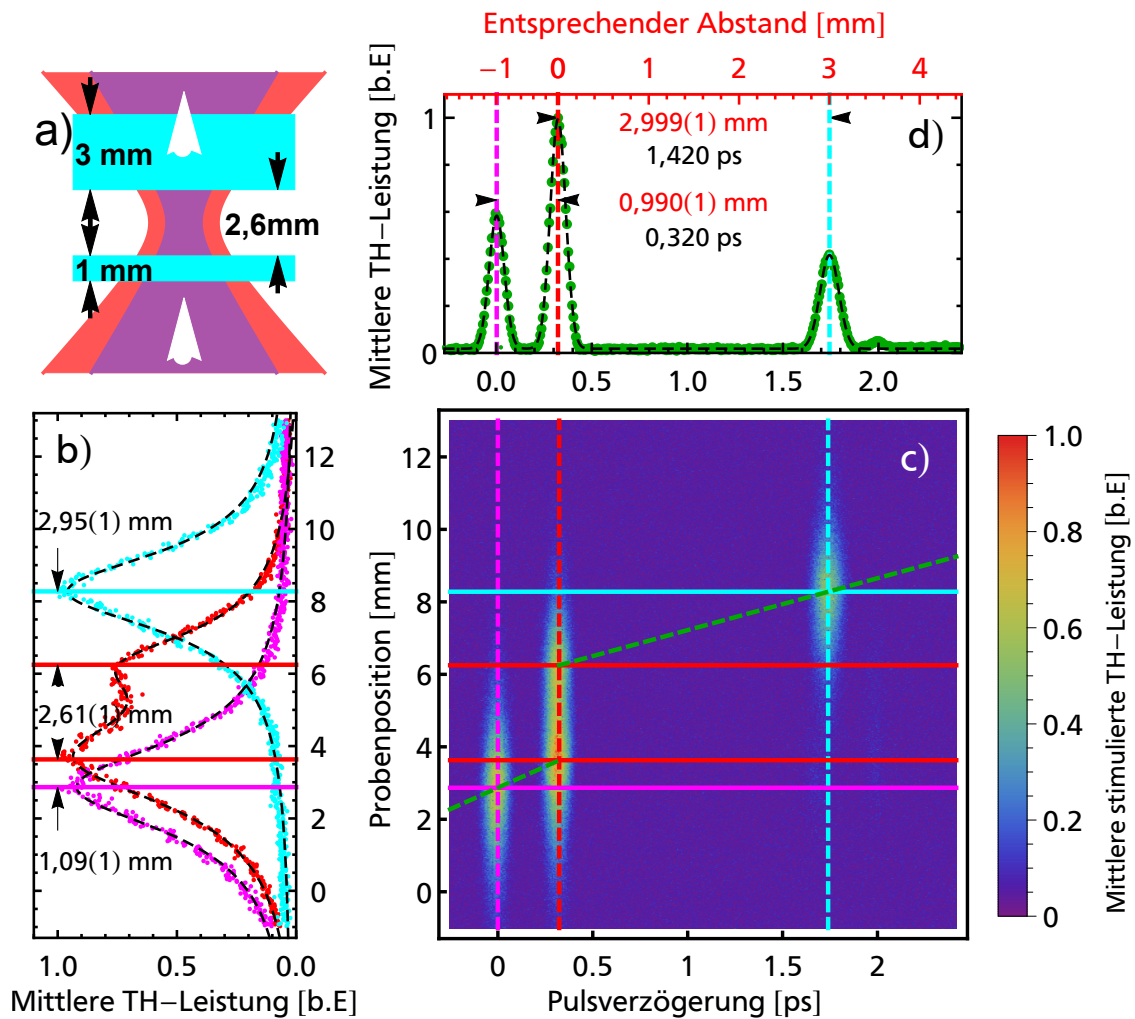


Abbildung 2.20: Auflösungsverbesserung mittels Dispersion in der OSTHG. a) Orientierung des Quarzglas-Fensters und des CaF₂-Fensters im Laserstrahl. Es existieren vier Grenzflächen zwischen den Gläsern und Luft. b) Verlauf der mittleren TH-Leistung bei Verschiebung der Probe in z-Richtung durch den Fokus. Verglichen wird die spontan erzeugte TH-Leistung (grau), mit den stimuliert erzeugten TH-Leistungen bei optimalem temporalem Überlapp an der ersten (pink) und zweiten Grenzfläche (cyan). Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen an die Messdaten angepasste Lorentzfunktionen. Abbildung c) zeigt eine Fehlfarbandarstellung der mittleren stimulierten TH-Leistung aufgetragen über der Probenposition und der Pulsverzögerung des stimulierenden Pulses gegenüber dem Fundamentalpuls. Die vertikalen gestrichelten Linien repräsentieren die farbigen Kurven, welche in b) zu sehen sind. Die horizontalen kontinuierlichen Linien zeigen die in b) bestimmten Grenzflächen der Probe. Die grün gepunktete Linie gibt die Zuordnung von optimaler Pulsverzögerung zu Probenposition innerhalb der Probe an. Gleichzeitig stellt sie die Messung aus d) dar. Teil d) beschreibt den Verlauf der mittleren stimulierten TH-Leistung in Abhängigkeit der Pulsverzögerung. Dabei wird die Probenposition so gewählt, dass optimaler temporaler Überlapp besteht. Die zweite X-Achse gibt den berechneten Abstand zur zweiten bzw. dritten Oberfläche an, die in der temporalen Abhängigkeit übereinander liegen. ($P_{\omega} = 100 \text{ mW}$, $P_{s,3\omega} = 4 \mu\text{W}$)

kusposition aufgetragen. Es können alle vier Grenzflächen bestimmt werden. Statt vier Pulsverzögerungen können jedoch nur drei verschiedene optimale Pulsverzögerungen genutzt werden. Beide rot gekennzeichneten Grenzflächen werden bei einer Pulsverzögerung gemessen. Sie sind daher auch nicht vollständig voneinander getrennt.

Aus Abbildung 2.20 d) wird die Ursache klar. Der maximale Überlapp ist für beide inneren Grenzflächen bei gleicher Pulsverzögerung erreicht. Die Luft dazwischen ist so wenig dispersiv, dass sie nur eine Pulsverzögerung von 0,6 fs erzeugt. Um genug Pulsverzögerung für eine Trennung der Grenzflächen zu erhalten, wäre eine Propagationslänge von einem halben Meter in Luft nötig. Dennoch können die Dicken des Quarzglas-Fensters (2,999(1) mm) und des CaF₂-Fensters (0,990(1) mm) bestimmt werden. Die Dicke des Luftspalts kann jedoch nur durch Variation der Probenposition und ohne Verbesserung der Auflösung bestimmt werden. In diesem Fall ist der konventionelle Ansatz zur Verbesserung der Auflösung durch Wahl einer stärker fokussierenden Linse zu bevorzugen.

Die Leistungsfähigkeit dieser Technik liegt vor allem darin bei niedrigen Intensitäten und langen Foki einen stark verbesserten Kontrast und höhere longitudinale Auflösung zu ermöglichen. Die longitudinale Auflösung hängt nicht mehr von der Länge des Fokus ab. In Proben, welche aufgrund ihrer Geometrie oder Größe keine kurzen Foki erlauben, kann die Dispersion potentiell genutzt werden, um die longitudinale Auflösung um Größenordnungen zu verbessern. Die transversale Auflösung wird dabei zwar aufgrund der niedrigeren Potenz in der Leistungsabhängigkeit geringer, sie ist jedoch wegen der Form des Gaußschen Fokus von Natur aus höher. Weiterhin kann die Technik dazu genutzt werden Tiefen-Informationen über eine Probe zu erhalten ohne die Probe oder das Objektiv mechanisch zu bewegen. Innerhalb des Abstandes b um den Fokus genügt es die Pulsverzögerung mittels Piezoaktor zu variieren um den Überlapp beider Pulse durch die Probe zu verschieben und selektiv OTH zu erzeugen. Dies kann Messungen erheblich beschleunigen. Sollte sich eine Probe umgeben von einem Medium mit niedriger Dispersion (wie Luft) innerhalb dieses Bereichs verschieben, so ist in einer Messung vergleichbar zu Abbildung 2.20 d) außer einer Änderung der Amplituden der Gaußförmigen Signale nichts zu erkennen. Die Unempfindlichkeit gegenüber kleinen Bewegungen kann ein Vorteil sein, wenn es nur um die Bestimmung der Abstände innerhalb der Probe geht und die Probe beispielsweise schnell schwingt.

2.3.6 Phasenunabhängiges Signal

Während der Untersuchung des Einflusses der Dispersion auf die OSTHG wurde ein Signal beobachtet, welches nicht in Abhängigkeit der relativen Phase beider Pulse oszilliert, aber dennoch nur entsteht wenn die Pulse zeitlich überlappen. In den folgenden Experimenten benutzen wir dasselbe 1 mm dicke Quarzglas-Fenster wie in Abbildung 2.19. Zunächst wird der Laserfokus in der Mitte der Probe platziert und die Pulsverzögerung variiert. Das dabei aufgenommene vollständige Signal der mittleren TH-Leistung ist in Abbildung 2.21 über der Pulsverzögerung aufgetragen. Es ist eine Überlagerung aus Oszillationen, welche durch die Standardabweichung σ deutlich gemacht werden, und einer langsamen Variation des Gleichwerts, der durch die Mittelwerte μ angegeben wird.

