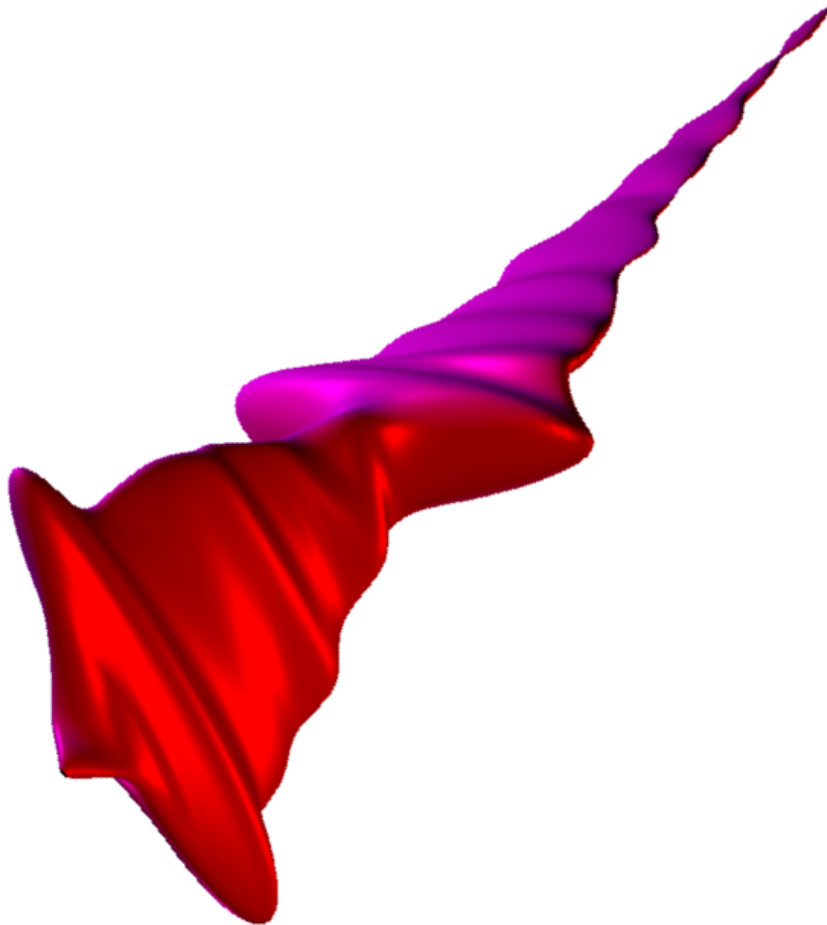


Selektive multiphotonische Anregung von Fluorophoren mit phasen- und polarisationsgeformten Laserpulsen



am
Fachbereich Physik
der
Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von
Georg Achazi

Berlin, 14. Juli 2014

Das Bild auf der Titelseite zeigt einen polarisationsgeformten Puls, der in horizontaler Richtung Stilben 3 und in vertikaler Rhodamin B selektiv anregt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Ulrike Alexiev

Datum der Disputation: 07.07.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Der Jones-Formalismus	11
2.1.1	Jones-Vektoren	11
2.1.2	Jones-Matrizen	13
2.2	Laserpulsformung	15
2.2.1	Mathematische Beschreibung von Femtosekundenpulsen	15
2.2.2	Das elektrische Feld im Zeitraum	16
2.2.3	Das elektrische Feld im Frequenzraum	17
2.2.4	Modulation der Polarisierung	18
2.3	Formung von Laserpulsen mit Flüssigkristallmodulatoren	20
2.3.1	Funktionsweise des Flüssigkristallmodulators	20
2.3.2	Pulsformung mit einem herkömmlichen Flüssigkristallmodulator	22
2.3.3	Vollständige Polarisierungsformung	25
2.3.4	Pulsformung in Phase, Amplitude und Polarisierung mit Flüssigkristallmodulatoren	25
2.4	Optische Fasern	28
2.5	Arten von Fasern und ihre Funktionsweise	28
2.5.1	Single-Mode-Fasern	29
2.6	Änderung der Pulsform durch Fasern	29
2.6.1	Dispersion	30
2.6.2	Doppelbrechung	31
2.6.3	Nichtlineare Effekte	34
2.7	Fluoreszenz	36
2.7.1	Mehrphotonische Fluoreszenz	36
2.7.2	Zweiphotonische Prozesse	36
2.7.3	Dreiphotonische Prozesse	37
2.7.4	Fluoreszenzmikroskopie	37
2.7.5	Selektive Anregung von Farbstoffen	38
2.7.6	Änderung des Kontrasts mit polarisationsgeformten Pulsen	39
2.8	Theorie der optimalen Kontrolle	41
2.8.1	Evolutionäre Strategien	41
2.9	PRISM	43
2.10	Die Simplex-Downhill-Methode	44
3	Aufbau	45
3.1	Lasersystem	45
3.1.1	MIRA	45
3.1.2	REGA	45
3.2	Pulsformer	46
3.2.1	SLM-640	46
3.2.2	SLM-256	46
3.2.3	Hollow-Core-Faser HC-800-01	46
3.2.4	Kollimatoren	46

3.3	Detektion	47
3.3.1	Intensitätsmessung	48
3.3.2	Autokorrelation	48
3.3.3	Kreuzkorrelation	48
3.3.4	Zweiphotonen-Diode	50
3.3.5	Spektrometer	50
3.3.6	Photomultiplier	50
3.4	Fluoreszenzfarbstoffe	50
3.4.1	Fluoreszenzfarbstoffe für die zweiphotonische Anregung	51
3.4.2	Fluoreszenzfarbstoffe für die dreiphotonische Anregung	53
4	Rekonstruktion durch eine Hollow-Core-Faser transmittierter, geformter Pulse mittels Rückreflexion	55
4.1	Aufbau	56
4.2	Charakterisierung und Kompensation der Faser	57
4.3	Änderung der Doppelbrechung der Faser durch Torsion	58
4.4	Rückreflexion des Pulses durch die Faser	60
4.5	Rekonstruktion der Pulsform	63
4.6	Zusammenfassung und Ausblick	65
5	Beeinflussung des Kontrastes durch Fluoreszenzanisotropie und polarisationsgeformte Pulse	67
5.1	Aufbau	67
5.2	Aufnahme der zweiphotonischen Absorptionsspektren	68
5.3	Änderung des Kontrasts mit phasengeformten Pulsen	69
5.4	Polarisationsabhängige Kontraständerung bei der Anregung mit einem linear polarisierten Puls	71
5.5	Kontraständerung bei gleicher Fluoreszenzanisotropie durch polarisationsgeformte Pulse	74
5.6	Zusammenfassung	76
6	Selektive Anregung dreiphotonischer Fluorophore	77
6.1	Einleitung	77
6.2	Aufbau	77
6.3	Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Laserintensität	78
6.4	Aufnahme der dreiphotonischen Absorptionsspektren	79
6.5	Selektive Anregung von BMT und PTP	79
6.6	Zusammenfassung	80
7	Erzeugung und Untersuchung von mit Alkalimetallen dotierten superfluiden Heliumtröpfchen	83
7.0.1	Superfluide Heliumtröpfchen	83
7.0.2	Geplante Experimente	85
7.0.3	Ionisation von Kaliumdimeren	86
7.0.4	Aufbau	87
7.0.5	Erste Spektren	88
7.0.6	Pick-Up von Gas-Clustern	88
7.0.7	Pick-Up von Alkalimetallen	91
7.0.8	Ein-Parameter-Scans von K_2	95
7.0.9	Zusammenfassung	95
8	Zusammenfassung und Ausblick	99

9 Summary	101
10 Publikationsliste	103
10.1 Artikel	103
10.2 Patente	104
11 Danksagung	111
12 Eidesstattliche Erklärung	113

1 Einleitung

Die Formung ultrakurzer Pulse ist mittlerweile eine etablierte Technik in der Atom- und Molekülphysik. Dort werden sie zur Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Prozesse, also zur kohärenten Kontrolle, benutzt. Dabei werden mit Hilfe evolutionärer Algorithmen Pulsformen gesucht, die einen photoinduzierten Prozess optimal anregen. Aus der Form der Pulse können dann Rückschlüsse über die Moleküldynamik gezogen werden. Experimente zur kohärenten Kontrolle werden in der Regel mit nur in Phase und Amplitude geformten Pulsen durchgeführt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die zusätzliche Formung der Polarisierung sowohl höhere Optimierungsfaktoren bei der kohärenten Kontrolle [1, 2] als auch neue Möglichkeiten der Beeinflussung ermöglicht, wie beispielsweise eine Änderung der Winkelverteilung der Photoelektronen [3].

Zur gemeinsamen Formung von Phase, Amplitude und Polarisierung wurden verschiedene Methoden entwickelt, die dieses Ziel mit unterschiedlichen Einschränkungen der erzeugbaren Pulsformen und unterschiedlicher Stabilität erreichen [4, 5, 6, 7, 8].

Ein weiteres Forschungsthema für die Anwendung von Phasen- und Polarisierungsformung ist die Kompensation der Dispersion von Glasfasern, wo ihr Einsatz die Transmission transformlimitierter Pulse und so eine schnellere Übermittlung von Daten erlauben würde [9, 10]. Im Rahmen meiner Diplomarbeit gelang es, diese Technik auf die Transmission beliebig geformter Pulse zu erweitern und ihre Anwendung im Experiment zu demonstrieren [11, 12, 13, 14].

Der Einsatz von Fasern könnte ein wichtiger Schritt zu einem verstärkten Einsatz geformter Pulse in Biologie und Medizin sein, da durch sie zum einen die Handhabung deutlich vereinfacht und zum anderen die Verwendung geformter Pulse bei endoskopischen Anwendungen ermöglicht wird. Besonders interessant ist dabei die Anwendung in der mehrphotonischen Fluoreszenzmikroskopie. Hier bieten geformte Pulse die Möglichkeit durch selektive Anregung die Spektren sich überlappender Fluorophore besser zu trennen, als das mit Filtern möglich wäre [15, 16, 17, 18].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der selektiven multiphotonischen Anregung von Fluorophoren mit phasen- und polarisationsgeformten Laserpulsen und der Transmission der geformten Pulse durch eine optische Faser. Sie ist wie folgt gegliedert:

- Zunächst werden die theoretischen Grundlagen zur Pulsformung, der selektiven Anregung und der Transmission polarisationsgeformter Pulse durch optische Fasern erörtert (Kapitel 2).
- Als nächstes werden die verwendeten Geräte und Methoden vorgestellt (Kapitel 3).
- Danach wird die Rückreflexion geformter Pulse durch eine Hollow-Core-Faser untersucht, mit dem Ziel eine Methode zur Bestimmung der Pulsform nach Transmission durch eine Hollow-Core-Faser zu entwickeln, die bei endoskopischen Anwendungen verwendet werden kann (Kapitel 4).
- Anschließend wird die gleichzeitige selektive Anregung zweier Fluorophore mit polarisationsgeformten Pulsen mit dem Ziel gezeigt, die Fluoreszenzsignale über die

1 Einleitung

Polarisation zu trennen (Kapitel 5).

- Schließlich wird die Anregung dreiphotonischer Fluorophore durch geformte Pulse präsentiert, mit dem Ziel auch hier eine selektive Anregung zu erreichen (Kapitel 6).
- Als Letztes wird als weiteres Projekt der Aufbau einer Apparatur zur Spektroskopie dotierter superfluider Heliumtröpfchen beschrieben und es werden erste Experimente zur Anregung der eingelagerten Alkalidimere mit geformten Pulsen vorgestellt (Kapitel 7).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Jones-Formalismus

Der Jones-Formalismus ist eine Methode zur Beschreibung des Polarisationszustands (*state of polarisation*, SOP) von Licht. Elektrische Felder von Laserpulsen werden dabei durch Vektoren und optische Elemente durch Matrizen dargestellt. Die Wirkung eines optischen Elements auf das elektrische Feld ist durch Multiplikation der Matrix des Elements mit dem Vektor des Feldes gegeben. Er wurde 1941 von R. Clark Jones eingeführt [19, 20, 21].

2.1.1 Jones-Vektoren

Zur Beschreibung eines Lichtstrahls wird im Jones-Formalismus sein \vec{E} -Feld verwendet. Wird o.B.d.A. angenommen, dass sich das Licht in z -Richtung ausbreitet, liegt sein \vec{E} -Feld senkrecht dazu in der xy -Ebene. Es kann dann in seine Komponenten entlang der x - und y -Achse aufgespalten werden.

$$\vec{E} = E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y \quad (2.1)$$

Mit

$$E_x = E_{0x} e^{i(\vec{k}z - \omega t + \varphi_x)} \text{ und } E_y = E_{0y} e^{i(\vec{k}z - \omega t + \varphi_y)} \quad (2.2)$$

wird das \vec{E} -Feld geschrieben als

$$\vec{E} = E_{0x} e^{i(\vec{k}z - \omega t + \varphi_x)} \vec{e}_x + E_{0y} e^{i(\vec{k}z - \omega t + \varphi_y)} \vec{e}_y. \quad (2.3)$$

Dabei ist \vec{k} der Wellenvektor und ω die Frequenz des Lichts. E_{0x} und E_{0y} sind die Amplituden und φ_x und φ_y die komplexen Phasen des \vec{E} -Feldes entlang der x - bzw. y -Achse. Als Spaltenvektor geschrieben, ergibt sich:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\varphi_x} \\ E_{0y} e^{i\varphi_y} \end{pmatrix} e^{i(\vec{k}z - \omega t)} = \tilde{\vec{E}}_0 e^{i(\vec{k}z - \omega t)}, \quad (2.4)$$

dabei ist $\tilde{\vec{E}}_0$ der Jones-Vektor. Wenn nur die Polarisation von Interesse ist, wird üblicherweise der Jones-Vektor auf 1 normiert.

Da eine globale Phasenverschiebung keinen Einfluss auf die Polarisation hat, sondern nur die Phasenverschiebung $\varphi = \varphi_x - \varphi_y$ zwischen der x - und y -Komponente, kann der Jones-Vektor auch

$$\tilde{\vec{E}}_0 = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ b e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ B + iC \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

2 Theoretische Grundlagen

bzw. im Fall eines normierten Vektors

$$\vec{E}_0 = \frac{1}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \begin{pmatrix} A \\ B + iC \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

geschrieben werden.

Die wichtigsten Jones-Vektoren sind:

Polarisation	Jones-Vektor
linear, parallel zu x -Achse	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
linear, parallel zu y -Achse	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
linear, um α gegen den Uhrzeigersinn rotiert	$\begin{pmatrix} \cos(\alpha) \\ \sin(\alpha) \end{pmatrix}$
linkszirkular	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$
rechtszirkular	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$
elliptisch, parallel zur x - und y -Achse	$\begin{pmatrix} A \\ \pm iB \end{pmatrix}$
elliptisch, allgemein	$\begin{pmatrix} A \\ B \pm iC \end{pmatrix}$

Darstellung des Jones-Vektors in experimentell bestimmbaren Größen

Im Experiment sind zwei Größen eines elliptischen Pulses gut zu messen. Zum einen die Elliptizität r , die durch das Verhältnis aus kleiner Hauptachse H_k zu großer Hauptachse H_g der Ellipse gegeben ist, und zum anderen die Orientierung γ , die den Winkel zwischen den Hauptachsen der Ellipse und den Koordinatenachsen angibt (Abbildung 2.1). Die Orientierung ist gegeben durch:

$$\gamma = \frac{1}{2} \arctan \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \varphi}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2}. \quad (2.7)$$

Wird der Jones-Vektor in Abhängigkeit von γ und r geschrieben, ergibt sich für rechtshändig polarisiertes Licht JV_{REP} bzw. für linkshändig polarisiertes Licht JV_{LEP} :

$$JV_{REP}(\gamma, r) = \begin{pmatrix} \frac{\cos \gamma}{\sqrt{1+r^2}} + \frac{ir \sin \gamma}{\sqrt{1+r^2}} \\ -\frac{ir \cos \gamma}{\sqrt{1+r^2}} + \frac{\sin \gamma}{\sqrt{1+r^2}} \end{pmatrix} \text{ bzw. } JV_{LEP}(\gamma, r) = \begin{pmatrix} \frac{\cos \gamma}{\sqrt{1+r^2}} - \frac{ir \sin \gamma}{\sqrt{1+r^2}} \\ \frac{ir \cos \gamma}{\sqrt{1+r^2}} + \frac{\sin \gamma}{\sqrt{1+r^2}} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

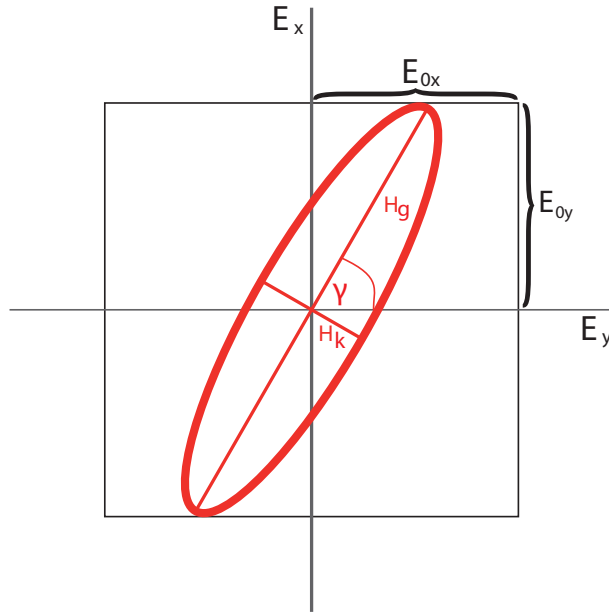


Abbildung 2.1: Die Ellipse wird durch die Länge von großer Hauptachse H_g und kleiner Hauptachse H_k und den Winkel γ definiert. Die Ellipse muss dabei immer in dem von den Amplituden E_{0x} und E_{0y} gebildeten Rechteck bleiben.

2.1.2 Jones-Matrizen

Die Jones-Matrizen beschreiben die Wirkung optischer Elemente auf das \vec{E} -Feld des Lichts. Der Jones-Vektor \vec{E}'_0 nach der Wechselwirkung mit einem optischen Element wird berechnet, indem die Jones-Matrix des optischen Elements auf den Jones-Vektor \vec{E}_0 vor der Wechselwirkung mit dem optischen Element multipliziert wird.

$$\vec{E}'_0 = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \vec{E}_0 \quad (2.9)$$

Es gibt drei grundlegende Typen von Jones-Matrizen, durch deren Kombination die Wirkung jedes optischen Elements dargestellt werden kann, den partiellen Polarisator $J_{pol}(p_1, p_2)$, die Verzögerungsplatte $J_{ret}(\varphi_1, \varphi_2)$ und die Rotationsmatrix $J_{rot}(\theta)$.

$$J_{pol}(p_1, p_2) = \begin{pmatrix} p_1 & 0 \\ 0 & p_2 \end{pmatrix}, 0 \leq p_1, p_2 \leq 1 \quad (2.10)$$

$$J_{ret}(\varphi_1, \varphi_2) = \begin{pmatrix} e^{i\varphi_1} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi_2} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

$$J_{rot}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Der partielle Polarisator beschreibt alle Arten von polarisationsabhängiger Transmission oder Reflektion. Er schwächt die entlang der x - und y -Achse polarisierten Komponenten des Lichts unterschiedlich stark ab. Ein Polarisator, der nur in x -Richtung polarisiertes

2 Theoretische Grundlagen

Licht durchlässt, wäre z.B. durch $J_{pol}(1,0)$ gegeben, $J_{pol}(0,1)$ hingegen wäre nur für in y -Richtung polarisiertes Licht transparent.

Eine Verzögerungsplatte dient zur Beschreibung von linearer Doppelbrechung. Sie erzeugt eine Phasenverschiebung zwischen den parallel zur x - und y -Achse polarisierten Komponenten des Lichts. Der Grund dafür liegt darin, dass doppelbrechende Materialien keinen isotropen Brechungsindex haben, sondern senkrecht aufeinander stehende optische Achsen mit unterschiedlich großen Brechzahlen. Die Achse mit dem kleineren Brechungsindex n_s ist die „schnelle Achse“, die mit dem größeren n_l die „langsame Achse“. Die Jones-Matrix einer Half-Wave-Plate, deren schnelle Achse in x -Richtung liegt, ist z.B. durch $J_{ret}\left(\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2}\right)$ gegeben.

Da im Allgemeinen die Änderung des Polarisationszustands nur von der Differenz $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ abhängt, sind für Verzögerungsplatten auch die folgenden Schreibweisen üblich.

$$J_{ret}(\varphi) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$J_{ret}(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi} \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Die Rotationsmatrix beschreibt eine Drehung der Polarisation des Lichtstrahls um den Winkel θ gegen den Uhrzeigersinn. Im Jones-Formalismus hat sie zwei Funktionen. Zum einen werden mit ihr optische Elemente mit zirkularer Doppelbrechung, wie z.B. ein Faraday-Rotator, beschrieben, zum anderen dient sie als Transformationsmatrix zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen der optischen Elemente. Diese sind durch die Lage ihrer optischen Achsen im Raum definiert.

Ein optisches Element, das in seinem eigenen Koordinatensystem durch die Jones-Matrix $JM(0^\circ)$ dargestellt wird, kann im Laborsystem durch die Jones-Matrix

$$JM(\theta) = J_{rot}(\theta) JM(0^\circ) J_{rot}(-\theta) \quad (2.15)$$

beschrieben werden, wenn die Achsen seines Koordinatensystems gegenüber denen des Laborsystems um den Winkel θ gegen den Uhrzeigersinn rotiert sind.

Für die Kombination vieler verschiedener optischer Elemente in einem Aufbau gelten die folgenden drei Äquivalenztheoreme [20].

I. Die Jones-Matrix eines beliebigen Aufbaus ohne polarisationsabhängige Verluste, bzw. ohne partielle Polarisatoren, ist äquivalent zu einer Jones-Matrix der Form

$$JM = J_{rot}(\theta_1) J_{ret}(\varphi) J_{rot}(\theta_2). \quad (2.16)$$

II. Die Jones-Matrix eines beliebigen Aufbaus ohne lineare Doppelbrechung, bzw. ohne Verzögerungsplatten, ist äquivalent zu einer Jones-Matrix der Form

$$JM = J_{rot}(\theta_1) J_{pol}(p_1, p_2) J_{rot}(\theta_2). \quad (2.17)$$

III. Die Jones-Matrix eines beliebigen Aufbaus ist äquivalent zu einer Jones-Matrix der Form

$$JM = J_{rot}(\theta_1) J_{ret}(\varphi_1) J_{rot}(\theta_2) J_{pol}(p_1, p_2) J_{rot}(\theta_3) J_{ret}(\varphi_2) J_{rot}(\theta_4). \quad (2.18)$$

2.2 Laserpulsformung

Der Zusammenhang zwischen zeitlicher und spektraler Form von Laserpulsen bildet die Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten Techniken zur Pulsformung. Die für das Verständnis dieser Technik notwendige mathematische Beschreibung von Licht wird in diesem Kapitel vorgestellt. Die Darstellung wird zuerst für skalare Felder eingeführt und dann auf die zur Beschreibung von polarisationsgeformten Pulsen nötigen vektoriellen Felder erweitert. Dem folgt die Beschreibung der experimentellen Realisierung der Pulsformung mit Flüssigkristallmodulatoren.

2.2.1 Mathematische Beschreibung von Femtosekundenpulsen

Die verfügbare Elektronik ist zu langsam für die direkte Formung von Laserpulsen auf der Femtosekundenzeitskala. Daher wird die Modulation im Frequenzraum vorgenommen. Da Zeit- und Frequenzraum durch Fourier-Transformation miteinander verknüpft sind, beeinflusst eine Modulation des Pulses im Frequenzraum auch seine Darstellung im Zeitraum und umgekehrt. Das reelle elektrische Feld $E(t)$ lässt sich folgendermaßen in die komplexe spektrale Feldstärke $\tilde{E}(\omega)$ transformieren:

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.19)$$

Die Rücktransformation lautet:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.20)$$

Da $E(t)$ reel ist, gilt:

$$E(t) = E(t)^*, \quad (2.21)$$

wobei das * für komplexe Konjugation steht. Für $\tilde{E}(\omega)$ folgt daher:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} dt &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} dt \right)^* \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega)^* e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(-\omega)^* e^{-i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Daher gilt für das elektrische Feld im Frequenzraum

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}(-\omega)^*. \quad (2.23)$$

Da in der Physik keine negativen Frequenzen existieren, wird aus $E(t)$ das komplexe Feld

$$\tilde{E}^+(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.24)$$

Mit Gleichung 2.23 ergibt sich als komplexkonjugiertes Feld von $\tilde{E}^+(t)$:

$$\tilde{E}^-(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (2.25)$$

so dass für das reelle Feld $E(t)$ gilt:

$$E(t) = \tilde{E}^+(t) + \tilde{E}^-(t) = 2\text{Re} [\tilde{E}^+(t)] = 2\text{Re} [\tilde{E}^-(t)]. \quad (2.26)$$

Die Fouriertransformierten von $\tilde{E}(t)^+$ und $\tilde{E}(t)^-$ sind definiert als

$$\tilde{E}^+(\omega) = \begin{cases} \tilde{E}(\omega) & \text{für } \omega \geq 0 \\ 0 & \text{für } \omega < 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

$$\tilde{E}^-(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{für } \omega \geq 0 \\ \tilde{E}(\omega) & \text{für } \omega < 0. \end{cases} \quad (2.28)$$

Auch für die Fouriertransformierten gilt

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^+(\omega) + \tilde{E}^-(\omega). \quad (2.29)$$

2.2.2 Das elektrische Feld im Zeitraum

Als komplexes Feld kann $\tilde{E}^+(t)$ durch eine reelle Einhüllende $F(t)$ und einen ebenfalls reellen Phasenterm $\Phi(t)$ dargestellt werden.

$$\tilde{E}^+(t) = F(t) \cdot e^{i\Phi(t)} \quad (2.30)$$

Da die spektrale Amplitude von fs-Pulsen außerhalb der Halbwertsbreite $\Delta\omega$ um die Trägerfrequenz ω_0 gegen Null geht, und $\Delta\omega \ll \omega_0$ gilt, kann $\Phi(t)$ in Trägerfrequenz ω_0 und Phase $\varphi(t)$ zerlegt werden.

$$\Phi(t) = \omega_0 t - \varphi(t) \quad (2.31)$$

Dadurch erhält das elektrische Feld die Form:

$$\tilde{E}^+(t) = F(t) \cdot e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-i\varphi(t)}. \quad (2.32)$$

Die Ableitung des Phasenterms führt zu einer zeitabhängigen Frequenz $\omega(t)$.

$$\omega(t) = \frac{d}{dt}\Phi(t) = \omega_0 - \frac{d}{dt}\varphi(t) \quad (2.33)$$

Mittels einer Taylorentwicklung um t_0 ergibt sich für die Phase $\varphi(t)$

$$\varphi(t) = a_0 + a_1(t - t_0) + \frac{1}{2}a_2(t - t_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!}a_n(t - t_0)^n \quad (2.34)$$

mit den Taylortermen

$$a_n = \frac{d^n}{dt^n}\varphi(t) \Big|_{t_0}. \quad (2.35)$$

Die verschiedenen Taylorterme wirken sich dabei wie folgt auf die Pulsform aus:

- a_0 ist die konstante Phase des elektrischen Feldes und bestimmt die Position der Oszillation des Feldes relativ zur Einhüllenden.
- a_1 erzeugt eine Verschiebung der Trägerfrequenz.
- a_2 führt zu einer linearen zeitlichen Änderung der Frequenz $\omega(t) = \omega_0 - a_2(t - t_0)$. Für $a_2 < 0$ steigt die Frequenz mit der Zeit an. Dies wird als *up-chirp* oder positiver Chirp bezeichnet. Für $a_2 > 0$ nimmt die Frequenz ab. Dies wird *down-chirp* oder negativer Chirp genannt.
- a_3 gibt die quadratische zeitliche Änderung der Frequenz an. Hier wird auch vom Chirp 2. Ordnung gesprochen.

Allgemein gibt a_n die $n - 1$. Ordnung der zeitlichen Frequenzänderung an und wird als Chirp $n - 1$. Ordnung bezeichnet.

2.2.3 Das elektrische Feld im Frequenzraum

Im Frequenzraum führen analoge Überlegungen wie im Zeitraum zur Darstellung

$$\tilde{E}^+(\omega) = G(\omega) \cdot e^{-i\varphi(\omega)}. \quad (2.36)$$

Die Einhüllende $G(\omega)$ ergibt sich aus dem experimentell gut messbaren Frequenzspektrum $I(\omega)$, also der Intensität der verschiedenen Frequenzkomponenten.

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} \sqrt{I(\omega)} \quad (2.37)$$

Modulation des elektrischen Felds im Frequenzraum

Die Formung eines Laserpulses wird in der Fourierebene eines 4-f-Nulldispersionsaufbaus durchgeführt. Dort liegen die einzelnen Frequenzkomponenten des Lichts räumlich voneinander getrennt vor, so dass es möglich ist, sie getrennt voneinander zu manipulieren. Diese Manipulation kann durch die komplexe Funktion

$$\tilde{H}(\omega) = R(\omega) \cdot e^{-i\psi(\omega)} \quad (2.38)$$

beschrieben werden. Dabei ist $R(\omega)$ die Amplitudenmodulation und $\psi(\omega)$ die Phasenänderung.

Der modulierte Puls kann dargestellt werden als

$$\tilde{E}_{out}^+(\omega) = \tilde{H}(\omega) \tilde{E}_{in}^+(\omega) = R(\omega) e^{-i\psi(\omega)} \tilde{E}_{in}^+(\omega) = R(\omega) G(\omega) e^{-i\psi(\omega)} e^{-i\varphi(\omega)}. \quad (2.39)$$

Die Modulationsfunktion $\tilde{H}(\omega)$ kann als Verhältnis aus $\tilde{E}_{in}^+(\omega)$ und $\tilde{E}_{out}^+(\omega)$ gebildet werden.