Auffällig in Abbildung 2.21 sind der Anstieg des Betrags des Mittelwertes im

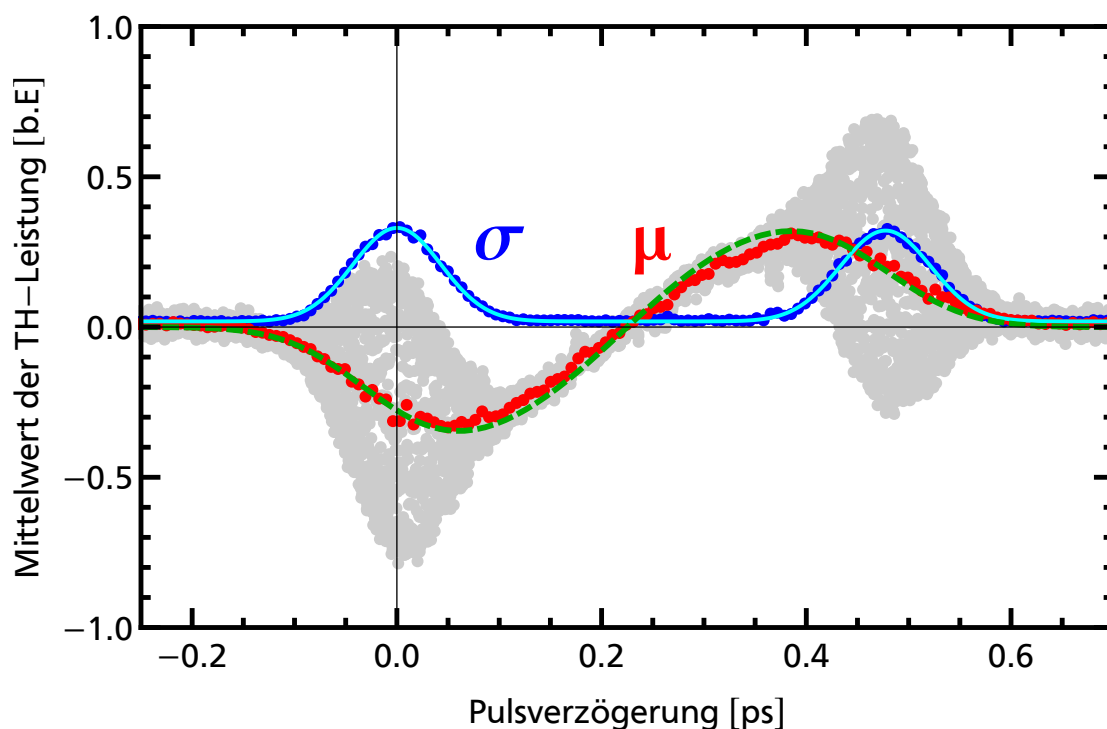


Abbildung 2.21: Abhängigkeit der optisch stimulierten mittleren TH-Leistung. Der Laserfokus liegt dabei in der Mitte der Probe. Dargestellt werden das vollständige Signal (grau), die abschnittsweise Standardabweichung des Signals (blau) sowie die abschnittswise Mittelwerte (rot). Zusätzlich sind die Anpassung der Summe zweier Gaußfunktionen (cyan) und eine Modellfunktion (grün) nach Gleichung 2.18 angegeben.

Bereich der Oszillationen hin zum Mittelpunkt der Probe und das Abfallen des Mittelwertes auf 0 bei optimalem Puls-Überlapp exakt im Laserfokus. Um dies zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 2.22 den Vergleich zwischen Mittelwert (a) und Standardabweichung (b) in Abhängigkeit von Probenposition und Pulsverzögerung in Falschfarbendarstellung. In Abbildung 2.22 a) zeigen rötliche Flächen ein positives Signal, d.h. Bereiche, in denen mehr OS als BC stattfindet, und bläuliche Flächen ein negatives Signal, d.h. Bereiche, in denen mehr BC als OS stattfindet. In grünen Bereichen gleichen beide Effekte sich gegenseitig aus oder finden nicht

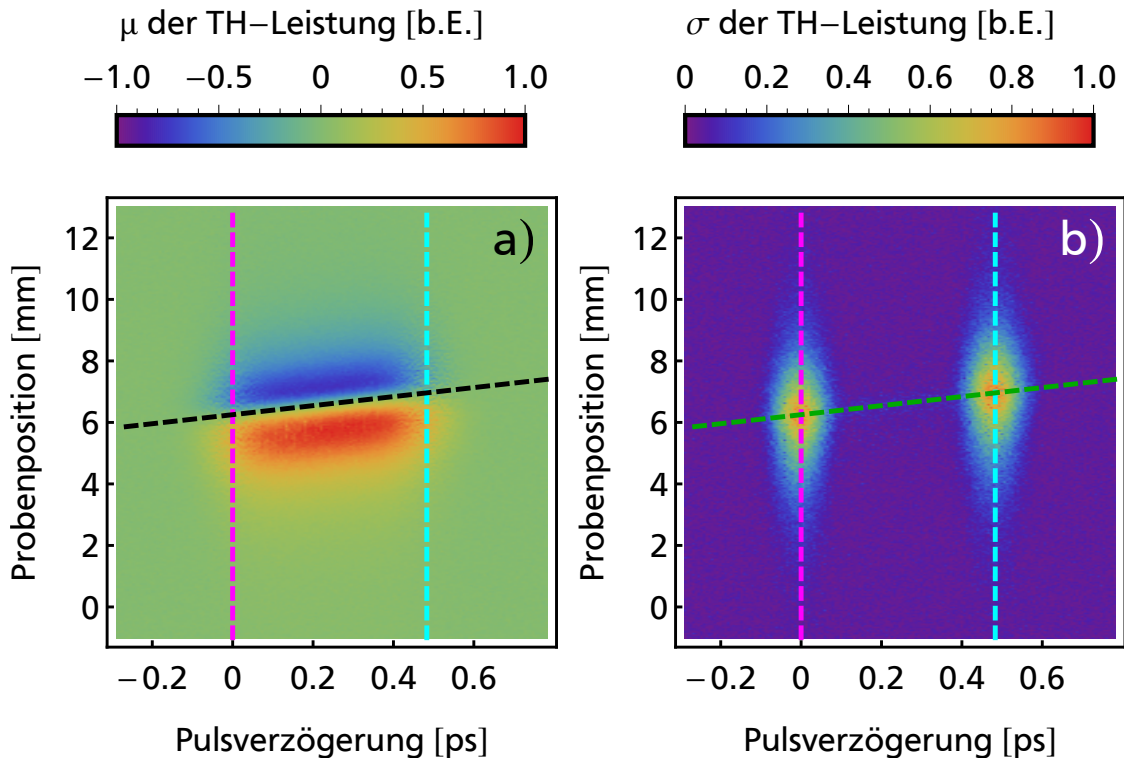


Abbildung 2.22: Falschfarbendarstellung des Mittelwertes (a) und der Standardabweichung (b) des gemessenen Signals der optisch stimulierten mittleren TH-Leistung in Abhängigkeit von Probenposition und Pulsverzögerung. Die Daten stammen aus derselben Messung, die die Grundlage für 2.19 b) ist. Die vertikalen Linien geben den optimalen Puls-Überlapp an den Grenzflächen an. Die schwarze und die grüne gestrichelte Line geben den optimalen Puls-Überlapp in Abhängigkeit der Probenposition an.

statt (außerhalb der Probe). Die Farbskala in b) zeigt eine von Blau über Grün nach Rot steigende Standardabweichung an, diese ist proportional zur Amplitude der Oszillationen zwischen OS und BC. Die schwarz bzw. grün gestrichelte Gerade zeigen die Geraden, auf der der optimale Puls-Überlapp exakt im Laserfokus eintritt. In b) verbindet sie die Maxima der Amplituden an beiden Grenzflächen, während sie in a) gerade den Verlauf kennzeichnet, an dem der Mittelwert verschwindet. Überlappen beide Pulse nicht in der Probe, wird keine OSTH erzeugt.

Das Verhalten des Mittelwertes der OSTH-Leistung \bar{P} unter dem Einfluss der Dispersion kann mit folgendem einfachen Modell phänomenologisch beschrieben werden:

$$\bar{P}(\delta, \delta(z)) = PO(\delta) * M(\delta(z)) \cdot I(\delta(z))^{1.5} \cdot \theta(\delta(z)) \quad (2.18)$$

Dabei wird der Puls-Überlapp PO mit der Ausdehnung des Mediums M (kann als Stufenfunktion der Suszeptibilität interpretiert werden) gefaltet, um den maximalen Puls-Überlapp im Medium in Abhängigkeit der initialen Pulsverzögerung δ zu erhalten. I entspricht der Lorentzförmigen longitudinalen Intensitätsverteilung im Gaußschen Fokus. $PO(\delta) * M(\delta(z)) \cdot I(\delta(z))$ ist ein Maß dafür, wie viel optische

Stimulation im Medium erfolgen kann.

Die Transformation von der Probenverschiebung z zur Pulsverzögerung δ geschieht über den Unterschied der Gruppengeschwindigkeit Δn_G .