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{out}^+(\omega)}{\tilde{E}_{in}^+(\omega)} \quad (2.40)$$

Mit dieser Gleichung kann auch $\tilde{H}(\omega)$ für ein in der Zeitdomäne geformtes Feld ermittelt werden, indem das zeitabhängige Feld durch Fourier-Transformation in den Frequenzraum überführt und in die Gleichung eingesetzt wird.

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}_{out}^+(t) e^{i\omega t} dt}{\tilde{E}_{in}^+(\omega)} \quad (2.41)$$

Auch im Frequenzraum kann der Phasenterm $\psi(\omega)$ in eine Taylorreihe

$$\psi(\omega) = b_0 + b_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}b_2(\omega - \omega_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!}b_n(\omega - \omega_0)^n \quad (2.42)$$

mit den Taylorkoeffizienten

$$b_n = \frac{d^n}{d\omega^n} \psi(\omega) \Big|_{\omega_0} \quad (2.43)$$

entwickelt werden. Diese Taylorkoeffizienten sind nun die Chirp-Parameter im Frequenzraum. Sie wirken sich sowohl im Frequenz- als auch im Zeitraum auf die Form des Pulses aus [22]:

- b_0 legt die Position der Lichtschwingung zur Phase fest und bestimmt damit die relative zeitliche Phase des Pulses, entspricht in seiner Wirkung also a_0 .
- b_1 verschiebt die zeitliche Position des Gesamtpulses, ohne dabei die zeitliche Phase und Pulsbreite zu ändern und stellt somit die Gruppenverzögerung dar.
- b_2 führt auch im Zeitraum zu einem linearen Chirp (a_2), dies führt zu einer zeitlichen Pulsverbreiterung bei gleichzeitigem Sinken der maximalen Amplitude.
- b_3 führt nicht zu einem quadratischen Chirp im Zeitraum, sondern macht den Puls asymmetrisch und erzeugt einen einseitigen Pulszug.
- b_4 entspricht in seiner Auswirkung wieder a_4 .

Auch hier kann bei einem Koeffizienten b_n von einem Frequenzraumchirp der Ordnung $n - 1$ gesprochen werden. Allgemein führen also nur spektrale Phasenterme gerader Ordnung bzw. Chirps ungerader Ordnung zu Zeitraum-Chirps derselben Ordnung.

2.2.4 Modulation der Polarisation

In der bisherigen Darstellung wurde das \vec{E} -Feld als Skalar geschrieben. Dies reicht für die Beschreibung von linear polarisierten Pulsen aus. Für die Beschreibung polarisationsgeformter Pulse muss das Feld jedoch als Vektor \vec{E} mit den Komponenten E_x und E_y geschrieben werden.

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Für jede der beiden Komponenten gelten nun für sich genommen die für skalare Felder gezeigten Gleichungen, so dass auch für den Vektor die Verknüpfung von Zeit- und Frequenzraum über Fourier-Transformation gegeben ist.

$$\tilde{\vec{E}}^+(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}^+(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.45)$$

$$\vec{E}^+(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\vec{E}}^+(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.46)$$

Auch polarisationsgeformte Pulse werden in der Fourierebene eines 4-f-Nulldispersionsaufbaus geformt, doch wird die Manipulation nicht durch eine Funktion, sondern durch eine Jones-Matrix $H(\omega)$ beschrieben.

$$\tilde{\vec{E}}_{out}^+(\omega) = H(\omega) \cdot \tilde{\vec{E}}_{in}^+(\omega) \quad (2.47)$$

In Komponenten geschrieben ergibt sich:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_{xout}^+(\omega) \\ E_{yout}^+(\omega) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} H_{11}(\omega) & H_{12}(\omega) \\ H_{21}(\omega) & H_{22}(\omega) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{xin}^+(\omega) \\ E_{yin}^+(\omega) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} H_{11}(\omega) E_{xin}^+(\omega) + H_{12}(\omega) E_{yin}^+(\omega) \\ H_{21}(\omega) E_{xin}^+(\omega) + H_{22}(\omega) E_{yin}^+(\omega) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Im allgemeinen Fall muss zur Bestimmung dieser Matrix das obige Gleichungssystem gelöst werden. Ist $\vec{E}_{in}^+(\omega)$ linear in x -Richtung polarisiert vereinfacht sich das Problem zu:

$$\begin{pmatrix} E_{xout}^+(\omega) \\ E_{yout}^+(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11}(\omega) \\ H_{21}(\omega) \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

2.3 Formung von Laserpulsen mit Flüssigkristallmodulatoren

Die Pulsformung in dieser Arbeit wurde mit Flüssigkristallmodulatoren (*liquid crystal modulator*, LCM) vorgenommen. Diese erlauben die Beeinflussung von Femtosekunden-Pulsen (fs-Pulsen) in Phase, Amplitude und Polarisation. Die ersten Pulsformungen im fs-Bereich gelangten A. Weiner, J. Heritage und Mitarbeitern [23] unter Verwendung von Quarzglasmasken. Zur Variation der Phase wurden Furchen der Tiefe $D = \frac{\lambda}{2}(1 - n)$ in das Glas geätzt, wobei n der Brechungsindex des Glases und λ die Wellenlänge der Pulse ist. Die Amplitudenformung wurde durch streifenförmig aufgedampfte Titan-Gold-Filme erreicht. Bei dieser Methode musste jedoch für jede Pulsform eine eigene Maske erstellt werden. Die computergesteuerte Erzeugung von fs-Pulsen wurde erst durch die Einführung von Flüssigkristallmodulatoren möglich [24].

Alternative Möglichkeiten zur computergestützten Pulsformung wurden mit Akusto-optischen Modulatoren (AOM) [25] und Spiegeln [26, 27] realisiert. Bei der Pulsformung mit AOMs wird mit einem Radiofrequenz-Funktionsgenerator eine geformte Schallwelle in einem Kristall erzeugt. Dadurch entsteht ein beliebig einstellbares Transmissionsgitter, das Phasen- und Amplitudenformung ermöglicht. Diese Pulsformung ist kontinuierlich und nicht wie bei LCM durch Pixel diskretisiert.

Die Pulsformung mit Spiegeln wurde mit deformierbaren Spiegeln [26] und beweglichen mikroskopischen Spiegelarrays [27], die auf der MEMS-Technologie (MEMS steht für Micro-Electro-Mechanical System) basieren, durchgeführt. Durch die Änderung der Spiegelposition kann hierbei, auf Grund der dadurch verursachten Laufzeitunterschiede, eine Phasenformung erreicht werden. Bei dieser Art der Pulsformung kann eine Amplitudenmodulation nur durch das vollständige Herausreflektieren einzelner Frequenzkomponenten vorgenommen werden. Eine kontinuierliche Abschwächung, wie z.B. bei LCMs, ist nicht möglich. Der große Vorteil dieser Pulsformungstechnik liegt darin, dass sie auch im UV-Bereich verwendet werden kann, während die Formung mit LCMs nur für sichtbares und nahinfrarotes Licht möglich ist.

Sowohl AOMs als auch Spiegel erlauben jedoch keine direkte Formung der Polarisation. Dies ist nur mit LCMs möglich. Daher wurden die untersuchten Pulse mit LCMs hergestellt. Deren Funktionsweise und Möglichkeiten zur Pulsformung werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.1 Funktionsweise des Flüssigkristallmodulators

Flüssigkristalle

Flüssigkristalle sind Flüssigkeiten aus langgestreckten Molekülen, die frei im Raum beweglich sind, aber eine feste Ordnung bezüglich der räumlichen Orientierung ihrer Molekülachsen aufweisen. Je nach Anordnung der Moleküle im Volumen wird zwischen drei Phasen unterschieden: nematisch, smektisch und kolumnar. Für diese Arbeit ist nur die nematische Phase von Interesse. Aufgrund der langgestreckten Form der Moleküle haben Flüssigkristalle einen anisotropen Dielektrizitätstensor und sind daher einachsig doppelbrechend, wobei ihre schnelle Achse in Richtung der Molekülachse verläuft. Wenn nun die Achse des Flüssigkristalls der Dicke d parallel zur y -Achse ausgerichtet ist und Licht der

Wellenlänge λ entlang der z -Achse eingestrahlt wird, kommt es auf Grund der verschiedenen Brechungsindizes $n_x = n_l$ und $n_y = n_s$ beim Durchlaufen des Flüssigkristalls zu einer Phasenverschiebung Γ zwischen den in x - und y -Richtung polarisierten Anteilen des Lichts.

$$\Gamma = \frac{2\pi(n_s - n_l)}{\lambda} \quad (2.50)$$

Werden nun die Moleküle, wie in Abbildung 2.2, durch das Anlegen einer Spannung um einen Winkel θ in Richtung der z -Achse gekippt, ändert sich der auf die schnelle Achse projizierte Lichtanteil. Der Brechungsindex entlang der y -Achse hängt also vom Winkel θ bzw. von der Spannung ab.

$$\Gamma = \frac{2\pi(n_s(\theta) - n_l)}{\lambda} \quad (2.51)$$

Dieser Effekt macht es möglich eine Flüssigkristallzelle wie eine variabel einstellbare λ -Platte zu benutzen und mit ihr die Phase des einfallenden Lichts zu beeinflussen.

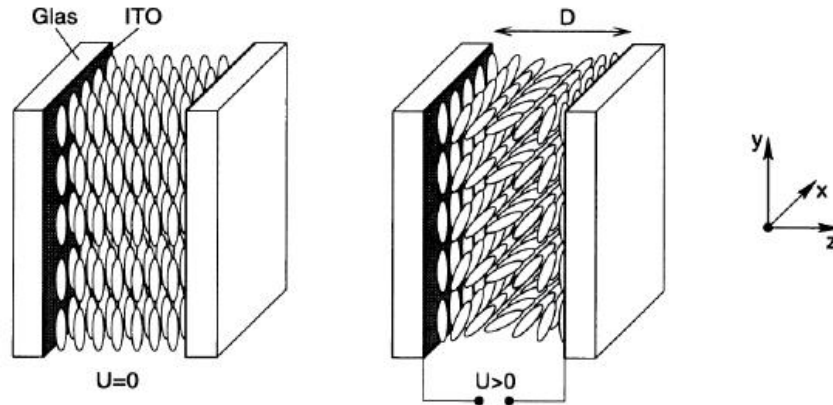


Abbildung 2.2: Querschnitt durch ein Flüssigkristallelement. Im linken Bild ist keine Spannung angelegt, die Moleküle richten sich entlang der ins Glas eingebürsteten Rillen aus. Im rechten Bild ist eine Spannung angelegt, die Moleküle neigen sich in Feldrichtung.

Aufbau eines Flüssigkristallmodulators

Die in den Experimenten verwendeten Flüssigkristallmodulatoren haben zwei hintereinander positionierte Arrays mit je 128 bzw. 640 nebeneinander liegenden Flüssigkristallzellen (Pixel). In der Zelle befindet sich der Flüssigkristall zwischen zwei Glasplatten, die einen Abstand von $10\ \mu\text{m}$ haben. Auf der Innenseite der Platten sind Rillen eingebürstet, entlang derer sich die Flüssigkristalle ausrichten. Dabei stehen die Rillen des einen Arrays in einem Winkel von $+45^\circ$ und die des anderen im Winkel von -45° zur Tischebene. Als Elektrode ist zudem auf beiden Glasplatten eine Schicht aus in einem weiten Spektralbereich transparenten Indium-Titanoxid aufgedampft. Mit diesen Elektroden ist es möglich die anliegende Spannung und damit die Phasenverzögerung in jeder Zelle einzeln zu steuern. Zur Pulsformung wird der Modulator in die Fourierebene eines Null-Dispersions-Kompressors, auch 4-f-Aufbau genannt, gestellt (Abbildung 2.3). Dieser Aufbau besteht aus einem Teleskop aus zwei zylindrischen Sammellinsen, das von 2 Gittern eingeschlossen ist. Der

Objektpunkt des Teleskops liegt auf dem ersten Gitter. Ein einfallender Puls wird am ersten Gitter spektral zerlegt. Das divergent auseinanderlaufende Spektrum wird von der ersten Linse parallelisiert. Die Linse fokussiert die einzelnen Frequenzkomponenten in einer Ebene im Abstand f (Brennweite der Linse). In dieser als Fourierebene bezeichneten Ebene sind die einzelnen Frequenzkomponenten des Lichtes räumlich maximal voneinander getrennt und können daher voneinander unabhängig von den Flüssigkristallarrays der Modulatoren geformt werden. Die zweite Linse fokussiert das parallelisierte Spektrum auf das zweite Gitter, welches es wieder zu einem Puls bündelt. Entspricht der Abstand zwischen Fourierebene und Linsen sowie auch der zwischen Gittern und Linsen genau der Brennweite f , verlässt der Puls, abgesehen von der Formung durch die Modulatoren, den Aufbau unverändert. Durch eine Änderung der Abstände kann sowohl positiver als auch negativer Chirp erzeugt werden [22]. Dies kann benutzt werden, um einen evtl. vorhandenen Chirp des Pulses zu kompensieren.

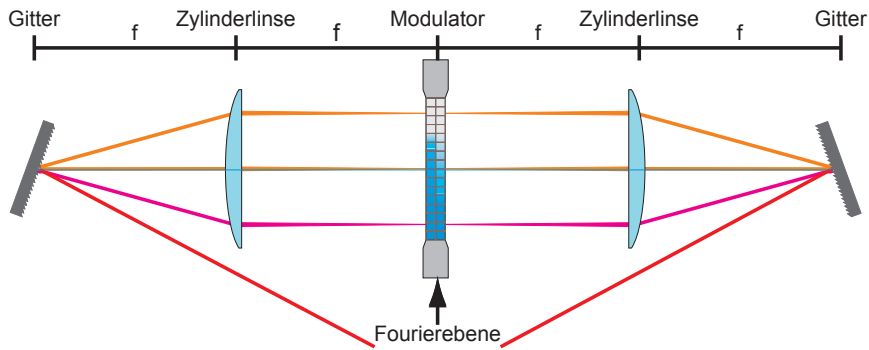


Abbildung 2.3: schematische Darstellung des 4-f-Aufbaus, entnommen aus [28]

2.3.2 Pulsformung mit einem herkömmlichen Flüssigkristallmodulator

Herkömmliche kommerziell erhältliche Flüssigkristallmodulatoren besitzen zwei Flüssigkristall-Arrays, deren schnelle Achsen in Richtung $+45^\circ$ und -45° orientiert sind. Für Experimente im Bereich der polarization-mode-dispersion (PMD) wurden zwar auch schon andere Modulatoren verwendet [29, 10], doch bei diesen handelt es sich um Spezialanfertigungen. Mathematisch lässt sich die Wirkung eines herkömmlichen Modulators auf einen Laserstrahl mit Hilfe des Jones-Formalismus beschreiben, wobei die beiden Arrays mit um $\pm 45^\circ$ rotierten λ -Platten dargestellt werden.

$$\begin{aligned}
 JM_{Array1}(\varphi_a) &= J_{rot}(45^\circ) J_{ret}(\varphi_a) J_{rot}(-45^\circ) & (2.52) \\
 &= e^{\frac{i\varphi_a}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_a}{2} & i \sin \frac{\varphi_a}{2} \\ i \sin \frac{\varphi_a}{2} & \cos \frac{\varphi_a}{2} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 JM_{Array2}(\varphi_b) &= J_{rot}(-45^\circ) J_{ret}(\varphi_b) J_{rot}(45^\circ) & (2.53) \\
 &= e^{i\frac{\varphi_b}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_b}{2} & -i \sin \frac{\varphi_b}{2} \\ -i \sin \frac{\varphi_b}{2} & \cos \frac{\varphi_b}{2} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

2.3 Formung von Laserpulsen mit Flüssigkristallmodulatoren

Der elektrische Feldvektor eines in x -Richtung polarisierten Laserstrahls nimmt durch Anwendung der Jones-Matrix des ersten Arrays die Form

$$JV' = JM_{Array1}(\varphi_a) \cdot JV = e^{\frac{i\varphi_a}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_a}{2} \\ i \sin \frac{\varphi_a}{2} \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

an. Durch Änderung von φ_a werden also gleichzeitig sowohl die Elliptizität des Pulses als auch die globale Phase des Pulses geändert. Die Hauptachsen der Polarisationsellipse liegen dabei allerdings fest auf der x - und y -Achse. Die globale Phase darf bei der Pulsformung nicht, wie sonst oft üblich, vernachlässigt werden, da sie hier die einzelnen Frequenzanteile des Laserpulses gegeneinander verschiebt.

Die Jones-Matrix des zweiten Arrays ändert den Feldvektor zu:

$$JV' = e^{\frac{i(\varphi_a + \varphi_b)}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \\ i \sin \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Da φ_a und φ_b unabhängig voneinander gewählt werden können, sind auch Summe und Differenz der beiden unabhängig voneinander. Es ist daher mit zwei Arrays möglich die Phase

$$\varphi = \frac{\varphi_a + \varphi_b}{2} \quad (2.56)$$

und die Elliptizität

$$r = \begin{cases} \tan\left(\frac{\varphi_a - \varphi_b}{2}\right) & \text{für } \alpha = 0^\circ \\ \cot\left(\frac{\varphi_a - \varphi_b}{2}\right) & \text{für } \alpha = 90^\circ \end{cases} \quad (2.57)$$

unabhängig voneinander zu kontrollieren. Die Orientierung γ ist dabei auf 0° bzw. 90° festgelegt, je nachdem ob die Intensität der x - oder y -Komponente größer ist. Ein weiteres Problem dieses Aufbaus besteht darin, dass die Reflektivität der Gitter nicht für beide Polarisationsrichtungen gleich ist, was jedoch mit Hilfe von Brewster-Fenstern kompensiert werden kann [30, 4]. Mit dieser Art der Polarisationsformung wurde experimentell bereits die kohärente Kontrolle der Ionisation von K_2 und ihre Abhängigkeit von der Polarisation sowie die Beeinflussung der winkelabhängigen Photoelektronenverteilung nach der Anregung mit starken Laserpulsen demonstriert [1, 3].

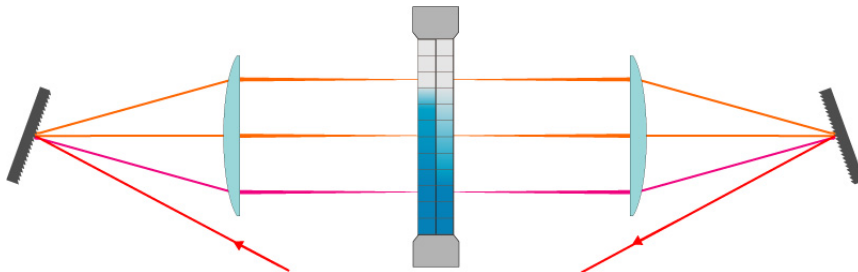


Abbildung 2.4: 4-f-Nulldispersions-Aufbau mit einem Modulator. Die beiden Arrays des Modulators ermöglichen die Kontrolle über Phase und Elliptizität der Laserpulse.

Üblicherweise werden LCMs jedoch zur Herstellung von in Phase und Amplitude geformten Laserpulsen verwendet. Dies wird durch einen hinter dem Modulator platzierten Polarisator

(Abbildung 2.5), der eine Komponente (normalerweise die in y -Richtung polarisierte) absorbiert, erreicht:

$$JV'' = e^{\frac{i(\varphi_a + \varphi_b)}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Dadurch kann an Stelle von r die Amplitude

$$I = \cos \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \quad (2.59)$$

kontrolliert werden. Die Kontrolle über Phase und Amplitude ermöglicht das gezielte Erzeugen beliebiger linear polarisierter Pulsformen. So ist z.B. die Erzeugung von Mehrfachpulsen möglich, bei denen sowohl Intensität und Phase der einzelnen Pulse sowie der zeitliche Abstand der Pulse zueinander frei variiert werden können [22].

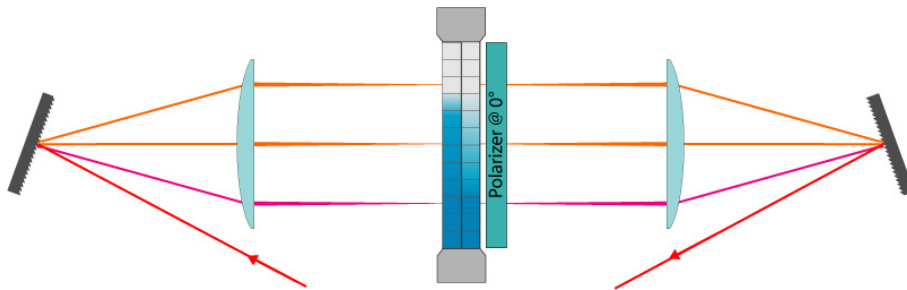


Abbildung 2.5: Durch Hinzufügen eines Polarisators ermöglicht derselbe Aufbau wie in Abbildung 2.4 die Kontrolle von Phase und Amplitude.

Einfache Polarisationsformung mit zwei unabhängigen Arrays

Eine für diese Arbeit wichtige Unterart der polarisationsgeformten Pulse, bestehend aus zwei linear orthogonal zueinander polarisierten Subpulsen mit beliebiger Phasenfunktion, kann relativ einfach mit einem einzelnen kommerziellen LMC hergestellt werden. Dazu wird der Polarisator in Abbildung 2.5 durch eine Half-Wave-Plate (HWP) ersetzt, die so justiert ist, dass sie die Polarisation des Lichts um 45° dreht. Dadurch kann jedes der LMC-Arrays unabhängig vom anderen die Phase der in x - bzw. y -Richtung polarisierten Komponente des Lichts und damit einen der Subpulse formen. Der Jonesvektor hat die Form

$$JV^{independent} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi_a} \\ e^{i\varphi_b} \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Die HWP muss im Aufbau direkt hinter dem LMC platziert werden, um zu verhindern, dass durch die Polarisationsabhängigkeit der Reflexion an Spiegeln und Gittern die Orthogonalität der beiden Pulse verloren geht. Die Subpulse dieses Independent-Array-Setup müssen zeitlich gegeneinander verzögert werden, um eine gegenseitige Beeinflussung zu verhindern.

2.3.3 Vollständige Polarisationsformung

Die Kontrolle über beide Polarisationsparameter ist mit einem herkömmlichen Modulator, bei dem die optischen Achsen beider Arrays orthogonal zueinander stehen, nicht möglich. Dafür werden Arrays benötigt, deren Achsen in einem 45° -Winkel zueinander stehen, also z.B. ein Array mit schneller Achse unter $+45^\circ$ gefolgt von einem Array mit schneller Achse unter 90° . Der Jonesvektor hat dann die Form:

$$JV^{45^\circ/90^\circ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix} \cdot JV' = e^{\frac{i\varphi_a}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_a}{2} \\ ie^{i\varphi} \sin \frac{\varphi_a}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Das 90° -Array erzeugt eine zusätzliche Phasenverschiebung zwischen der x- und der y-Komponente des Pulses, die eine Drehung der Rotationsellipse ermöglicht. Allerdings können bei diesem Aufbau Polarisation und Gesamtphase nicht unabhängig voneinander variiert werden. Hierzu ist ein weiteres Array nötig.

2.3.4 Pulsformung in Phase, Amplitude und Polarisation mit Flüssigkristallmodulatoren

Soll ein Puls in mehr als 2 Parametern geformt werden, reicht, wie oben gezeigt, ein einzelner Durchgang durch den Modulator mit zwei Arrays nicht aus, sondern es werden mehr Arrays benötigt. Der ideale Modulator zur Variation aller Parameter bestünde aus 4 Arrays und einem Polarisator. Eine mögliche Konfiguration wäre die Kombination aus den oben beschriebenen Modulatoren zur Phasen- und Amplitudenformung mit dem zur vollen Polarisationsformung, also die Abfolge aus einem Array unter $+45^\circ$ und einem unter -45° gefolgt von einem Polarisator unter 0° , einem Array unter $+45^\circ$ und einem Array unter $+90^\circ$ [30]. Aber auch andere Konfigurationen wären möglich [31]. Nur sind solche Modulatoren bisher nicht verfügbar. Stattdessen können andere Aufbauten verwendet werden, bei denen ein Puls entweder durch mehrere herkömmliche Modulatoren oder mehrmals an verschiedenen Stellen durch denselben Modulator geschickt wird.

Im Folgenden sollen die in der Arbeit verwendeten Aufbauten und Konzepte kurz beschrieben werden.

Gemeinsame Formung von Phase, Amplitude und Elliptizität mit zwei Flüssigkristallmodulatoren

Die Kontrolle von Phase, Amplitude und Elliptizität ist bei der Verwendung herkömmlicher Modulatoren mit zwei Modulatordurchgängen möglich. Als erstes durchlaufen die Laserpulse einen Modulator mit nachgestelltem Polarisator, so dass sie in Phase und Amplitude wie folgt geformt werden:

$$JV'' = e^{\frac{i(\varphi_a + \varphi_b)}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Danach durchlaufen sie einen weiteren Modulator, der die Elliptizität der Pulse formt.

$$JV_{\text{seriell}}^{2Shaper} = e^{\frac{i(\varphi_a + \varphi_b + \varphi_c + \varphi_d)}{2}} \cos \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi_c - \varphi_d}{2} \\ i \sin \frac{\varphi_c - \varphi_d}{2} \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

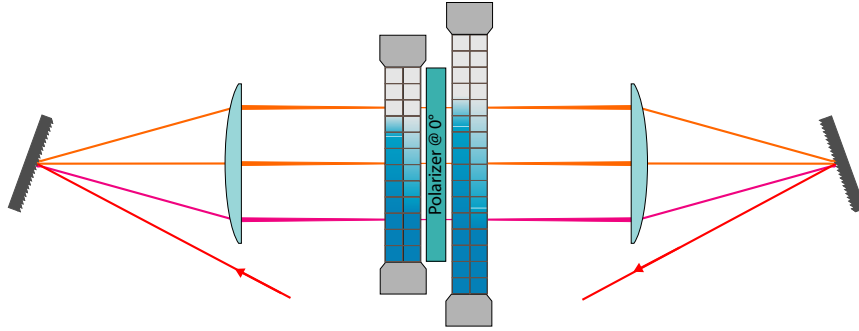


Abbildung 2.6: Serieller Aufbau mit zwei Modulatoren. Durch einen weiteren Modulator hinter dem Aufbau zur Phasen- und Amplitudenformung (Abbildung 2.5) wird die zusätzliche Formung der Elliptizität möglich.

Bei diesem Aufbau sind Phase φ , Amplitude I und Hauptachsenverhältnis r gegeben durch

$$\varphi = \frac{\varphi_a + \varphi_b + \varphi_c + \varphi_d}{2} \quad (2.64)$$

$$I = \cos \frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \quad (2.65)$$

$$r = \begin{cases} \tan \left(\frac{\varphi_c - \varphi_d}{2} \right) & \text{für } \alpha = 0^\circ \\ \cot \left(\frac{\varphi_c - \varphi_d}{2} \right) & \text{für } \alpha = 90^\circ \end{cases} \quad (2.66)$$

Da die verschiedenen Pulsformungsschritte nacheinander stattfinden, wird ein solcher Aufbau auch serieller Aufbau genannt. Genau wie beim Aufbau zur Kontrolle von Phase und Elliptizität sind nur Orientierungen der Hauptachsen von 0° und 90° möglich. Zur Kompensation der Polarisationsabhängigkeit der Gitterreflektivität sind bei diesem Aufbau keine Brewster-Fenster nötig, sondern sie kann direkt mit den Modulatoren kompensiert werden [31, 32].

Vollständige Kontrolle von Phase, Amplitude und Polarisation

Zur vollständigen Kontrolle aller Pulsparameter wurden in der Arbeitsgruppe zwei weitere Modulator-Aufbauten entwickelt, die jedoch nicht bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Beim seriellen 3-Modulator-Setup wird der ideale 4-Array-Modulator mit drei herkömmlichen Modulatoren nachgebaut [8]. Hierzu wird der oben beschriebene 2-Modulator-Aufbau um einen dritten Modulator erweitert. Die Polarisation der zu formenden Pulse muss hierzu mittels $\frac{\lambda}{2}$ -Platten vor und hinter dem dritten Modulator um $+45^\circ$ bzw. -45° gedreht werden, so dass die schnellen Achsen seiner Arrays im Winkel von 0° und 90° zur Polarisation der ungeformten Laserpulse, also parallel zur deren x - und y -Komponenten, liegen. Rein physikalisch sind bei diesem Aufbau nur vier der sechs Arrays nötig. Er ist jedoch bei der Verwendung herkömmlicher Modulatoren nicht mit weniger Arrays umsetzbar, da zur vollständigen Kontrolle der Polarisation zwei Arrays benötigt werden, deren schnelle Achsen nicht orthogonal aufeinander stehen und zwischen denen sich kein Polarisator befindet.

Im parallelen Setup wird die Polarisationspulsformung interferometrisch erreicht. Hierzu wird der in x -Richtung polarisierte Puls in einem Mach-Zehnder-Interferometer aufgespalten. Beide Teilstrahlen werden unabhängig voneinander mit einem Flüssigkristallmodulator geformt. Anschließend wird die Polarisation eines der Teilstrahlen mittels einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte um 90° gedreht, so dass die x - zur y -polarisierten Komponente wird und umgekehrt. Anschließend werden beide Strahlen an einem polarisierenden Strahlteiler wieder überlagert. Ein Problem dieser Art der Pulsformung liegt in der interferometrischen Stabilität dieses Aufbaus, die keine Messungen über längere Zeiträume, wie sie z.B. bei Experimenten für kohärente Kontrolle nötig sind, erlaubt [31, 32]. Eine Verbesserung der Stabilität konnte durch den Einsatz von Wollaston-Prismen an Stelle der Strahlteiler erreicht werden [33, 34, 35].