Die Tatsache, dass der Mittelwert sich von 0 unterscheidet, legt die Vermutung nahe, dass sich die Oszillationen zwischen OS und BC im Medium nicht perfekt zu 0 mitteln (vgl. Abbildung 2.2). Gründe hierfür könnten ein Frequenz-Chirp, unterschiedlich lange Pulse oder auch ein schlechter Überlapp der beiden Foki (und der Phasenfronten im Fokus) sein. Es bleibt also ein Teil der optisch stimulierten TH-Leistung, gemittelt über alle Frequenz-Komponenten übrig, so muss es mehr OS oder BC beim Durchlaufen des Mediums gegeben haben. Dies ist abhängig von der Phasendifferenz zwischen den jeweils passenden Frequenz-Komponenten aus Fundamentaler und stimulierender TH. Ändert man die Phase aller Frequenz-Komponenten gleichzeitig um π , so wechseln alle Bereiche von OS zu BC und umgekehrt. Aus mehr OS beim Durchlaufen muss dann auch mehr BC werden. Der Mittelwert, welcher übrigbleibt, wechselt sein Vorzeichen. Ändert man die Phase nur für die eine Hälfte des Pulses, so müsste der Mittelwert wieder zu 0 werden, vorausgesetzt die Pulse sind symmetrisch. Die Gouy-Phase $\Theta(z)$ wirkt auf die Phasen aller Frequenzkomponenten und kann daher einen solchen Effekt bewirken. Dies ist die Ursache für den Faktor $\theta(\delta)$. Er entspricht der Wirkung der Gouy-Phasenverschiebung auf die optische Stimulation während des Puls-Überlapps. Dazu wird die Änderung von P_{st} in Abhängigkeit der Gouy-Phase mit PO gefaltet, da auch hier die Phase nur im Bereich des Puls-Überlapps Auswirkungen hat. Liegt der Fokus außerhalb der Probe, ist kein Nulldurchgang mehr vorhanden, da sich die Gouy-Phase dann nur noch wenig ändert.

Die einzelnen Bestandteile von Gleichung 2.18 sind:

$$\delta(z) = \frac{z \cdot \Delta n_G}{c}, \text{ mit } \Delta n_G = 0,14178 \quad (2.19)$$

$$PO(\delta) = e^{-\delta^2/2\sigma^2}, \text{ mit } \sigma = \frac{\sqrt{2} \cdot 0,1 \text{ ps}}{2\sqrt{2}\ln 2} \quad (2.20)$$

$$M(z) = 1, \text{ für } 0 \leq z \leq d, \text{ sonst } 0, \text{ mit } d = 1,02 \text{ mm} \quad (2.21)$$

$$I(z) = \frac{b^2}{b^2 + z^2}, \text{ mit } b = 3 \text{ mm} \quad (2.22)$$

$$\Theta(z) = -2\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right), \text{ mit } z_R = 1,5 \text{ mm} \quad (2.23)$$

$$\theta(\delta) = \int \cos(\Theta(\delta) + \pi/2)PO(\delta - \hat{\delta})d\hat{\delta} \approx k \cdot \Theta(\delta). \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.23 wird den experimentellen Ergebnissen a) das Resultat des Modells nach Gleichung 2.18 gegenübergestellt. Die augenscheinliche Übereinstimmung ist sehr gut. Die Übergänge sind im Modell etwas schärfer. Ebenso ist der Bereich kleiner, in dem, bei optimalen Puls-Überlapp im Fokus, der Betrag des Mittelwerts auf 0 fällt. Dies kann aber darauf zurückgeführt werden, dass das Modell

auf einem idealen Fokus und idealen Pulsen basiert. Um einen besseren Einblick in die Resultate des Modells zu gewinnen, zeigt Abbildung 2.24 Schnitte durch Abbildung 2.23 a) und b) übereinandergelegt. So sind die gemessenen Daten an einer Probenposition z direkt mit den berechneten Kurven vergleichbar. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

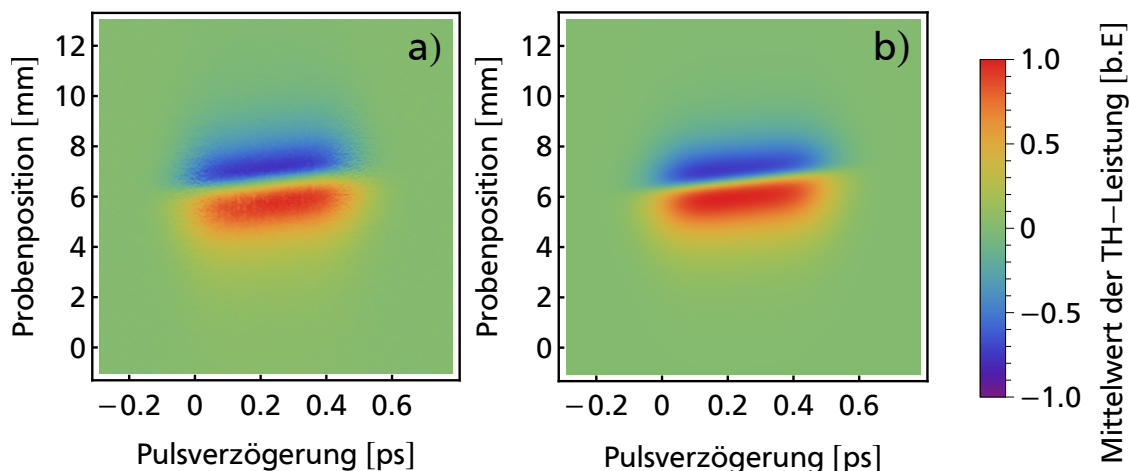


Abbildung 2.23: Vergleich von Experiment (a) und Modell (b): Falschfarbendarstellung des Mittelwertes des Signals der optisch stimulierten mittleren TH-Leistung in Abhängigkeit von Probenposition und Pulsverzögerung.

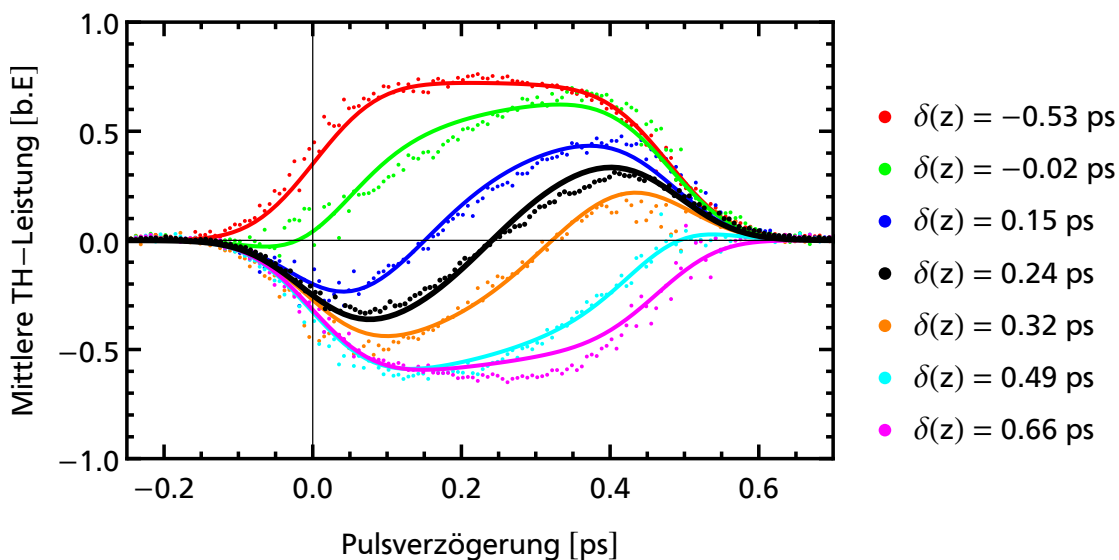


Abbildung 2.24: Zweiter Vergleich von Experiment (a) und Modell (b): Mittelwerte des Signals der optisch stimulierten mittleren TH-Leistung in Abhängigkeit der Pulsverzögerung für verschiedene Probenpositionen $\delta(z)$. (Horizontale Schnitte durch Abbildung 2.23). Die Messdaten werden durch farbige Punkte dargestellt und die zugehörigen Ergebnisse des Modells durch Linien gleicher Farbe.

Das entwickelte phänomenologische Modell ist in der Lage das Verhalten des phasenunabhängigen Signals zu beschreiben. Es ist jedoch noch nicht klar, woher der

nicht-verschwindende Mittelwert kommt. Aufgrund der Ähnlichkeiten und der experimentellen Rahmenbedingungen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass dieser Effekt ebenfalls durch optische Stimulation hervorgerufen wird. Im Vergleich zur spontanen THG, welche nur an Grenzflächen oder in heterogenen Medien entsteht, wird dieses phasenunabhängige Signal vor allem im homogenen Medium. Dabei hat es wie die OSTHG um ein Vielfaches mehr Leistung als die spontane THG. Während der Arbeit wurden Verstärkungen bis 10^5 im Vergleich zur spontanen THG an der Grenzfläche gemessen. Dabei war es von Vorteil, dass es im vorhandenen experimentellen Aufbau einfacher ist einen präzisen Mittelwert zu bestimmen als die Amplitude Oszillationen.

Potentiell kann auch das phasenunabhängige Signal für die Mikroskopie eingesetzt werden. Die Auflösung ist dabei vermutlich etwa halb so gut im Vergleich zur „normalen“ optisch stimulierten THG, da die Anstiegs-Pulsverzögerung an den Grenzflächen etwa doppelt so groß ist. Trotz intensiver Bemühungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, wie das phasenunabhängige Signal entsteht. Ob die Vermutungen, die während des Abschnitts geäußert werden richtig sind soll in Zukunft in umfangreicheren Simulationen und Experimenten geklärt werden.