Vollständige Kontrolle von Phase, Amplitude und Polarisation mit zwei Flüssigkristallmodulatoren und einer doppelbrechenden photonischen Kristall-Faser

Ein weiterer Aufbau zur vollständigen Kontrolle aller Pulsparameter wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit Fabian Weise entwickelt [11, 36, 14]. Dabei wird der Puls nach der Formung im oben beschriebenen 2-Modulator-Aufbau (2.3.4) in eine stark doppelbrechende photonische Kristall-Faser eingekoppelt. Die Doppelbrechung der Faser ist so groß, dass ein Puls, der parallel zur langsamen optischen Achse polarisiert ist, bei der Transmission durch die Faser um über 1 ps gegenüber einem parallel zur schnellen Achse polarisierten Puls verzögert wird. Um einen polarisationsgeformten Puls herzustellen, wird nun mit dem Modulator ein Doppelpuls aus zwei orthogonal linear polarisierten Subpulsen erzeugt. Die Polarisationsrichtung wird so ausgerichtet, dass ein Puls entlang der schnellen und einer entlang der langsamen Achse durch die Faser läuft. Werden die Pulsparameter entsprechend gewählt, überlagern sich beide Pulse am Faserausgang und erzeugen interferometrisch den gewünschten Puls. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Methode findet sich in Abschnitt 4.2.

2.4 Optische Fasern

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich, aufbauend auf den Resultaten meiner Diplomarbeit [11, 36, 14, 12, 13], mit der Transmission von polarisationsgeformten Pulsen durch optische Fasern. Die Schwierigkeit liegt dabei in Effekten wie Dispersion und Doppelbrechung, die in optischen Fasern auftreten und sich auf die Form von fs-Laserpulsen auswirken. An dieser Stelle soll daher eine Übersicht über die verwendeten optischen Fasern und die in ihnen auftretenden Effekte gegeben werden.

2.5 Arten von Fasern und ihre Funktionsweise

Optische Fasern werden zu verschiedensten Zwecken in der Telekommunikation, sowie der Mess- und Lasertechnik verwendet. Je nach Anwendung werden sie in Aufbau und Form passend konstruiert. Der verbreitetste Faser-Typ sind Step-Index-Fasern, die auf dem Prinzip der Totalreflexion basieren. Totalreflexion tritt auf, wenn ein Lichtstrahl durch ein Medium mit Brechzahl n_1 unter einem Winkel, der größer als der kritische Winkel θ_c ist, auf ein Medium mit einer niedrigeren Brechzahl n_2 fällt. Der kritische Winkel ist dabei gegeben durch

$$\arcsin(\theta_c) = \frac{n_2}{n_1}. \quad (2.67)$$

Step-Index-Fasern bestehen aus einem zylindrischen Kern (*core*), der von einem Mantel (*cladding*) umgeben ist. Kern und Mantel bestehen aus Fused-Silica-Glas, das jedoch durch unterschiedlich starke Dotierung mit Elementen wie Titan, Germanium oder Bor verschiedene Brechzahlen hat, damit die Bedingung für eine Totalreflexion erfüllt ist. Da die Brechzahl des Kerns dazu größer sein muss als die des Mantels, ist es nicht möglich luftgefüllte Step-Index-Fasern zu bauen.

Die in dieser Arbeit verwendete Faser war eine photonische Kristall-Faser (*photonic-crystal-fibers*). Diese Art Faser wurde erstmals 1996 experimentell realisiert [37]. Ihr Mantel besteht aus mikroskopisch kleinen, luftgefüllten Röhren, die parallel zum Kern über die gesamte Länge der Faser verlaufen. Zur Herstellung werden Glasrohre und Glasstäbe so in einem Bündel angeordnet, dass sie bestimmte regelmäßige Strukturen bilden. Diese Strukturen sind für gewöhnlich hexagonal, da dies die dichteste Packung der Röhren ermöglicht. Das Bündel wird anschließend zu einer Faser ausgezogen. Die so entstandene Struktur aus Glas und Luft bildet einen photonischen Kristall. Durch die Geometrie der Faser, also Anordnung, Form und Größe der Röhren, ist es möglich Größen wie Doppelbrechung, Dispersion und Absorption in der Faser zu steuern. Der Kern einer Photonic-Crystal-Faser kann entweder aus Glas (*solid-core-fiber*) oder aus Luft (*hollow-core-fiber*) bestehen. Da das Licht sich in Hollow-Core-Fasern (HC-Fasern) hauptsächlich in Luft ausbreitet, sind dort chromatische Dispersion und intensitätsabhängige nichtlineare Effekte deutlich schwächer als in herkömmlichen Fasern mit Glaskern[38].

Die Lichtleitung in photonischen Kristall-Fasern basiert auf den Photonenbandlücken in photonischen Kristallen. Photonische Kristalle sind dielektrische Strukturen, in denen sich der Brechungsindex periodisch ändert. Ähnlich, wie durch das periodische Potential eines Halbleiterkristalls Elektronenbandlücken entstehen, erzeugt die periodische Änderung des Brechungsindex Photonenbandlücken (*photonic band gaps*). In diesen kann sich Licht

bestimmter Wellenlängen nicht ausbreiten. Eine genauere theoretische Beschreibung der Lichtleitung in photonischen Kristallen kann der Literatur entnommen werden [39, 40].

2.5.1 Single-Mode-Fasern

Im Allgemeinen unterstützt eine Faser eine endliche Anzahl transversaler Schwingungsmoden, entlang derer sich elektromagnetische Wellen ausbreiten können. Die Zahl der Moden hängt vom Radius des Kerns a , der Brechungsindexdifferenz zwischen Kern und Mantel sowie der Wellenlänge λ des transportierten Lichts ab. Der Zusammenhang dieser Größen wird durch den V -Parameter gegeben:

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{cladding}}^2}. \quad (2.68)$$

Für eine Single-Mode-Faser ist $V < 2,405$. Eine solche Faser transportiert lediglich die Fundamentalmode. Die Fundamentalmode ist linear in x - oder y -Richtung polarisiert, so dass es nicht nur eine, sondern zwei orthogonal polarisierte Fundamentalmoden gibt. Die Fundamentalmode besitzt eine gaußförmige Intensitätsverteilung, weshalb, wie in Abbildung 2.7 zu sehen, das Strahlprofil eines Laserstrahls bei der Transmission durch eine Single-Mode-Faser verbessert wird.

Zu kurze Single-Mode-Hollow-Core-Fasern können ihre Single-Mode-Eigenschaft verlieren,

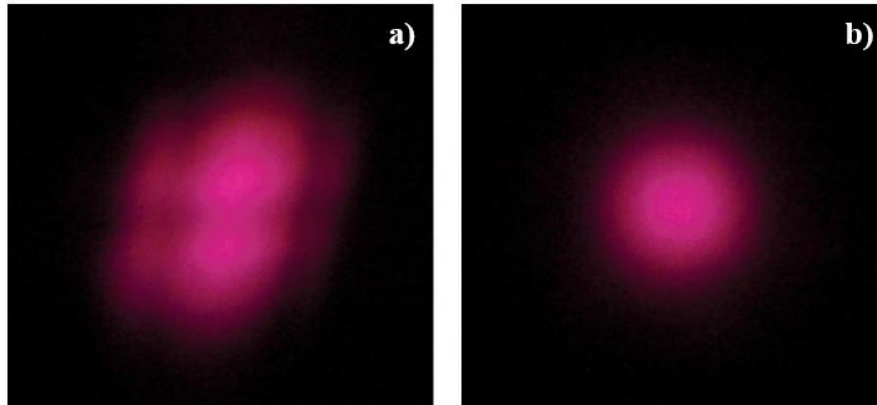


Abbildung 2.7: Fotos des Pulsprofils a) vor und b) nach Transmission durch die in der Arbeit verwendete HC-Faser. Die Struktur des Strahlprofils ist nach der Transmission verschwunden.

so dass bei schlechter Einkopplung des Strahls in die Faser auch Moden höherer Ordnung transportiert werden. Dies geschieht ab einer Faserlänge von etwa einem Meter [41].

2.6 Änderung der Pulsform durch Fasern

Aufgrund von Material und Form von Fasern kommt es in ihnen zu Effekten, die Auswirkung auf die zeitliche und spektrale Form eines Laserpulses haben. Man kann dabei im wesentlichen drei Arten von Effekten unterscheiden: Dispersion, Doppelbrechung und nichtlineare Effekte.

2.6.1 Dispersion

In Solid-Core-Fasern hat die chromatische Dispersion für gewöhnlich den größten Einfluss auf die Pulsform. Sie entsteht durch die Abhängigkeit der Brechzahl $n(\omega)$ des Fasermaterials von der Wellenlänge, die zu unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der einzelnen Wellenlängen und damit zu einer wellenlängenabhängigen Phasenverschiebung $\beta(\omega)$, also einem Frequenzraum-Chirp, führt. Auch $\beta(\omega)$ kann in eine Taylorreihe entwickelt werden.

$$\beta(\omega) = n(\omega) \frac{\omega}{c} = \beta_0 + \beta_1 (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \beta_2 (\omega - \omega_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \beta_n (\omega - \omega_0)^n \quad (2.69)$$

$$\beta_n = \frac{d^n}{d\omega^n} \beta(\omega) \Big|_{\omega=\omega_0} \quad (2.70)$$

Die Auswirkungen der einzelnen Taylorterme auf den Puls entsprechen den in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen. Im Zusammenhang mit der Dispersion in Fasern wird üblicherweise nicht von Chirps gesprochen, stattdessen werden andere Begriffe benutzt.

Die Gruppengeschwindigkeit v_g gibt an, mit welcher Geschwindigkeit sich die Einhüllende des Pulses durch die Faser bewegt. Sie ist gegeben durch

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g}. \quad (2.71)$$

Der lineare Chirp wird auch *group-velocity-dispersion* (GVD) genannt, dementsprechend heißt β_2 GVD-Parameter. In gewöhnlichen Fasern liegt „normale Dispersion“ vor. Hier wächst die Brechzahl mit ansteigender Frequenz, d.h. niedrige Frequenzen breiten sich schneller in der Faser aus als hohe. Dies entspricht einem up-Chirp. Spezielle Fasern, die *dispersion compensating fibers*, verhalten sich bei bestimmten Frequenzen genau anders herum. Dies wird als „anomale Dispersion“ bezeichnet und entspricht einem down-Chirp. Der Effekt des quadratischen Chirps β_3 wird *third-order-dispersion* (TOD) genannt und analog wird beim kubischen Chirp β_4 von *fourth-order-dispersion* gesprochen. Höhere Ordnungen des Chirps können für gewöhnlich vernachlässigt werden.

Die chromatische Dispersion einer Faser setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, der Materialdispersion des Faserkerns und der vom Fasermantel verursachten Wellenleiterdispersion. Letztere ist vor allem bei Hollow-Core-Fasern relevant, deren luftgefüllter Kern eine zu vernachlässigende Materialdispersion verursacht.

Hollow-Core-Fasern haben eine Null-Dispersions-Wellenlänge, bei der der lineare Chirp verschwindet (Abbildung 3.1). Bei kleineren Wellenlängen ist die Dispersion normal, für Wellenlängen, die größer als die Null-Dispersions-Wellenlänge sind, wird sie anomal [41]. In Multi-Mode-Fasern tritt neben der chromatischen Dispersion auch noch die sogenannte Mode-Dispersion auf. Sie entsteht dadurch, dass die einzelnen Moden unterschiedlich große Wellenvektorkomponenten k_x und k_y senkrecht zur Ausbreitungsrichtung durch die Faser haben. Da der Gesamtbetrag des Wellenvektors gemäß der Gleichung

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{n(\omega)\omega}{c} \quad (2.72)$$

nur von der Wellenlänge abhängt, führt das für höhere Moden zu einer verringerten Ausbreitungsgeschwindigkeit in z Richtung.

2.6.2 Doppelbrechung

Trotz ihres Namens transportieren Single-Mode-Fasern nicht nur eine Lasermode, sondern zwei entartete, orthogonal polarisierte Lasermoden. In einer idealen Faser würden beide Moden gleich gechirpt werden, so dass der Polarisationszustand des Pulses beim Durchgang durch die Faser erhalten bliebe. In realen Fasern ist das nicht der Fall. Gründe hierfür liegen zum einen in Fehlern im Kern, die zu zufälligen Abweichungen von seiner runden Geometrie führen, und zum anderen in bei der Herstellung entstandenen Spannungen im Material, die Dichtefluktuationen in der Faser verursachen. Dies führt dazu, dass die Phasenverschiebungen für beide Polarisationsrichtungen unterschiedlich sind, wodurch die Faser doppelbrechend (*birefringent*) wird.

Die Faser verhält sich ähnlich wie eine Anordnung von verschiedenen λ -Platten, die unter zufälligen Achsenwinkeln hintereinander stehen. Für kurze Faserstücke kann die Doppelbrechung als konstant angenommen werden. Wie eine λ -Platte besitzt das Faserstück dann eine schnelle Achse mit der Phasenverschiebung β_s , und senkrecht darauf stehend eine langsame Achse mit der Phasenverschiebung β_l .

Für lange Fasern ist die Pulsausbreitung durch die zufällige Variation der Doppelbrechung, die sich wie bei einem Random-Walk-Problem verhält, extrem kompliziert. Doch auch hier lassen sich zwei orthogonale Polarisationszustände finden, die durch die Faser nicht geändert werden und zwischen denen eine Phasenverzögerung auftritt. Diese Polarisationszustände sind mathematisch gesehen die Eigenzustände der Jones-Matrix der Faser und werden als *principle states of polarisation* bezeichnet [42].

Hollow-Core-Fasern sind auf Grund ihres hexagonalen Kerns stark doppelbrechend. Dabei unterscheidet sich nicht nur die Gruppenverzögerung zwischen langsamer und schneller Achse. Die Achsen haben auch verschiedene Null-Dispersions-Wellenlängen [41]. Dies führt dazu, dass für Wellenlängen, die zwischen den beiden Null-Dispersions-Wellenlängen liegen, normale Dispersion entlang der einen Achse und anomale Dispersion entlang der anderen Achse beobachtet wird.

Optische Achsen der Faser

Zusätzlich zu den beiden *principle states of polarisation* existieren auch zwei orthogonale lineare Polarisationszustände, deren Elliptizität bei der Transmission durch die Faser nicht geändert wird. Ihre Orientierung wird jedoch um einen Winkel α gedreht. Zudem werden auch die beiden linearen Polarisationszustände um eine Phase φ gegeneinander verzögert. Jedoch sind die Polarisationszustände nach Transmission durch die Faser linear und zueinander orthogonal polarisiert. Ihre Existenz folgt direkt aus der Annahme, dass in Fasern keine polarisationsabhängigen Intensitätsverluste auftreten, womit ihre Jones-Matrizen unitär sind.

Die Jones-Matrix einer Faser kann gemäß Gleichung 2.16 in der Form

$$\begin{aligned} J_{fiber} &= J_{rot}(\alpha) J_{ret}(\varphi) J_{rot}(\beta) \\ &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.73)$$

geschrieben werden.