2.4 Fazit

Das Konzept der optisch stimulierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung in dispersiven Medien konnte erfolgreich entwickelt und experimentell umgesetzt werden. Das erarbeitete theoretische Modell kann das Verhalten in dispersiven Medien erklären. Es zeigt, warum Oszillationen der OSTHG nur an Grenzflächen auftreten. Die Verstärkung durch optische Stimulation ist besonders groß für kleine nichtlineare Suszeptibilitäten $\chi^{(3)}$, eine große Phasenfehlانpassung Δk (d.h. kleines Phasenanpassungsintegral J), niedrige Fundamentalleistungen P_ω und hohe stimulierende TH-Leistungen $P_{s,3\omega}$. Um eine maximale Leistung der OSTH P_{st} bei einer festen totalen Leistung zu erhalten, muss das Verhältnis P_ω zu $P_{s,3\omega}$ 3:1 entsprechen.

Der experimentelle Aufbau wurde charakterisiert. Er ermöglicht die Bestätigung einiger Voraussagen des Modells und zeigt Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroskopie. Die gemessene Abhängigkeit der OSTHG von P_ω und $P_{s,3\omega}$ stimmt bis auf einen konstanten Faktor mit dem Modell überein. Bei den Messungen zur Leistungsabhängigkeit wurden Verstärkungen bis zu 3000 erreicht. Die Abstrahlcharakteristik kann mit den Leistungsabhängigkeiten in guter Näherung beschrieben werden. Die Tendenz zur Verkürzung der Periode der Oszillation zwischen OS und BC durch Dispersion fällt im Modell jedoch stärker aus als in den Experimenten.

Es wurde gezeigt, dass die Dispersion genutzt werden kann, um die longitudinale Auflösung in der Mikroskopie mittels OSTHG zu verbessern. Dabei wird die zeitliche Auflösung der Femtosekunden-Pulse in über die Gruppengeschwindigkeitsdispersion in eine örtliche Auflösung transferiert. Im untersuchten Fall mit schwacher Fokussierung ($w_0 = 20 \mu\text{m}$) konnte eine Verbesserung der Auflösung von mehr als einer Größenordnung erreicht werden.

Während der Untersuchung des Einflusses der Dispersion auf die optische Stimulation wurde ein phasenunabhängiges Signal entdeckt, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit durch optische Stimulation erzeugt wird. Die genaue Entstehung des Signals ist noch ungeklärt, aber ein mathematisch einfaches phänomenologisches Modell kann das Verhalten reproduzieren.

Das Konzept ist in der Lage die Konversionseffizienz in der THM um mehr als 3 Größenordnungen zu verstärken und damit sowohl den Kontrast zu verbessern, als auch die Belastung von sensitiven Medien niedriger nichtlinearer Suszeptibilität durch Absorption zu reduzieren. Der Wechsel von einem Titan-Saphir Laser zu beispielsweise einem Chrom:Forsterit Laser mit einer Zentralwellenlänge von 1260 nm könnte die Absorption der dritten Harmonischen (420 nm) in biologischen Proben verringern und diese vor Zerstörung schützen. Gleichzeitig bleibt die Absorption von Wasser mit ca. 0,5 % bei einer Probendicke von 100 μm noch unkritisch. Im Fall schwacher Fokussierung kann die optische Stimulation die Auflösung in Ausbreitungsrichtung verbessern und gleichzeitig die niedrige Intensität im Fokus kompensieren.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die kohärente nichtlineare Mikroskopie (engl.: coherent nonlinear microscopy, CNM) hat in den vergangenen 20 Jahren eine Vielfalt von Anwendungen in Forschungsgebieten wie der Physik, der Biologie, der Chemie oder auch den Materialwissenschaften ermöglicht. Sie nutzt Prozesse zur Frequenzkonversion in fokussierten ultrakurzen Laserpulsen um dreidimensionale Bilder von vollständig transparenten Proben zu erzeugen, ohne sie durch Einfärben oder Markieren zu verändern. Ein Beispiel für solche Prozesse ist die Frequenzverdreifachung (engl.: third harmonic generation, THG). Sie ermöglicht die Untersuchung transparenter Proben jeglicher Symmetrie und benötigt nur die Laserstrahlung einer einzigen Wellenlänge zur Frequenzkonversion. Die Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung (engl. „third harmonic generation microscopy“, THM) nutzt üblicherweise erzeugende Laserstrahlung in einem Spektralbereich fernab von Resonanzen der untersuchten Medien. Dies führt häufig dazu, dass die Konversionseffizienzen und der Kontrast limitiert sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden, basierend auf der Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung (engl. third harmonic generation microscopy, THM), neue Varianten entwickelt, deren Ziele die Erhöhung der Leistung der dritten Harmonischen (TH-Leistung) und die Verbesserung des Kontrastes in der Bildgebung sind. Darüber hinaus sollten die Proben möglichst wenig durch hohe Laser-Intensitäten und Absorption belastet werden. Die Arbeit gliedert sich in zwei Kapitel, in denen zwei aussichtsreiche neue Varianten der THM vorgestellt und untersucht werden.

Im ersten Kapitel wurde das Konzept der „Dispersions-optimierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifachung“ (DOTHM) vorgestellt und untersucht. Hierbei wird durch die Wahl der Fundamentalwellenlänge die Phasenanpassung variiert und damit die erzeugte TH-Leistung an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien moduliert. Bei Experimenten im spektralen Bereich von 1010 nm bis 1340 nm an einer UK5 Glas-Wasser-Grenzfläche konnte eine Erhöhung der TH-Leistung um den Faktor 19 beobachtet werden, obwohl die Brechungsindizes dabei nur um weniger als 1 % variieren. An einer Quarzglas-Wasser-Grenzfläche brach die TH-Leistung im selben Spektralbereich auf 1/7 ein. Eine Simulation der TH-Leistung an einer Grenzfläche mit konstanten Suszeptibilitätsverhältnissen der beteiligten Medien führt zu Ergebnissen, welche sehr gut mit den Messergebnissen übereinstimmen. Sollte eine der Suszeptibilitäten sich im betrachteten spektralen Bereich

signifikant ändern, muss dieses jedoch mit berücksichtigt werden.

Die Erkenntnisse über das Verhalten der TH-Leistung an Grenzflächen der untersuchten Medien unter dem Einfluss der Dispersion wurden darauf in der Bildgebung genutzt. Dabei wurde der Kontrast einer TH-Mikroskopie Aufnahme von 1,2:1 auf 10:1 verbessert.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bis zur Fokussierung mit einer numerischen Apertur von maximal 0,4 gültig. Sie können beispielsweise bei der Suche des optimalen Lasersystems für ein neues Mikroskop oder bei der Wahl einer geeigneten Glassorte für einen Objektträger für größtmöglichen Kontrast helfen.

Das Konzept der „Optisch stimulierten Mikroskopie mittels Frequenzverdreifung“ (OSTHM) wird im zweiten Kapitel vorgestellt und untersucht. Dabei wird zusätzlich zur Fundamentalen eine stimulierende Strahlung der dritten Harmonischen genutzt und beide im Fokus überlagert. Das Resultat ist eine Verstärkung oder Abschwächung der TH-Leistung, abhängig von der relativen Phase beider Felder zueinander. Die Modulation durch optische Stimulation ist besonders groß für kleine nichtlineare Suszeptibilitäten $\chi^{(3)}$, eine große Phasenfehlanpassung Δk , niedrige Fundamentalleistungen P_ω und hohe stimulierende TH-Leistungen $P_{s,3\omega}$. Während der Untersuchungen wurden Verstärkungen bis zu 3000 erreicht. Dabei war das Verhältnis von P_ω zu $P_{s,3\omega}$ mit 2000:1 weit entfernt vom Optimum bei 3:1. Dies zeigt, dass auch schon ein verhältnismäßig schwaches stimulierendes Feld eine große Verstärkung ermöglicht. Die Abhängigkeiten von den Leistungen der genutzten Strahlungen können durch ein einfaches Modell auf der Grundlage ebener Wellen vorhergesagt werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass die optische Stimulation im Falle schwacher Fokussierung ($w_0 = 20 \mu\text{m}$) und ultrakurzer Pulsdauer (FWHM $\approx 100 \text{ fs}$) zu einer Verbesserung der longitudinalen Auflösung führt. Im konkreten Experiment wurde die gute zeitliche Auflösung der Laserpulse durch Dispersion in eine örtliche Auflösung transformiert, welche um eine Größenordnung besser ist, als die der THM ohne optische Stimulation. Während der Untersuchung des Einflusses der Dispersion auf die optische Stimulation wurde ein phasenunabhängiges Signal entdeckt, welches ebenfalls hohe Verstärkungen (10^5) ermöglicht, aber bisher nur durch ein phänomenologisches Modell beschrieben werden kann.

Das Konzept ist in der Lage die Konversionseffizienz in der THM um mehr als 3 Größenordnungen zu verstärken und damit sowohl den Kontrast zu verbessern, als auch die Belastung von sensitiven Medien niedriger nichtlinearer Suszeptibilität durch Absorption zu reduzieren.

Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Konzepte unterscheiden sich grundlegend. Während die DOTHM materialspezifisch THG verstärkt oder abschwächt, ist die Modulation durch OSTHM weitgehend materialunabhängig. Die OSTHM benötigt zwei fest-frequente Laserfelder, die in der Probe interferometrisch stabil überlagert werden müssen. In der DOTHM dagegen wird nur ein Laser benötigt. Der experimentelle Aufbau ist demnach wesentlich einfacher. Möchte man DOTHM jedoch flexibel einsetzen, ist eine Strahlquelle mit variabler Zentralwellenlänge vorteilhaft. Beide Konzepte zeigen jedoch Möglichkeiten die Dispersion

zum Vorteil in der THM zu nutzen.

Primär ermöglichen es beide Konzepte die Konversionseffizienz und den Kontrast besonders in Situationen mit schwachen Signalen um Größenordnungen zu verbessern.

Ausblick

Die beiden, im Rahmen dieser Dissertation diskutierten, neuen Varianten der THM bieten eine Vielzahl an Möglichkeiten für weitere Untersuchungen und Anwendungen.

Im Bereich der DOTHM wäre eine Analyse der Auswirkung bei stärkerer Fokussierung ($NA > 0,4$) besonders interessant, da in der Mikroskopie häufig mit Linsen hoher NA gearbeitet wird, um eine hohe Auflösung zu erreichen. Weiterhin sollte eine Demonstration der dreidimensionalen Analyse biologischer Proben mittels DOTHM implementiert werden.

Der Austausch der ungeeigneten UV-Asphäre ist eine der dringendsten Verbesserungen im experimentellen Aufbau der OSTHM. Qualitativ hochwertige UV-transparente Asphären mit Brennweiten < 10 mm sind jedoch aufwendig herzustellen und daher schwer zu erwerben. Ein alternativer Ansatz wäre der Wechsel zu einem Lasersystem mit längerer Fundamentalwellenlänge. In einem Mikroskop, welches beispielsweise einen Chrom:Forsterit Laser mit einer Zentralwellenlänge von 1260 nm nutzt, könnten zur Strahlführung der dritten Harmonischen (420 nm) auch UV-opake Standard-Optiken verwendet werden. Außerdem würde die geringere Absorption der dritten Harmonischen in biologischen Proben auch dieses Anwendungsgebiet öffnen.

Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Untersuchung des phasenunabhängigen Signals. Hierzu muss ein theoretisches Modell entwickelt werden, welches dem Einfluss von Puls-Propagationseffekten, wie unterschiedlicher Pulslängen oder dem Frequenz-Chirp, beinhaltet. Experimentell könnte untersucht werden, ob das phasenunabhängige Signal auch in der optisch stimulierten SHG auftritt und wie es sich verhält. Ein Vorteil hierbei wäre die mögliche Phasenanpassung zwischen fundamentaler und stimulierender Strahlung in einem doppelbrechenden Kristall. Das Verhalten unter Phasenanpassung kann wichtige Hinweise auf die Ursache des Signals geben. Weiterhin könnte die Verbesserung der Auflösung durch das Nutzen der Dispersion auch für die optisch stimulierte SHG gezeigt werden.

Technische Weiterentwicklungen könnten beispielsweise die Umsetzung der OSTHM als 3D-Mikroskop sein. Die Herausforderung dabei dürfte vor allem der permanente Puls-Überlapp beim Verfahren des Fokus durch die Probe sein. Dieser Schritt ist zwingend nötig um dieser Variante neue Anwendungsbereiche, beispielsweise in der Biologie, zu eröffnen. Ferner könnte die Intensitätsmodulation durch den Chopper durch die gezielte Oszillation der optischen Stimulation, mittels Variation der Pulsverzögerung, ersetzt werden. Abschließend wäre es vorteilhaft die Gruppengeschwindigkeitsdispersion zu nutzen, um den Puls-Überlapp mit einem piezoelektrisch bewegtem Spiegel durch den Fokus zu verschieben. So wäre es möglich Schichten einer Probe, in der Dicke des konfokalen Parameters, ohne mechanische Bewegungen der Probe oder des Objektivs zu analysieren und damit die Geschwindigkeit beim Mikroskopieren zu erhöhen.

Abstract

In the past two decades coherent nonlinear microscopy (CNM) developed into a powerful and broadly applied tool for three-dimensional imaging of transparent samples without marking or staining. It enabled a variety of applications in research fields such as biology, chemistry or material sciences. CNM utilizes frequency conversion processes in strongly focused, ultrashort laser pulses. One example for CNM processes is third harmonic generation (THG). THG microscopy (THM) applies a single off-resonant laser beam to investigate samples containing media of arbitrary symmetry. However, working under far off-resonant excitation conditions also limits frequency conversion efficiency and contrast.

This thesis deals with the development of two new variants based on THM. Our aim is to enhance the third harmonic power to improve contrast, while keeping absorption and the power of the driving laser low. The thesis is divided into two chapters, in which two promising new variants of THM will be presented and investigated.

In the first chapter, we discussed the concept of dispersion-optimized third harmonic microscopy (DOTHM). The idea of DOTHM is to optimize the phase-matching conditions for harmonic generation by appropriately tuning the driving laser wavelength. Tuning the driving laser wavelength from 1010 nm to 1350 nm yields a THG signal enhancement at the glass-water interface by a factor of 19, while the refractive indices change only by less than 1 %. In the same spectral regime the THG emission at the fused silica-glass interface is reduced by a factor of 7. A simple theoretical calculation of the TH power at a surface, using a constant ratio of susceptibilities in the media, matches very well with the experimental data. If one of the susceptibilities change significantly in the considered spectral range, this must be taken into account.

Finally, we applied the concept to improve the image contrast by a factor of 8 in a microscopic demonstration sample.

The results of this chapter are valid until focusing with a numerical aperture of maximum 0,4. Our findings are relevant for a proper choice of a driving laser system for harmonic microscopy or for the selection of a suitable glass type for a slide for maximum contrast.

The concept of optical stimulated third harmonic microscopy (OSTHM) applies a second stimulating beam in addition to the fundamental one. This beam can enhance or attenuate the THG-power depending on the relative phase of both fields to each other. The modulation by optical stimulation is particularly large for

small nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$, a large phase mismatch Δk , low fundamental power P_ω and high stimulating TH power $P_{s,3\omega}$. The maximum enhancement we could reach during a measurement in a fused silica sample was > 3000 compared to the spontaneous signal, although the ratio $P_\omega/P_{s,3\omega} > 2000$ was far from its optimum 3. This indicates that even a comparatively weak stimulatory field allows a large gain. The dependence on the power of both initial fields, simulated by a simple model based on plane waves, matches very well with the experimental data. Further, it was shown that optical stimulation in case of weak focusing ($w_0 = 20 \mu\text{m}$) and ultrashort pulses (FWHM ≈ 100 fs) leads to an improvement in longitudinal resolution. We experimentally demonstrated that the good temporal resolution of the laser pulses can be transformed by dispersion into a spatial solution, which is one order of magnitude better than the THM without optical stimulation. During the examination of the dispersion's influence on the optical stimulation, we discovered a phase-independent signal. This signal also enables high amplifications (10^5), but so far we can only describe it with a phenomenological model.

The concept is able to enhance the conversion efficiency in THM by more than 3 orders of magnitude and thus both improve the contrast, and also reduce the destruction of sensitive media with low non-linear susceptibility by absorption.

The two concepts examined in this thesis differ fundamentally. The variation of THG in DOTHM is dependent on the type of media in the sample, while the modulation by OSTHM is mostly material-independent. OSTHM requires two fixed-frequency laser fields, which must overlap interferometrically stable in the sample. In DOTHM, however, only one laser is needed. Therefore the experimental setup is much simpler. But if you want to apply DOTHM to many different samples, a beam source with variable central wavelength is useful. However, both THM concepts show possibilities to use dispersion to advantage.

First of all, both concepts allow to improve the conversion efficiency and the contrast by orders of magnitude, especially in situations with weak signals.

Anhang A

Anhang

A.1 Leistungsabhängigkeit der optisch stimulierten SHG

In einem weiteren Experiment wurde die Abhängigkeit der stimulierten zweiten Harmonischen von der Fundamentalleistung an einer Quarzglas-Luft-Grenzfläche untersucht. Das Resultat ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die angepassten Funktionen können die Abhängigkeit $P_{2\omega} \propto P_{\omega}$ demonstrieren (siehe Gleichung 2.11). Damit können die Ergebnisse von Goodman und Tisdale bestätigt werden [43]. Weitere Informationen zur optisch stimulierten zweiten Harmonischen sind in der Masterarbeit von Jan Frederic Kinder zu finden [46].

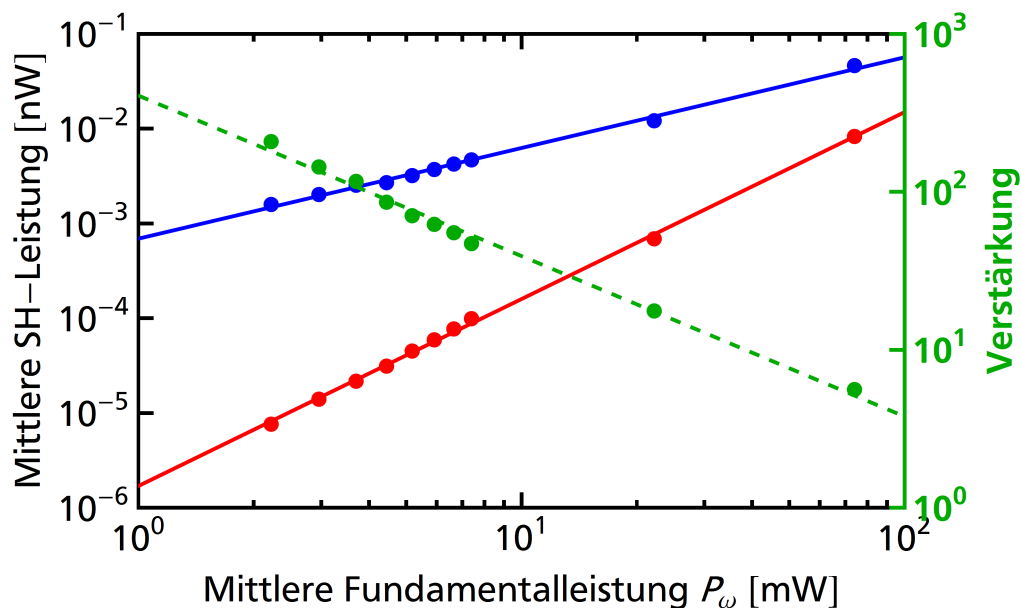


Abbildung A.1: Abhängigkeit der mittleren stimulierten SH-Leistung von der mittleren Leistung der Fundamentalen P_{ω} , bei konstanter Leistung des stimulierenden Feldes $P_{s,3\omega} = 9,5 \mu W$: Messdaten der stimulierten SH-Leistung P_{st} (blaue Punkte); Anteil der spontanen SH-Leistung P_{sp} (rote Punkte, gemessen ohne stimulierendes Feld); Verstärkung η (grüne Punkte). Die Linien zeigen angepasste Funktionen der Form $f(x) = \alpha \cdot x^{\beta} + \gamma$. ($\beta_{sp} = 1,98$; $\beta_{st} = 0,97$; $\beta_{\eta} = -1,01$).