Es ist nun einfach zu sehen, dass das gesuchte orthogonale Paar linearer Polarisationszu-

stände die Orientierung β und $\beta + 90^\circ$ haben muss, also durch die beiden Jones-Vektoren

$$\vec{E}_1 = ROT(\beta) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta \\ \sin \beta \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

$$\vec{E}_2 = ROT(\beta) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \beta \\ \cos \beta \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

gegeben ist, da diese beiden Jones-Vektoren jeweils entlang einer der optischen Achsen von $J_{RET}(\varphi)$ polarisiert sind. Sie erfahren daher durch diese Matrix eine Phasenverschiebung, aber keine Änderung ihrer Elliptizität. Die Jones-Vektoren nach dem Durchgang durch die Faser sind gegeben durch

$$\vec{E}'_1 = J_{fiber} \cdot \vec{E}_1 = e^{i\frac{\varphi}{2}} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

$$\vec{E}'_2 = J_{fiber} \cdot \vec{E}_2 = e^{i\frac{\varphi}{2}} \cdot \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

Da sowohl die \vec{E}_i als auch die \vec{E}'_i orthogonal zueinander stehen, ergibt sich nun eine sehr einfache Möglichkeit die Wirkung der Faser auf einen beliebigen Polarisationszustand zu beschreiben, indem die \vec{E}_i als Basis benutzt werden. Für einen Polarisationszustand

$$\vec{E} = A \cdot \vec{E}_1 + B \cdot \vec{E}_2 \quad (2.78)$$

mit beliebigen komplexen Konstanten A und B ist der Polarisationszustand nach Transmission durch eine Faser nun durch

$$\vec{E}' = J_{fiber} \cdot \vec{E} = A \cdot J_{fiber} \cdot \vec{E}_1 + B \cdot J_{fiber} \cdot \vec{E}_2 = A \cdot \vec{E}'_1 + B \cdot \vec{E}'_2 \quad (2.79)$$

gegeben.

Diese beiden Polarisationszustände verhalten sich also bis auf eine zusätzliche Rotation ähnlich wie die optischen Achsen einer λ -Platte. Sie werden daher im Folgenden als optische Achsen der Faser bezeichnet.

Doppelbrechung durch äußere Einflüsse

Auch äußere Kräfte können die Geometrie des Kerns beeinflussen (Abbildung 2.8) und damit die Doppelbrechung der Faser ändern. Während ein von außen auf die Faser ausgeübter Druck (*lateral stress*) und das Krümmen (*bend*) nur die lineare Doppelbrechung ändern, führt eine Torsion der Faser (*twist*) zusätzlich zu zirkularer Doppelbrechung, also einer Phasenverschiebung zwischen den rechts- und linkszirkular polarisierten Anteilen des Lichts. Dies entspricht einer Drehung des Ellipsenwinkels ohne eine Änderung der Elliptizität.

Jones-Matrix einer Faser mit linearer und zirkularer Doppelbrechung und konstant rotierenden Achsen

Bei Fasern, deren Doppelbrechung nur durch zufällige Störung entsteht, ist es kaum möglich die Auswirkung einer Torsion zu simulieren. Für den Spezialfall einer Faser der Länge L

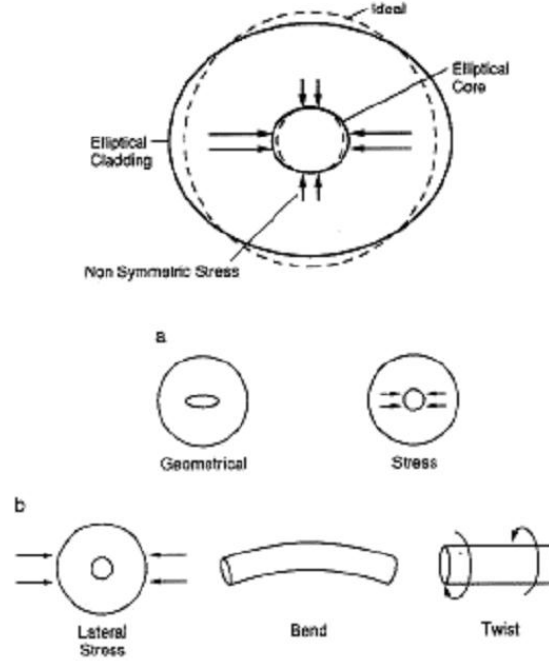


Abbildung 2.8: interne a) und externe b) Störungen der Fasergeometrie (Abbildung aus [43]).

mit konstanten, sich kontinuierlich drehenden optischen Achsen ist es jedoch möglich eine Jones-Matrix anzugeben [44]. Hierzu wird die Faser in j infinitesimale Teile der Länge Δz_j an der Position z_j unterteilt. Jedes dieser Stücke hat die lineare Doppelbrechung $\Delta\beta_{LB}(z_j)$ und die zirkulare Doppelbrechung $\Delta\beta_{CB}(z_j)$. Zudem steht die schnelle Achse unter einem Winkel von $\theta(z_j)$. Die Jones-Matrix eines solchen Faserstücks ist damit also gegeben durch

$$J_{bj}(z_j) = ROT(\theta(z_j)) \cdot J_{ROT}(\Delta\beta_{CB}(z_j) \Delta z_j) \cdot J_{RET}(\Delta\beta_{LB}(z_j) \Delta z_j) \cdot J_{ROT}(-\theta(z_j)). \quad (2.80)$$

Dabei kann gezeigt werden, dass für infinitesimale Größen in der ersten Ordnung die Reihenfolge von linearer und zirkularer Doppelbrechung keinen Unterschied macht. Die Jones-Matrix der gesamten Faser ergibt sich nun als

$$J_{fb} = \prod_{j=0}^n J_{bj}(z_j). \quad (2.81)$$

Mit

$$J_{ROT}(-\theta(z_j)) \cdot J_{ROT}(\theta(z_{j-1})) = J_{ROT}(-\Delta\theta_j) \quad (2.82)$$

lässt sich die Gleichung umformen zu

$$J_{fb} = J_{ROT}(\theta(L)) \prod_{j=0}^n \{ J_{ROT}(\Delta\beta_{CB}(z_j) \Delta z_j) \cdot J_{RET}(\Delta\beta_{LB}(z_j) \Delta z_j) J_{ROT}(-\Delta\theta_j) \}. \quad (2.83)$$

Durch einige rechnerische Umformungen (nachzulesen in [44]) lässt sich das Produkt in einer einzigen Matrix zusammenfassen:

$$J_{fb} = J_{ROT}(\theta(L)) \cdot \begin{pmatrix} \cos \Gamma + i \frac{\Delta L \sin \Gamma}{2\Gamma} & \left(\frac{\Delta C}{2} + \Delta \Theta \right) \frac{\sin \Gamma}{\Gamma} \\ - \left(\frac{\Delta C}{2} + \Delta \Theta \right) \frac{\sin \Gamma}{\Gamma} & \cos \Gamma - i \frac{\Delta L \sin \Gamma}{2\Gamma} \end{pmatrix}. \quad (2.84)$$

2 Theoretische Grundlagen

Die Parameter dieser Matrix sind die lineare Verzögerung

$$\Delta_L = \int_0^L \Delta\beta_{LB}(z) dz, \quad (2.85)$$

die zirkulare Verzögerung

$$\Delta_C = \int_0^L \Delta\beta_{CB}(z) dz \quad (2.86)$$

und der totale Rotationswinkel

$$\Delta_\Theta = \int_0^L \frac{d\theta(z)}{dz} dz = \theta(L) - \theta(0) \quad (2.87)$$

sowie

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_L^2 + (\Delta_C + 2\Delta_\Theta)^2}. \quad (2.88)$$

Polarisation Mode Dispersion

Die Doppelbrechung führt nicht nur zu einer Änderung des Polarisationszustands, sondern auch durch das DGD zwischen den Polarisationsrichtungen zu einer zeitlichen Verbreiterung des Pulses bzw. zur Aufteilung des Pulses in zwei orthogonal polarisierte Subpulse. Dieser Effekt heißt *polarisation mode dispersion* (PMD). Für eine Faser der Länge L mit konstanter Doppelbrechung ist der Zeitabstand zwischen den Polarisationsrichtungen gegeben durch:

$$\Delta T = \left| \frac{L}{v_{gs}} - \frac{L}{v_{gl}} \right| = L |\beta_{1s} - \beta_{1l}|. \quad (2.89)$$

Wegen der zufälligen Fluktuationen der Doppelbrechung in Fasern wird zum Abschätzen der PMD aber nicht ΔT sondern die Varianz von ΔT verwendet.

$$\sigma_T^2 = \langle (\Delta T)^2 \rangle = 2 (\Delta' l_c)^2 \left(e^{-\frac{L}{l_c}} + \frac{L}{l_c} - 1 \right) \quad (2.90)$$

In dieser Gleichung bezeichnet Δ' die intrinsische modale Dispersion und l_c die Korrelationslänge zwischen den beiden Polarisationskomponenten.

2.6.3 Nichtlineare Effekte

Bei der Wechselwirkung eines dielektrischen Mediums mit Licht können bei hohen Intensitäten nichtlineare Effekte wie z.B. Selbst-Phasen-Modulation nicht mehr vernachlässigt werden. Anders als Dispersion und Doppelbrechung beeinflussen nichtlineare Effekte nicht nur die zeitliche, sondern auch die spektrale Form des Pulses. Die Ausbreitung des Pulses durch die Faser kann in diesem Fall mit der nichtlinearen Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial E_0}{\partial z} = \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{i\beta_2}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\beta_3}{6} \frac{\partial^3}{\partial t^3} + i\gamma |E_0|^2 \right] E_0 \quad (2.91)$$

beschrieben werden. Dabei ist $E_0(z,t)$ die langsam variierende Einhüllende des elektrischen Feldes, β_2 der GVD- und β_3 der TOD-Parameter. Der nichtlineare Parameter γ ist über die Gleichung

$$\gamma = \frac{n_2 \omega_0}{c_0 A_{eff}} \quad (2.92)$$

mit dem nichtlinearen Brechungsindex n_2 verbunden, wobei A_{eff} die effektive Fläche der Lasermode ist.

In Hollow-Core-Fasern, in denen der Puls nicht durch Glas sondern durch Luft geleitet wird, treten nichtlineare Effekte erst bei weit höheren Intensitäten auf als in herkömmlichen Solid-Core-Fasern.

Die Auswirkung und Kompensation von nichtlinearen Effekten bei der Transmission von ultrakurzen Pulsen durch eine Step-Index-Faser wurden von meiner Kollegin Monika Pawłowska im Rahmen ihrer Dissertation untersucht. Hierzu wurde mit der Split-Step-Fourier-Methode der inverse Rückdurchlauf der gewünschten Pulsform durch die Faser berechnet, um die zu seiner Erzeugung mit dem SLM zu generierende Pulsform zu bestimmen [45, 46, 47].

Die Übertragung der Methode auf die Hollow-Core-Faser war nicht möglich, da die Intensitäten, bei denen nichtlineare Effekte in der Hollow-Core-Faser auftreten, über der Zerstörschwelle der Schutzgläser an den Faserenden liegen.

2.7 Fluoreszenz

Als Fluoreszenz wird die spontane Emission von Licht beim Übergang eines elektronisch angeregten Systems in einen niedrigeren Zustand bezeichnet. Systeme, bei denen Fluoreszenz auftritt, werden auch als Fluorophore bezeichnet. Die spektrale Verteilung dieses Lichtes (das Fluoreszenzspektrum) ist gegenüber dem Absorptionsspektrum in der Regel rotverschoben, enthält also Photonen geringerer Energie. Bei einem Überlapp von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum kann es in hoch konzentrierten Lösungen zu einer Reabsorption der hoch energetischen Fluoreszenzphotonen kommen, was zu einer weiteren Rotverschiebung des Spektrums führt.

Da die Beeinflussung von Fluoreszenzprozessen mit geformten Pulsen nur bei mehrphotonischer Anregung des Fluorophors möglich ist, wird im Folgenden vor allem Gewicht auf diese Art der Anregung gelegt.

2.7.1 Mehrphotonische Fluoreszenz

Reicht die Energie eines einzelnen Photons nicht aus, um den Fluorophor anzuregen, kann die Anregung auch über die Interaktion mit mehreren Photonen stattfinden, die gemeinsam die benötigte Energie besitzen und den Fluorophor über virtuelle Zwischenzustände in den angeregten Zustand transferieren. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs mit n Photonen ist proportional zu

$$S^n \propto \int_{-\infty}^{\infty} g^n(\omega) |E^n(\omega)|^2 d\omega, \quad (2.93)$$

wobei $g^n(\omega)$ der Absorptionsquerschnitt ist und $E^n(\omega)$ das effektive E -Feld für den entsprechenden n -Photonenübergang. $E^n(\omega)$ entsteht dabei durch Integration über alle Kombinationen von n -Photonen des Anregungsspektrums, deren Frequenzen in der Summe ω ergeben, wobei es in Abhängigkeit von der Phase der einzelnen Photonen sowohl zu konstruktiver als auch zu destruktiver Interferenz für verschiedene ω kommen kann.

2.7.2 Zweiphotonische Prozesse

Die Möglichkeit einer zweiphotonischen Anregung wurde bereits 1931 von M. Göppert-Mayer formuliert [48]. Das effektive Feld ist dabei gegeben durch [15]:

$$E^2(2\omega_0) \propto \int_{-\infty}^{\infty} |E(\omega_0 + \Omega)| |E(\omega_0 - \Omega)| e^{i(\varphi(\omega_0 + \Omega) + \varphi(\omega_0 - \Omega))} d\Omega, \quad (2.94)$$

wobei $E(\omega)$ und $\varphi(\omega)$ Einhüllende und Phase des E -Felds des anregenden Lichts sind. Das Integral wird maximal, wenn der Phasenterm verschwindet. Die triviale Lösung dafür.

$$\varphi(\omega_0 + \Omega) = \varphi(\omega_0 - \Omega) = 0. \quad (2.95)$$

entspricht dem kurzen Puls und maximiert das effektive Feld in seinem gesamten Spektralbereich. Die allgemeine Lösung ist eine Phasenfunktion, die asymmetrisch um ω_0 ist.

$$\varphi(\omega_0 + \Omega) = -\varphi(\omega_0 - \Omega) \quad (2.96)$$

In diesem Fall ist $E^2(2\omega)$ für $\omega = \omega_0$ genauso groß wie für den kurzen Puls. Bei allen anderen Frequenzen ist $E^2(2\omega)$ jedoch kleiner und kann sogar völlig zu null gehen. Einige Beispiele für solche Spektren sind in Abbildung 2.9 zu sehen. Bei Prozessen mit sehr schmalbandigen Absorptionsspektren, wie der Anregung von Atomen oder der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem dicken Kristall, können auf diese Weise sowohl Pulse hergestellt werden, die den Prozess genauso effektiv anregen wie ein kurzer Puls, als auch sogenannte *Dark Pulses*, die zu überhaupt keiner Anregung führen [49, 50]. Bei breitbandigen Absorptionsspektren, wie Fluoreszenzfarbstoffe sie für gewöhnlich haben, ist eine solch große Selektivität in der Regel nicht möglich.

2.7.3 Dreiphotonische Prozesse

Bei dreiphotonischen Prozessen hat das effektive Feld die Form

$$E^{(3)}(\Delta) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |E(\Omega_1)| |E(\Omega_2)| |E(\Delta - \Omega_1 - \Omega_2)| e^{i[\varphi(\Omega_1) + \varphi(\Omega_2) + \varphi(\Delta - \Omega_1 - \Omega_2)]} d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (2.97)$$

wobei jedes Photon spektral um Ω_1 , Ω_2 oder $(-\Omega_1 - \Omega_2)$ verschoben und Δ die Verschiebung gegenüber dem 3-fachen der Trägerfrequenz des Pulses ist ($\omega - 3\omega_0$) [15]. Auch bei dreiphotonischen Prozessen führt der kurze Puls zum maximalen Signal. Über die Phase kann auch hier Einfluss auf die Form des effektiven Feldes genommen werden. Die daraus resultierenden Intensitäten sind jedoch, wie in Abbildung 2.9 zu sehen, anders als bei zweiphotonischen Prozessen bei allen Frequenzen deutlich geringer als die des kurzen Pulses.

2.7.4 Fluoreszenzmikroskopie

Eine besonders wichtige Rolle spielt die Fluoreszenz in der Mikroskopie biologischer Strukturen. Dabei wird eine Probe mit einem stark fokussierten Laserstrahl abgescannt und das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Fokusposition detektiert. Dabei kann entweder die Autofluoreszenz der Probe gemessen werden oder die Probe wird mit Markerfarbstoffen, die sich selektiv an bestimmte Moleküle binden, eingefärbt. Die mehrphotonische Anregung der Fluoreszenz bietet dabei zwei Vorteile.

- Die Anregung außerhalb des Fokus ist stark unterdrückt. Das verringert zum einen das Ausbleichen des Farbstoffs in der Umgebung des Fokus und erhöht zum anderen die Auflösung, bzw. macht den Einsatz einer Lochblende zum Filtern des Fluoreszenzsignals überflüssig.
- Die Streuung des Lichts in der Probe ist bei gleicher Anregungsenergie deutlich geringer, da der Streuquerschnitt stark von der Frequenz ω abhängt und mit ω^4 steigt, wodurch deutlich höhere Eindringtiefen in die Probe möglich sind.

Eine genauere Beschreibung der Methode kann Übersichtsartikeln wie [51] entnommen werden.

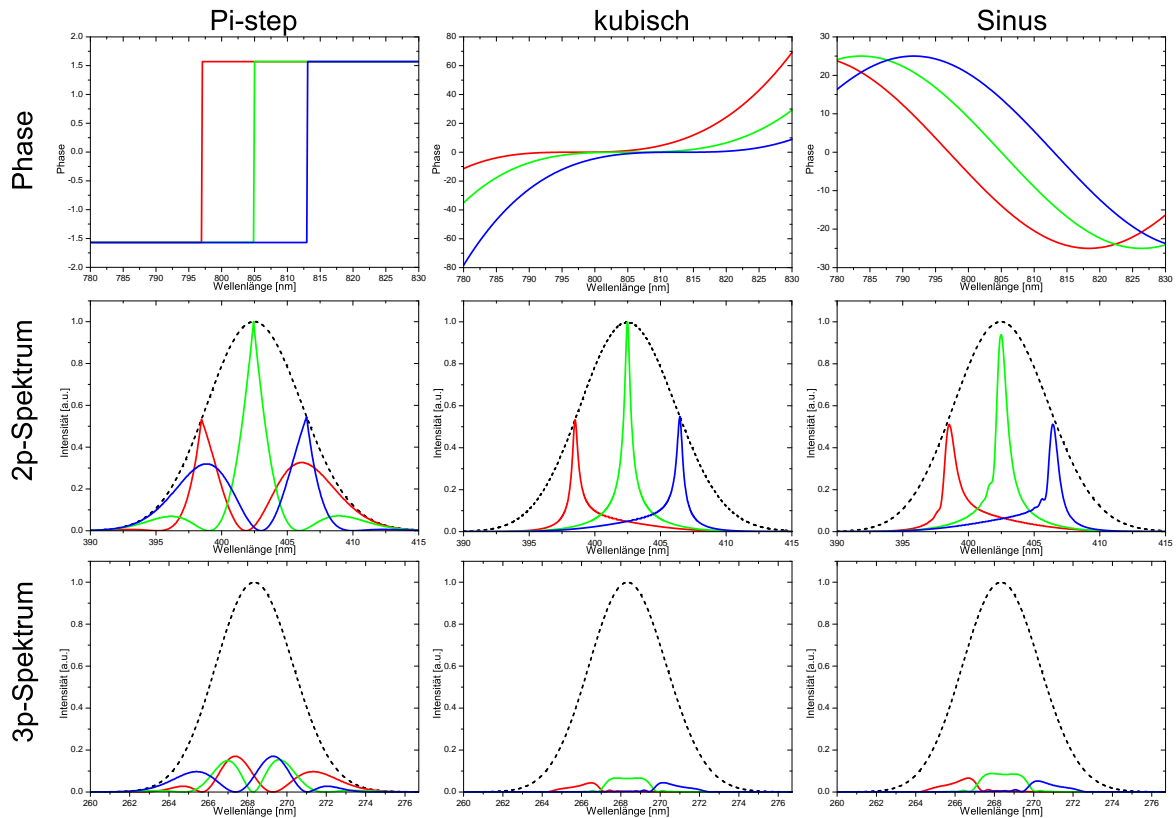


Abbildung 2.9: Beispielhafte effektive Zwei- und Dreiphotonenintensitäten. In der ersten Zeile sind die eingestellten Phasenfunktionen, in der zweiten Zeile die spektrale Intensität des effektiven Zweiphotonenfeldes und in der dritten Zeile die des Dreiphotonenfeldes dargestellt. Die erste Spalte zeigt π -Phasensprünge, die zweite kubische Phasen und die dritte Sinusphasenfunktionen. Die Funktionen sind jeweils punktsymmetrisch um 797nm (rot), 805nm (grün) und 813nm (blau). Im Hintergrund ist jeweils die spektrale Intensität des effektiven Zwei- bzw. Dreiphotonenfeldes eines kurzen Pulses zu sehen.

2.7.5 Selektive Anregung von Farbstoffen

Auch wenn es in einer Mischung breitbandig absorbierender Fluoreszenzfarbstoffe in der Regel nicht möglich ist, die Fluoreszenz eines einzelnen Farbstoffs völlig zu unterdrücken, ist es trotzdem möglich, mit geformten Pulsen durch das Verschieben des effektiven Feldes zu längeren oder kürzeren Wellenlängen Einfluss auf das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten zu nehmen, vorausgesetzt es gibt einen hinreichend großen Unterschied zwischen der Steigung der Absorptionskurven der Farbstoffe im Bereich des Anregungsspektrums. Als Maß für die dabei erreichte Selektivität kann dabei der Kontrast k bzw. seine Änderung durch die geformten Pulse dienen. Der Kontrast zwischen der Fluoreszenz zweier Farbstoffe ist definiert durch

$$k = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.98)$$

wobei I_1 und I_2 die Fluoreszenzintensitäten der beiden Farbstoffe sind.

2.7.6 Änderung des Kontrasts mit polarisationsgeformten Pulsen

In Lösung sind Fluorophor-Moleküle für gewöhnlich völlig zufällig orientiert. Werden sie nun mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, werden dadurch hauptsächlich die Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmomente fast parallel zu der Polarisation des Lichts stehen. Da die Polarisation der Fluoreszenzphotonen in den meisten Fällen wiederum parallel zum Übergangsdipolmoment des Moleküls ist, ist daher auch das Fluoreszenzlicht polarisiert, solange die Moleküle nicht vorher ihre Orientierung durch Rotation verlieren. Die übliche Messgröße für die Polarisation des Fluoreszenzlichts ist die Anisotropie

$$a = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (2.99)$$

wobei die Intensitäten I_{\parallel} und I_{\perp} die parallel und senkrecht zur Polarisation des anregenden Lichts polarisierten Komponenten des Fluoreszenzlichts sind. Im Folgenden beschreibt der Subscript \parallel immer die horizontale Orientierung im Laborsystem.

Wird eine Fluorophor-Lösung mit polarisationsgeformten Pulsen angeregt, bestehen wiederum I_{\parallel} und I_{\perp} selbst aus 2 Komponenten, eine von den Fluorophoren, die von der horizontal polarisierten Komponente des Laserpulses angeregt wurde (I_H), und eine von den Fluorophoren, die von der vertikal polarisierten Komponente angeregt wurde (I_V). Sie sind dann gegeben durch

$$I_{\parallel} = I_H + \beta I_V \quad (2.100)$$

$$I_{\perp} = I_V + \beta I_H, \quad (2.101)$$

wobei der Faktor β sich aus der Anisotropie a ergibt:

$$\beta = \frac{1 - a}{2 + a}. \quad (2.102)$$

Wie oben beschrieben, ist in einer Lösung von zwei Fluorophoren der Kontrast zwischen den Fluoreszenzintensitäten (I_1, I_2) gegeben durch

$$k(I_1, I_2) = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}. \quad (2.103)$$

Wenn die Fluoreszenz hinter einem Polarisator detektiert wird, hängt der gemessene Kontrast von der Orientierung des Polarisators und der Anisotropie der Fluorophore ab. Der Kontrast bei horizontaler (k_{\parallel}) und vertikaler (k_{\perp}) Stellung des Polarisators ist dann gegeben durch

$$k_{\parallel}(I_1, I_2) = \frac{I_{1H} + \beta_1 I_{1V} - I_{2H} - \beta_2 I_{2V}}{I_{1H} + \beta_1 I_{1V} + I_{2H} + \beta_2 I_{2V}} \quad (2.104)$$

$$k_{\perp}(I_1, I_2) = \frac{I_{1V} + \beta_1 I_{1H} - I_{2V} - \beta_2 I_{2H}}{I_{1V} + \beta_1 I_{1H} + I_{2V} + \beta_2 I_{2H}}, \quad (2.105)$$

wobei die Subscripte 1 und 2 angeben, von welchem der beiden Fluorophore das Licht emittiert wurde.

Ziel der Experimente in dieser Arbeit war eine möglichst große Differenz

$$\Delta k(I_1, I_2) = \left| k_{\parallel}(I_1, I_2) - k_{\perp}(I_1, I_2) \right| \quad (2.106)$$

zwischen beiden Kontrasten zu erzielen. Wie und ob das erreicht werden kann, hängt von den Fluorophoren und den auf sie angewandten Laserpulsen ab. Für einen einzelnen horizontal im Laborsystem polarisierten Puls, was gleichbedeutend mit $I_{1V} = I_{2V} = 0$ ist, wird aus Gleichung 2.106:

$$\Delta k = \left| \frac{2(1 - k_{\parallel}^2)(\beta_2 - \beta_1)}{(\beta_2 + \beta_1) + k_{\parallel}(\beta_2 - \beta_1)} \right| \quad (2.107)$$

In diesem Fall wird Δk groß, wenn k_{\parallel} null wird, was bedeutet, dass die Fluoreszenzintensität in horizontaler Richtung für beide Fluorophore gleich ist, und sich β_1 und β_2 stark unterscheiden, also ein Fluorophor mit hoher und niedriger Anisotropie gemischt werden. In dem Fall kann die Kontraständerung zwischen den beiden Polarisationsrichtungen sogar deutlich größer werden als die, die man durch Pulsformung erreichen könnte. Jedoch geht Δk gegen null, wenn die Fluorophore die gleiche Anisotropie haben.

Für den Fall der Anregung mit polarisationsgeformten Pulsen, kann der Einfachheit halber $I_{1H} = I_{2V} = I_a$ und $I_{1V} = I_{2H} = I_b$ gesetzt werden. Dies kann im Experiment durch die geeignete Wahl von Pulsformen und Konzentrationen realisiert werden. In dem Fall wird Gleichung 2.106 zu

$$\Delta k = \left| \frac{2(I_a^2 - I_b^2)(1 - \beta_1\beta_2)}{(I_a(1 + \beta_2) + I_b(1 + \beta_1))(I_a(1 + \beta_1) + I_b(1 + \beta_2))} \right| \quad (2.108)$$

wobei Δk jetzt auch für $\beta_1 = \beta_2$ nicht mehr verschwindet. Um Δk zu maximieren, muss in der einen Polarisationsrichtung ein Puls eingestrahlt werden, der den Kontrast zugunsten des einen Fluorophores beeinflusst und in der orthogonalen Polarisationsrichtung ein Puls, der den anderen Fluorophor besser anregt. Bei identischen Pulsen entlang beider Polarisationsrichtungen wäre $I_a = I_b$ und Δk würde verschwinden.

2.8 Theorie der optimalen Kontrolle

Mit der Theorie der optimalen Kontrolle können, wenn die beteiligten Hamilton-Operatoren bekannt sind, Laserpulsformen so berechnet werden, dass sie Moleküle gezielt manipulieren. Die berechneten Pulse können experimentell mit einem entsprechenden Pulsformer (z.B. einem Flüssigkristallmodulator) hergestellt und auf die Moleküle angewendet werden. Dieses Verfahren wird „offene Schleife“ (*open loop*) genannt.

Das Verfahren ist numerisch aufwendig und bietet nur begrenzte Möglichkeiten. Die Probleme liegen bei der theoretischen Berechnung z.B. darin, dass die Potentiale realer Moleküle oft nicht genau genug oder gar nicht bekannt sind. Bei der experimentellen Durchführung liegen die Probleme in Ungenauigkeiten des Pulsformers und in der Beeinflussung der Pulsform durch die optischen Elemente auf dem Weg zur Wechselwirkung mit den Molekülen. R. Judson und H. Rabitz [52] schlugen vor die Schleife experimentell zu schließen, indem das System selbst nach einem optimalen Puls sucht. Dies geschieht z.B., indem ein geformter Puls so mit einem Molekül wechselwirkt, dass ein Signal, das Aufschluss über die Effizienz der Wechselwirkung gibt, detektiert werden kann. Ein solches Signal wäre z.B. bei der Optimierung der Ionisation eines Moleküls das mit einem Massenspektrometer gemessene Signal der Molekülmasse. Auf Basis dieses Signals wird dem Puls eine Fitness zugeordnet, die angibt, wie gut sich der Puls für die gewünschte Manipulation des Moleküls eignet. Ein Algorithmus bewertet die Fitness und generiert darauf aufbauend einen neuen Puls, der dann wieder mit dem Molekül wechselwirkt, eine Fitness zugeordnet bekommt und zum Erstellen eines neuen Pulses verwendet wird. Auf diese Weise nähert sich der Algorithmus iterativ der optimalen Pulsform an. Da der Algorithmus während dieser Optimierung hinzulernt, wird der Fitnessverlauf einer solchen Optimierung als Lernkurve bezeichnet. Als besonders geeignete Algorithmen haben sich genetische Algorithmen (GA) bzw. evolutionäre Strategien (ES) erwiesen, wobei der Unterschied zwischen beiden in der Codierung der Gene liegt, die bei GA binär und bei ES als Gleitkommazahl erfolgt.

2.8.1 Evolutionäre Strategien

Evolutionäre Strategien sind ein an die biologische Evolution angelehntes Optimierungsverfahren. Die Eigenschaften jedes „Individuums“ werden dabei durch Zahlenwerte in seinem „Genom“ beschrieben. Aus mehreren Individuen wird eine „Generations“ gebildet, innerhalb der dann nur die leistungsfähigsten ihr genetisches Material an die nächste Generation weitergeben können. Dieser Prozess wiederholt sich so lange, bis er zu einem optimalen Individuum konvergiert ist. Der in dieser Arbeit verwendete Algorithmus soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Codierung der Individuen: Jedes Individuum, sprich jeder Puls, besitzt ein Genom, das aus einem Array reeller Zahlen, die in dem Intervall $[0;1]$ liegen, besteht. Die Länge des Arrays entspricht der Anzahl der Optimierungsparameter. Dies können beispielsweise die an den einzelnen Flüssigkristallzellen angelegten Spannungen, aber auch Pulsparameter wie Chirp, Polarisation oder Amplitude sein. Die Pulsparameter der Individuen der ersten Generation werden durch Zufall generiert.