A.2 Optische Eigenschaften von UK5 Glas

UK5		522597.259		$n_d = 1,52249$	$v_d = 59,65$	$n_F - n_C = 0,008759$
				$n_e = 1,52458$	$v_e = 59,39$	$n_F' - n_C' = 0,008833$
Brechzahlen						
	λ [nm]					
n2325.4	2325.4	1,49668				
n1970.1	1970.1	1,50155				
n1529.6	1529.6	1,50671				
n1060.0	1060.0	1,51200				
nt	1014.0	1,51260				
ns	852.1	1,51509				
nr	706.5	1,51830				
nC	656.3	1,51982				
nC'	643.8	1,52025				
n632.8	632.8	1,52065				
nD	589.3	1,52241				
nd	587.6	1,52249				
ne	546.1	1,52458				
nF	486.1	1,52858				
nF'	480.0	1,52908				
ng	435.8	1,53334				
nh	404.7	1,53730				
ni	365.0	1,54404				
n334.1	334.1	1,55133				
n312.6	312.6					
n296.7	296.7					
n280.4	280.4					
n248.3	248.3					
Konstanten der Dispersionsformel						
B1	9,83276795E-01					
B2	3,01480019E-01					
B3	9,29885627E-01					
C1	5,76149210E-03					
C2	2,08645593E-02					
C3	1,12572558E+02					
Konstanten der Formel für dn/dT						
D0	-3,88E-07					
D1	9,25E-09					
D2	-4,42E-11					
E0	5,72E-07					
E1	6,67E-10					
λ_{TK} [μm]	0,162					
Reintransmissionsgrad τ_i						
λ [nm]	τ_i [10mm]	τ_i [25mm]				
2500.0	0,78	0,54				
2325.4	0,85	0,67				
1970.1	0,95	0,87				
1529.6	0,994	0,986				
1060.0	0,999	0,998				
700.0	0,998	0,996				
660.0	0,998	0,994				
620.0	0,998	0,995				
580.0	0,998	0,995				
546.1	0,998	0,995				
500.0	0,997	0,993				
460.0	0,996	0,991				
435.8	0,996	0,991				
420.0	0,997	0,992				
404.7	0,997	0,992				
400.0	0,997	0,992				
390.0	0,996	0,991				
380.0	0,996	0,989				
370.0	0,992	0,980				
365.0	0,989	0,972				
350.0	0,980	0,950				
334.1	0,959	0,90				
320.0	0,91	0,79				
310.0	0,80	0,58				
300.0	0,58	0,25				
290.0	0,22	0,03				
280.0	0,01					
270.0						
260.0						
250.0						
Farbcode						
λ_{80} / λ_5	32/28					
Bemerkungen						
Relative Teildispersionen						
P s,t	0,2841					
P C,s	0,5403					
P d,C	0,3044					
P e,d	0,2384					
P g,F	0,5436					
P i,h	0,7703					
P' s,t	0,2817					
P' C',s	0,5838					
P' d,C'	0,2538					
P' e,d	0,2364					
P' g,F'	0,4825					
P' i,h	0,7638					
Abweichung relativer Teildispersionen						
ΔP von der "Normalgeraden"						
ΔP C,t	-0,0036					
ΔP C,s	-0,0017					
ΔP F,e	0,0001					
ΔP g,F	0,0001					
ΔP i,g	-0,0023					
Sonstige Eigenschaften						
α -30/70°C [10 ⁻⁶ /K]	8,3					
α 20/300°C [10 ⁻⁶ /K]	9,6					
Tg [°C]	544					
T 10 ⁻¹³ [°C]	548					
T 10 ^{-7.6} [°C]	724					
cp [J/(g·K)]	0,790					
λ [W/(m ² ·K)]						
ρ [g/cm ³]	2,59					
E [10 ¹³ N/mm ²]	71					
μ	0,224					
K [10 ⁻⁶ mm ² /N]	3,00					
HK 0.1/20						
HG						
B	1					
CR	1					
FR	0					
SR	1					
AR	1					
PR	1					
Temperaturkoeffizienten der Lichtbrechung						
	Δn rel/ ΔT [10 ⁻⁶ /K]			Δn abs/ ΔT [10 ⁻⁶ /K]		
[°C]	1060.0	e	g	1060.0	e	g
-40/-20	1,5	2,2	2,7	-0,5	0,1	0,6
+20/+40	1,4	2,2	2,8	0,1	0,8	1,5
+60/+80	1,3	2,1	2,9	0,3	1,1	1,8
SCHOTT						
						14.03.2008

Abbildung A.2: Optische Eigenschaften von UK5 Glas [35]

A.3 Eigenschaften der UV-Asphäre

Bei der Bestimmung der Oberflächen-Abweichungen der verwendeten UV-Asphäre (#87-974, Edmund Optics) durch die Firma LUPHOS wurden Rautiefen ρ von mehr als 650 nm festgestellt. Diese großen Abweichung entsprechen mehr als 2 Wellenlängen der dritten Harmonischen (270 nm) und mehr als einer halben Wellenlänge der Fundamentalen (810 nm). Dies erklärt die schlechten Strahlprofile nach Propagation durch die Linse. Die Phasendifferenzen zwischen Teilen des Strahls sind so groß, dass sie die Phasenfronten des Gauß-Strahls erheblich stören. Abbildung A.3 zeigt ein Messprotokoll inklusive einer Übersicht der Ergebnisse in Tabellenform. Zur Kontrolle wurde die Linse einmal 90 Grad um die Z-Achse gedreht und die Messung wiederholt. Ein Vergleich mit einer typischen Asphäre wird in Abbildung A.4 dargestellt.

3D surface analysis (0° position):

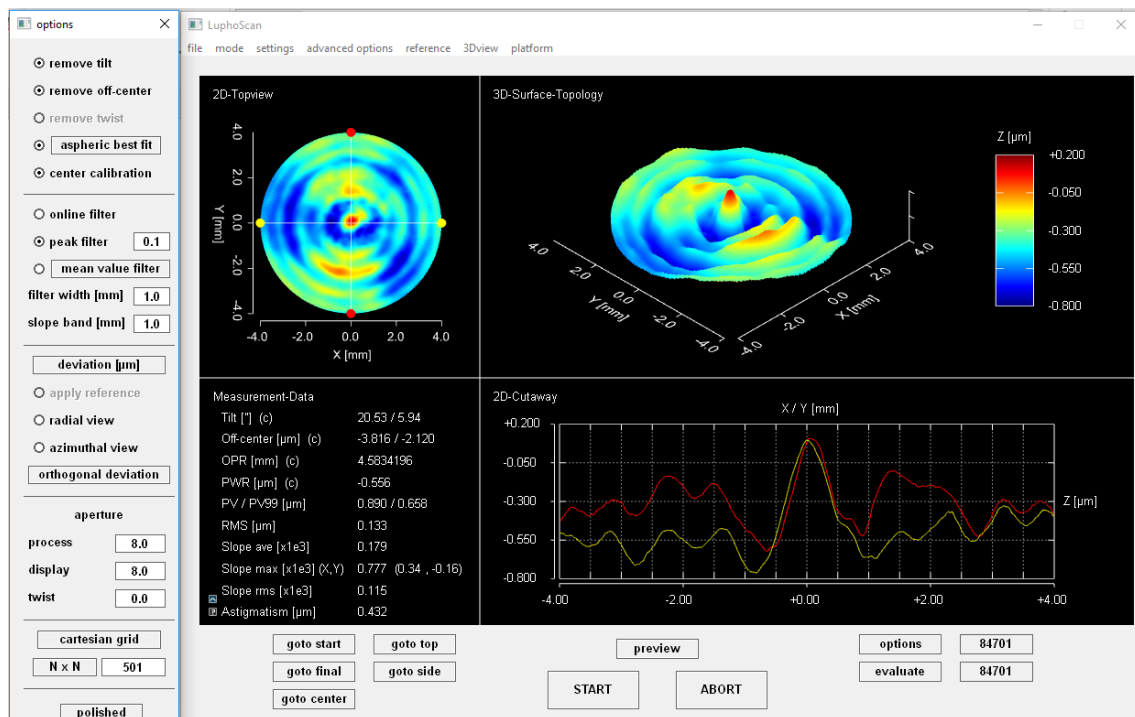


Abbildung A.3: Ergebnisse der externen Vermessung der UV-Asphäre.

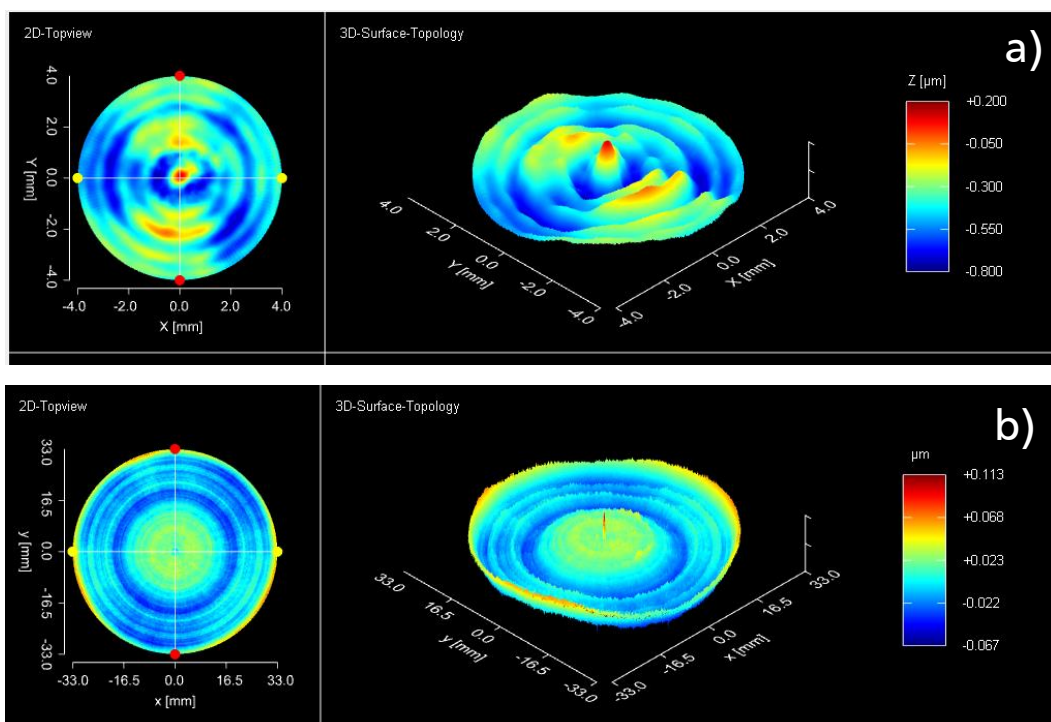


Abbildung A.4: Vergleich der Messung der UV-Asphäre a) mit einer typischen Asphäre b).

Literaturverzeichnis

- [1] Dieter Gerlach. *Geschichte der Mikroskopie*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1st edition (2009)
- [2] M. Minsky. *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*. *Scanning* **10**(4) 128 (1988)
- [3] M. Volger. *Lichtmikroskopie - Theorie und Anwendung*. Technical report, Universität Wien (2008)
- [4] S. Yue, M. N. Slipchenko, and J.-X. Cheng. *Multimodal nonlinear optical microscopy*. *Laser & Photonics Reviews* **5**(4) 496 (2011)
- [5] R. Carriles, D. N. Schafer, K. E. Sheetz, J. J. Field, R. Cisek, V. Barzda, A. W. Sylvester, and J. A. Squier. *Invited review article: Imaging techniques for harmonic and multiphoton absorption fluorescence microscopy*. *The Review of scientific instruments* **80**(8) 081101 (2009)
- [6] C. W. Freudiger, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, and X. S. Xie. *Label-Free Biomedical Imaging with High Sensitivity by Stimulated Raman Scattering Microscopy*. *Science* **322**(5909) 1857 (2008)
- [7] R. Hellwarth and P. Christensen. *Nonlinear optical microscope using second harmonic generation*. *Applied optics* **14**(2) 247 (1975)
- [8] Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz, and Y. Silberberg. *Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation*. *Appl. Phys. Lett.* **70**(8) 922 (1997)
- [9] D. Yelin and Y. Silberberg. *Laser scanning third-harmonic generation microscopy in biology*. *Optics express* **5**(8) 169 (1999)
- [10] G. O. Clay, A. C. Millard, C. B. Schaffer, J. Aus-der Au, P. S. Tsai, J. A. Squier, and D. Kleinfeld. *Spectroscopy of third-harmonic generation: evidence for resonances in model compounds and ligated hemoglobin*. *Journal of the Optical Society of America B* **23**(5) 932 (2006)
- [11] C.-F. Chang, C.-H. Yu, and C.-K. Sun. *Multi-photon resonance enhancement of third harmonic generation in human oxyhemoglobin and deoxyhemoglobin*. *Journal of biophotonics* **3**(10-11) 678 (2010)
- [12] N. Olivier, M. A. Luengo-Oroz, L. Duloquin, E. Faure, T. Savy, I. Veilleux, X. Solinas, D. Débarre, P. Bourguine, A. Santos, N. Peyri ras, and E. Beaurepaire. *Cell Lineage Reconstruction of Early Zebrafish Embryos Using Label-Free Nonlinear Microscopy*. *Science* **329**(5994) 967 (2010)

- [13] R. D. Schaller, P. T. Snee, J. C. Johnson, L. F. Lee, K. R. Wilson, L. H. Haber, R. J. Saykally, T.-Q. Nguyen, and B. J. Schwartz. *Nanoscopic interchain aggregate domain formation in conjugated polymer films studied by third harmonic generation near-field scanning optical microscopy*. The Journal of Chemical Physics **117**(14) 6688 (2002)
- [14] R. S. Pillai, M. Oh-e, H. Yokoyama, G. J. Brakenhoff, and M. Müller. *Imaging colloidal particle induced topological defects in a nematic liquid crystal using third-harmonic generation microscopy*. Optics express **14**(26) 12976 (2006)
- [15] N. Olivier, F. Aptel, K. Plamann, M.-C. Schanne-Klein, and E. Beaufrepaire. *Harmonic microscopy of isotropic and anisotropic microstructure of the human cornea*. Optics express **18**(5) 5028 (2010)
- [16] J. Squier, M. Müller, G. J. Brakenhoff, and K. Wilson. *Third harmonic generation microscopy*. Opt. Express **3**(9) 315 (1998)
- [17] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. *Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses*. Physical Review Letters **74**(12) 2248 (1995)
- [18] M. L. Denton, M. S. Foltz, L. E. Estlack, D. J. Stolarski, G. D. Noojin, R. J. Thomas, D. Eikum, and B. A. Rockwell. *Damage thresholds for exposure to NIR and blue lasers in an in vitro RPE cell system*. Investigative Ophthalmology and Visual Science **47**(7) 3065 (2006)
- [19] K. Bahlmann, P. T. C. So, M. Kirber, R. Reich, B. Kosicki, W. McGonagle, and K. Bellve. *Multifocal multiphoton microscopy (MMM) at a frame rate beyond 600 Hz*. Optics express **15**(17) 10991 (2007)
- [20] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan. *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*. Physical Review **127**(6) 1918 (1962)
- [21] R. B. Miles and S. E. Harris. *Optical Third-Harmonic Generation in Alkali Metal Vapors*. IEEE Journal of Quantum Electronics **9**(4) 470 (1973)
- [22] V. G. Arkhipkin and A. K. Popov. *Reviews of topical problems: Nonlinear optics and transformation of light in gases*. Soviet Physics - Uspekhi **30**(11) 952 (1987)
- [23] P. Ackermann, H. Münch, and T. Halfmann. *Resonantly-enhanced harmonic generation in Argon*. Optics Express **20**(13) 13824 (2012)
- [24] S.-P. Tai, C.-H. Yu, T.-M. Liu, Y.-C. Wen, and C.-K. Sun. *In vivo Molecular-Resonant Third Harmonic Generation Microscopy of Hemoglobin*. 2007 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) **2** 1 (2007)
- [25] D. Débarre and E. Beaufrepaire. *Quantitative Characterization of Biological Liquids for Third-Harmonic Generation Microscopy*. Biophysical Journal **92**(2) 603 (2007)

- [26] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, 3rd edition (2008)
- [27] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 6th edition (2013)
- [28] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 8th edition (2011)
- [29] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 4. edition (2005)
- [30] J. F. Ward and G. H. C. New. *Optical Third Harmonic Generation in Gases by a Focused Laser Beam*. *Physical Review* **185**(1) 57 (1969)
- [31] F. Wagner. *Nichtlinear optische 3D-Mikroskopie transparenter Proben*. Masterthesis, Technical University Darmstadt (2010)
- [32] C. Stock, K. Zlatanov, and T. Halfmann. *Dispersion-enhanced third-harmonic microscopy*. *Optics Communications* **393** 289 (2017)
- [33] G. M. Hale and M. R. Querry. *Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region*. *Applied Optics* **12**(3) 555 (1973)
- [34] S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, and H. Giessen. *Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region*. *Optical Materials Express* **2**(11) 1588 (2012)
- [35] U. Petzold. *Produkt Manager*. Persönliche kommunikation, Schott AG, Hatzenbergstrasse 10, D-55122 Mainz (2015)
- [36] U. Petzold. *Charakterisierung und neue Anwendungen nichtlinear optischer 3D-Mikroskopie*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2013)
- [37] C. Stock. *Resonant überhöhte nichtlineare optische Mikroskopie*. Masterthesis, Technische Universität Darmstadt (2012)
- [38] R. Kolb. *Erweiterung zur automatischen Wellenlängenkontrolle in einem optisch parametrischen Oszillator*. Bachelorthesis, Technische Universität Darmstadt (2015)
- [39] J. O. Wolff. *Resonant überhöhte nichtlinear-optische Mikroskopie von Wasser*. Bachelorthesis, Technische Universität Darmstadt (2015)
- [40] I. H. Malitson. *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*. *J. Opt. Soc. Am.* **55**(10) 1205 (1965)
- [41] R. S. Pillai, G. J. Brakenhoff, and M. Müller. *Analysis of the influence of spherical aberration from focusing through a dielectric slab in quantitative nonlinear optical susceptibility measurements using third-harmonic generation*. *Optics Express* **14**(1) 260 (2006)

- [42] C. C. Wang. *Empirical relation between the linear and the third-order nonlinear optical susceptibilities*. *Physical Review B* **2**(6) 2045 (1970)
- [43] A. J. Goodman and W. A. Tisdale. *Enhancement of second-order nonlinear-optical signals by optical stimulation*. *Physical Review Letters* **114**(18) 1 (2015)
- [44] M. Grechko, G. Gonella, and M. Bonn. *Comment on “Enhancement of Second-Order Nonlinear-Optical Signals by Optical Stimulation”*. *Physical Review Letters* **116**(5) 059401 (2016)
- [45] A. J. Goodman and W. A. Tisdale. *Goodman and Tisdale Reply*. *Physical Review Letters* **116**(5) 2015 (2016)
- [46] Jan Frederic Kinder. *Optisch stimulierte Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen zur Mikroskopie*. Masterthesis, Technische Universität Darmstadt (2016)

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen in internationalen, begutachteten Fachzeitschriften:

- Christian Stock, Kaloyan Zlatanov, Thomas Halfmann
„Dispersion-enhanced third-harmonic microscopy“
Optics Communications 393 (2017) 289-293
- Christian Stock, Kaloyan Zlatanov, Thomas Halfmann
„Optically stimulated third harmonic microscopy“
manuscript in preparation

Beiträge zu nationalen und internationalen Tagungen:

- Christian Stock, Andreas Büchel
„Extensions and applications of third harmonic microscopy“
GRK1114 - Klausurtagung 2013 - Evangelische Tagungsstätte Löwenstein
(Poster)
- Christian Stock
„Resonant überhöhte nichtlineare optische Mikroskopie“
GRK1114 - Klausurtagung 2013 - Evangelische Tagungsstätte Löwenstein
(Vortrag)
- Christian Stock
„Dispersion-enhanced mid-infrared third-harmonic microscopy“
HICONO summer school 2016 - Technischen Universität Darmstadt (Vortrag)
- Christian Stock, Kaloyan Zlatanov, Thomas Halfmann
„Dispersion-enhanced third-harmonic microscopy“
13th International Workshop on Control of Quantum Dynamics of Atoms,
Molecules and Ensembles by Light (CAMEL XI) - Nessebar, Bulgarien 2017
(Vortrag)
- Christian Stock, Kaloyan Zlatanov, Thomas Halfmann
„Optically stimulated third harmonic microscopy“
XXI International Conference on Ultrafast Phenomena - Hamburg 2018 (Pos-
ter)

Betreute Bachelor- und Masterarbeiten

Bachelorarbeiten:

- Jan Frederic Kinder, „Aufbau eines Systems zur Detektion frequenzverdrehfacher ultrakurzer infraroter Laserpulse“, TU Darmstadt, 2014
- Daniel Koestel, „Untersuchungen zur Temperaturbestimmung in der Mikroskopie mittels Frequenz-verdreifachung“, TU Darmstadt, 2015
- Rene Kolb, „Erweiterung zur automatischen Wellenlängenkontrolle in einem optisch parametrischen Oszillator“, TU Darmstadt, 2015
- Jan Otto Wolff, „Resonant überhöhte nichtlinear-optische Mikroskopie von Wasser“, TU Darmstadt, 2015

Masterarbeiten:

- Jan Frederic Kinder, „Optisch stimulierte Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen zur Mikroskopie“, TU Darmstadt, 2016

Lehre:

- SoSe 2014 - SoSe 2015: Betreuung Grundpraktikum, Abteilung Mechanik, TU Darmstadt
- WiSe 2015/16 - SoSe 2017: Betreuung Fortgeschrittenenpraktikum, Versuche: „Laserresonator“ und „Optisches Pumpen“, TU Darmstadt
- WiSe 2018/19: Vorlesungsassistenz: (Experimental-) Physik III (Optik), TU Darmstadt

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater THOMAS HALFMANN für sein Vertrauen bedanken. Danke Thomas für deine spannenden Vorlesungen, mit denen du mich für die Optik und Laserphysik begeistert hast. Dir habe ich zu verdanken, dass ich meine Bachelor- und Masterarbeit in der Optik durchführen wollte und durfte und danach immer noch nicht genug davon hatte. Vielen Dank dafür, dass du mich als Doktorand aufgenommen und immer unterstützt hast. Ich habe mich in der AG immer sehr wohl Gefühlt.

Besonderer Dank gilt auch dem Korreferenten THOMAS WALTHER. Vielen Dank dafür, dass Sie sich trotz Ihres engen Terminkalenders als Dekan meiner Dissertation angenommen haben.

KALOYAN ZLATANOV, thank you for your help, especially in our joint publications. I really enjoyed the time with you as my neighbor and I hope we will have delicious barbecues together often in the future.

PATRIC ACKERMANN, wir haben wohl die längste Zeit zusammen in der AG und im EG-Lab verbracht. Danke für die unzähligen Ratschläge und unsere inspirierenden Diskussionen. Du hast immer vollen Einsatz für jedes Projekt gezeigt von dem man dir erzählt, obwohl du an deinem eigenen Projekt mehr als genug Arbeit hattest. Vielen Dank, auch für die angenehme Zeit, die wir, bei sicher weit über tausend Bistro-Brötchen und vielen anderen Leckereien mit immer interessanten Gesprächen, zusammen verbracht haben.

Ein großer Dank geht an UWE PETZOLD und ANDREAS BÜCHEL für die nette und kompetente Betreuung meiner Bachelor und Masterarbeit. Die gemeinsame Zeit am Projekt hat mir immer sehr viel Spaß bereitet. Danke, dass ihr mir immer mit Rat und Tat zu Seite standet. Uwe, ohne die erstklassige Betreuung im Bachelor wäre ich wahrscheinlich nicht da, wo ich jetzt bin. Vielen Dank auch für die erheitenden sportlichen Herausforderungen.

FABIAN CIPURA und JAN FREDERIC KINDER, Ihr seit das *neue* EG-Team. Vielen Dank für die gute Stimmung im Labor und Büro, für das Korrekturlesen von Veröffentlichungen, Postern oder auch meiner Dissertation, für die vielen gemeinsamen Diskussionen und auch für die ausgelassenen Stunden beim e-Sport. Fabian du bist die 3. Generation der AG-Doktoranden in der Luisenplatz-Physiker-WG, ich hoffe du hast unter dem doppelten Christian - privat und beruflich - nicht zu sehr gelitten.

Die Atmosphäre in der gesamten AG HALFMANN war immer ausgesprochen gut.

Danke für die wunderbare Zeit, die ausgelassenen Runden am Kaffeetisch mit leckerem Kuchen, die sportlichen Gruppenausflüge, die Weihnachtsfeiern und vielen anderen Gruppenaktivitäten. Ein besseres Umfeld kann man sich wirklich nicht wünschen. Dafür möchte ich allen ehemaligen Mitgliedern und vor allem den Mitpromovierenden und Kollegen danken, mit denen ich eine lange Zeit in der AG verbringen durfte: THORSTEN PETERS, GENKO GENOV, FRANK BLATT, SIMON MIETH, DANIEL SCHRAFT, MARCEL HAIN, THOMAS WEIDNER, ALEXANDER BRUNS, XAVIER LAFORGUE, GEORG HEINZE und LACHEZAR SIMEONOV. Ich wünsche Euch alles Gute für Eure Zukunft.

Einen Dank bin ich auch den Bachelor- und Masterstudenten schuldig, die sich während meiner Promotion von mir betreuen ließen: JAN FREDERIC KINDER², JAN OTTO WOLFF, RENÈ KOLB und DANIEL KOESTEL. Ohne Eure Abschlussarbeiten wäre diese Dissertation sicher um einige Aspekte und ich um wertvolle Erfahrungen ärmer.

Ein herzlicher Dank gebührt DAMARIS ZEITLER, der guten Seele unserer AG. Ich danke dir für all die organisatorische Unterstützung mit Verträgen, Anträgen und Bestellungen, aber auch für die vielen netten Gespräche, die nichts mit diesen trockenen Themen zu tun hatten.

Dankbar bin ich auch für die gute Infrastruktur des Instituts. Besonders die Mitarbeiter der Feinmechanikwerkstatt und der Elektronikwerkstatt konnten mir bei dringenden Problemen immer schnell eine Lösung anbieten.

Meinen Freunden danke ich für Ihr Verständniss dafür, dass ich besonders in den letzten Monaten oft wenig Zeit für Sie hatte und dafür, dass die Zeit, die wir hatten, immer wie ein Kurzurlaub war.

Zum Schluss möchte ich den Menschen danken, ohne deren große Unterstützung mein gesamtes Physikstudium nicht möglich gewesen wäre - meiner Familie: JUTTA, JORST, MARIANNE und SOLÈNE. Danke für die Kraft, das Mut machen und euer Verständniss, wenn ich zum Beispiel mitten im Urlaub den Laptop raus geholt und gearbeitet habe. Ich hoffe, dass wir alle noch ganz viel wunderschöne Zeit zusammen erleben!

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 18. Dezember 2018

(Christian Stock)