Ablauf der Optimierung: Ist die erste Generation generiert, führt der evolutionäre Algorithmus der Reihe nach die folgenden Schritte aus:

1. **Bewertung:** Die Fitness der einzelnen Individuen wird mit einer Funktion oder einem Messwert getestet, wobei sowohl eine Minimierung oder auch eine Maximierung angestrebt werden kann.
2. **Selektion:** Anhand der Fitness werden die besten Individuen ausgewählt. Aus deren Genen wird die nächste Generation erzeugt (*survival of the fittest*). Es können auch einzelne Individuen als „Überlebende“ (*survivor*) in die nächste Generation mit hinein genommen werden. Dies kann bei Rauschen des Messsignals sinnvoll sein.
3. **Rekombination (*cross-over*):** Die Individuen der neuen Generation werden erzeugt, indem jeweils zwei Individuen der Elterngeneration ausgewählt und deren Gene vermischt werden. Per Zufallsgenerator wird für jeden Parameter ausgewählt, von welchem Elternteil er übernommen wird.
4. **Mutation:** Auf jedes Gen wird anschließend eine Zufallszahl $n(\sigma)$ addiert. Dabei ist σ die Halbwertsbreite mit der die Zufallszahlen um null normalverteilt sind. σ wird auch Mutationsschrittweite genannt. Die Größe Mutationsschrittweite ist wichtig für die Konvergenz der Optimierung und wird für jede Generation mit der 1/5-Regel (siehe Abschnitt 2.8.1) angepasst.

Ist nun die neue Generation erstellt, wiederholen sich die Schritte 1-4 mit ihr als neue Elterngeneration.

Die 1/5-Regel

Die 1/5-Regel dient zur Anpassung der Mutationsschrittweite in Abhängigkeit des Erfolgs der Optimierung. Sie besagt, dass, wenn mehr als 1/5 der Individuen eine höhere Fitness als die vorhergehende Generation haben, die Mutationsschrittweite erhöht wird. Haben jedoch weniger als 1/5 eine höhere Fitness, wird σ verkleinert. Die Bedeutung liegt darin, dass es bei erfolgreicher Mutation wahrscheinlich ist, dass der richtige Weg eingeschlagen wurde. Daher wird in diesem Fall die Schrittweite erhöht. Im negativen Fall werden kleinere Schritte gewählt, um die Erfolgswahrscheinlichkeit wieder zu erhöhen. Die Größe der Mutationsschrittweite ist ein guter Indikator für den Stand der Optimierung. Zu Beginn steigt sie stark an, da die Parameter sehr zufällig gewählt sind und es noch viele Optimierungsmöglichkeiten gibt. Sind die Individuen dann in der Nähe des Optimums, sind nur noch wenige Verbesserungen möglich. Daher erreicht die Mutationsschrittweite ein Maximum und sinkt anschließend langsam auf null. Konvergiert sie exponentiell gegen null, ist kein Fortschritt der Optimierung mehr zu erwarten und das Optimum ist gefunden.

Freie und parametrische Optimierungen

Bei Experimenten zur kohärenten Kontrolle mit durch Flüssigkristallmodulatoren geformten Pulsen kann zwischen zwei verschiedenen Arten der Optimierung unterschieden werden, der freien und der parametrischen Optimierung. Bei freien Optimierungen wird die Einstellung jedes Modulator-Pixels einzeln optimiert. Bei einer parametrischen Optimierung wird eine

bestimmte Pulsform vorgegeben, z.B., dass der zu optimierende Puls ein Doppelpuls sein soll. Der Algorithmus optimiert dann Pulsparameter wie die Distanz zwischen den Pulsen, ihre Amplitude, ihren Chirp und ihre Polarisation. Die Einstellung der einzelnen Pixel wird aus diesen Parametern berechnet.

Dies hat eine deutliche Reduktion der Parameteranzahl zur Folge, wodurch die Optimierung schneller konvergiert. Zudem ermöglichen es parametrische Optimierungen, den Einfluss der verschiedenen Pulsgrößen auf die Optimierung zu untersuchen. Eine parametrische Optimierung liefert zwar meist geringere Optimierungsfaktoren als eine freie Optimierung, doch ist das Ergebnis auf Grund der einfacheren Pulsstruktur leichter zu analysieren als die komplexen Pulsstrukturen einer freien Optimierung.

2.9 PRISM

Eine andere Methode die optimale Modulatorphase für einen nichtlinearen Prozess zu finden, ist PRISM [53]. Das steht für *phase resolved interferometric spectral modulation*. Dieser besteht aus folgenden Schritten:

1. **Gruppeneinteilung:** Da bei gleichzeitiger Variation aller Pixel des Modulators das Messsignal zu schwach würde, werden die Pixel zufällig auf gleich große Gruppen verteilt. Die Anzahl der benötigten Gruppen hängt von der Signalstärke ab. Alle folgenden Schritte werden nacheinander für jede Gruppe einzeln durchgeführt.
2. **Frequenzzuordnung:** Im nächsten Schritt wird jedem der n Pixel einer Gruppe zufällig eine Phasenschrittweite, also quasi eine Frequenz zugewiesen. Die Phasenschrittweiten sind dabei mit gleichem Abstand zueinander über das Intervall von $\frac{\pi}{2}$ bis π verteilt.
3. **Phasenvariation und Messung:** Anschließend wird die Phase in $4n$ Schritten variiert, wobei in jedem Schritt die Phase jedes Pixels um die ihm zugeordnete Phasenschrittweite erhöht und das Signal eines mit den Pulsen angeregten mehrphotonischen Prozesses (z.B. das Signal einer Zwei-Photonen-Diode oder das Fluoreszenzsignal eines mehrphotonisch angeregten Farbstoffes) gemessen wird.
4. **Fourier-Transformation:** Danach wird das Messsignal fouriertransformiert, so dass jeder Phasenschrittweite und damit jedem Pixel eine Phase zugeordnet werden kann. Durch die Interferenz der verschiedenen Wellenlängen entspricht dieser Phasenwert in der Theorie genau dem zu kompensierenden Phasenwert des entsprechenden Pixels. Dieser wird daher anschließend von dem aktuellen Phasenwert des entsprechenden Pixels abgezogen.

Der Algorithmus muss mehrfach hintereinander ausgeführt werden, um wirklich eine optimale Phase zu finden.

Der PRISM-Algorithmus führt ähnlich schnell zu einem Ergebnis wie parametrische Optimierungen, hat gegenüber diesen jedoch den Vorteil, dass die Form der gefundenen Phase keinerlei parametrischen Beschränkungen unterliegt.

In dieser Arbeit wurde der PRISM-Algorithmus benutzt, um bei den Experimenten mit der dreiphotonischen Anregung die Offsetphase für den Modulator zu finden. Bei allen

vorhergehenden Experimenten wurden dazu parametrische evolutionäre Optimierungen durchgeführt.

2.10 Die Simplex-Downhill-Methode

Eine andere Methode, ein optimales Parameterset zu finden, ist die Simplex-Downhill-Methode. Dabei wird über einen N -dimensionalen Parameterraum ein Polygon mit $N + 1$ Ecken aufgespannt. Der Algorithmus besteht aus zwei Schritten.

- Für jede dieser Ecken wird die Fitness bestimmt.
- Der schlechteste Punkt wird durch geometrische Operationen wie Reflexion, Kontraktion, Komprimierung und Expansion ersetzt.

Während der ständigen Wiederholung der beiden Schritte wird ein langsam abklingendes Rauschen addiert, um die Konvergenz in ein lokales Minimum zu vermeiden. Sobald der Algorithmus konvergiert, ist die Lösung durch die Ecke des Polygons mit der höchsten Fitness geben.

3 Aufbau

3.1 Lasersystem

Für die Experimente wurde ein kommerziell erhältliches MIRA Lasersystem verwendet, dessen Pulse zusätzlich mit dem ebenfalls kommerziellen REGA verstärkt werden können. An dieser Stelle sollen nur die Lasersysteme und ihre Spezifikationen kurz vorgestellt werden. Die physikalischen Grundlagen finden sich in Standardwerken der Laserphysik wie z.B. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments* von Claude Rulliere [54].

3.1.1 Mira

MIRA ist ein Ti:Saphir-Femtosekundenlaser der Firma COHERENT mit einer Repetitionsrate von 76 MHz. Die Pulse werden mit passiver Modenkopplung durch den Kerr-Lens-Effekt hergestellt. Diese Pulse des MIRA sind spektral breit aber nicht transformlimitiert. Daher wurde für Experimente, bei denen nur der MIRA verwendet wurde, ein Prismenkompressor aufgebaut, um kurze Pulse herzustellen.

Der MIRA wird von einem VERDI 5, einem Nd:VVO₄-cw-Laser der Firma COHERENT, mit einer Leistung von 5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten lag die Leistung des MIRA-Systems in der Regel zwischen 700 mW und 800 mW. Dies entspricht Pulsenergien im Bereich von 10 nJ.

3.1.2 RegA

REGA ist ein regenerativer Verstärker, für den der MIRA als *Seed*-Laser dienen kann. Zur Vermeidung zu hoher Intensitäten im Verstärker werden die Pulse des MIRA hierfür in einem Gitter-Stretcher/Kompressor verlängert, anschließend im REGA verstärkt und danach mit dem Gitter-Stretcher/Kompressor wieder komprimiert. Die Pulse haben dann eine vielfach höhere Pulsenergie, aber die Repetitionsrate sinkt in den Kilohertzbereich. Da die Pulse hinter dem Stretcher/Kompressor kurz sind, ist bei Nutzung des REGA kein zusätzlicher Prismenkompressor erforderlich. Als Pumplaser für den REGA dient ein MILLENNIA X, ein Nd:VVO₄-cw-Laser der Firma SPECTRA PHYSICS mit einer Leistung von 9 W bei einer Wellenlänge von 532 nm. In dieser Arbeit wurde der REGA mit einer Repetitionsrate von 284 kHz bzw. 284 kHz und einer Leistung im Bereich von 800 mW betrieben. Dies entspricht Pulsenergien im Bereich von 3 μ J.

3.2 Pulsformer

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden zur Herstellung der Pulse für die Experimente mit der Hollow-Core-Faser zwei Modulatoren gleichzeitig benutzt, während bei den Fluoreszenz-Experimenten nur ein Modulator verwendet wurde. Der bei allen Experimenten verwendete Modulator war ein SLM-640. Bei den HC-Faser-Experimenten wurde zusätzlich noch ein SLM 256 verwendet. Für den 4-f-Aufbau wurden Gitter mit 1200 Linien pro Millimeter und Zylinderlinsen mit einer Brennweite von 20 cm (HC-Faser) und von 25 cm (Fluoreszenz) verwendet, wodurch die Modulatoren eine Auflösung von 0,3415 nm pro Pixel (20 cm Linsen) bzw. 0,2716 nm pro Pixel (25 cm Linsen) erreichten.

3.2.1 SLM-640

Der SLM-640 ist ebenfalls ein kommerzieller Flüssigkristallmodulator der Firma CAMBRIDGE RESEARCH INSTRUMENTS. Er hat einen 6,5 cm breiten Flüssigkristall-Doppelarray mit 640 Pixeln je Array. Die Pixel sind genau wie beim SLM-256 jeweils $98 \mu\text{m}$ breit mit einem Abstand von $2 \mu\text{m}$ zwischen zwei Pixeln [55]. Dies ermöglicht es, die Modulatoren so hintereinander aufzubauen, dass die Pixel deckungsgleich übereinander liegen [8]. Die maximale Phasenverzögerung des SLM-640 beträgt 3π . Vor und hinter den Flüssigkristallarrays können zum Gerät gehörende Polarisatoren am Pulsformer montiert werden.

3.2.2 SLM-256

Der SLM-256 ist ein kommerzieller Flüssigkristallmodulator der Firma CAMBRIDGE RESEARCH INSTRUMENTS. Er besteht aus zwei miteinander verklebten Flüssigkristall-Arrays mit jeweils 128 Pixeln. Die Pixel sind jeweils $98 \mu\text{m}$ breit. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Pixeln beträgt jeweils $2 \mu\text{m}$. Seine maximale Phasenverzögerung beträgt 7π .

3.2.3 Hollow-Core-Faser HC-800-01

Die untersuchte Hollow-Core-Faser HC-800-01 stammt von der Firma BLAZE PHOTONICS. Sie ist für Wellenlängen zwischen 795 nm und 865 nm ausgelegt. Die Absorption der Faser hat ihr Minimum bei 830 nm. Die Nulldispersionswellenlänge der Faser liegt bei etwa 805 nm (Abbildung 3.1). Der Kern hat eine hexagonale Form (Abbildung 3.2) mit einem Durchmesser von $9,5 \mu\text{m}$ bzw. $9,2 \mu\text{m}$. Die verwendete Faser hatte eine Länge von etwa 110 cm.

3.2.4 Kollimatoren

Zum Ein- und Auskoppeln des Lasers in und aus der Faser wurden Kollimatoren vom Typ F-C5-F3-780 der Firma NEWPORT verwendet. Diese Linsensysteme werden auf die FC-Stecker an den Faserenden geschraubt. Sie fokussieren den Laser in den Faserkern

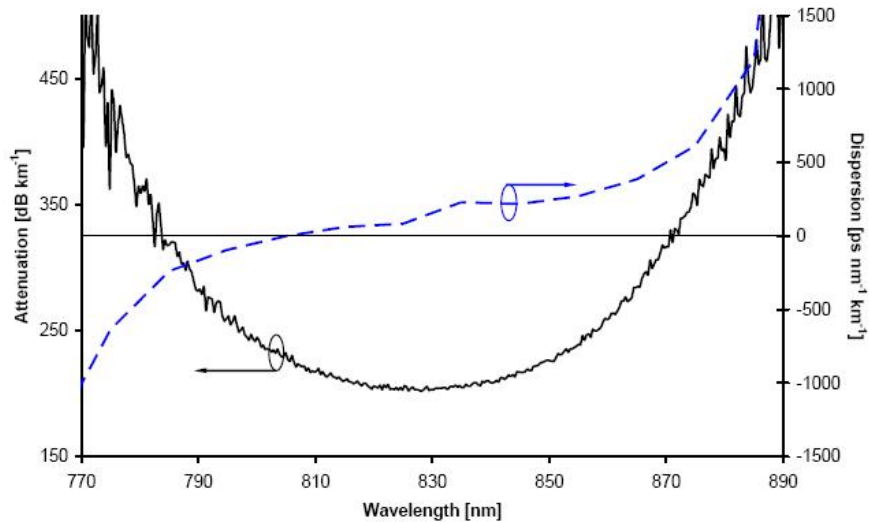


Abbildung 3.1: Absorption und Dispersion der HC-800-01-Faser (Abbildung aus [56]).

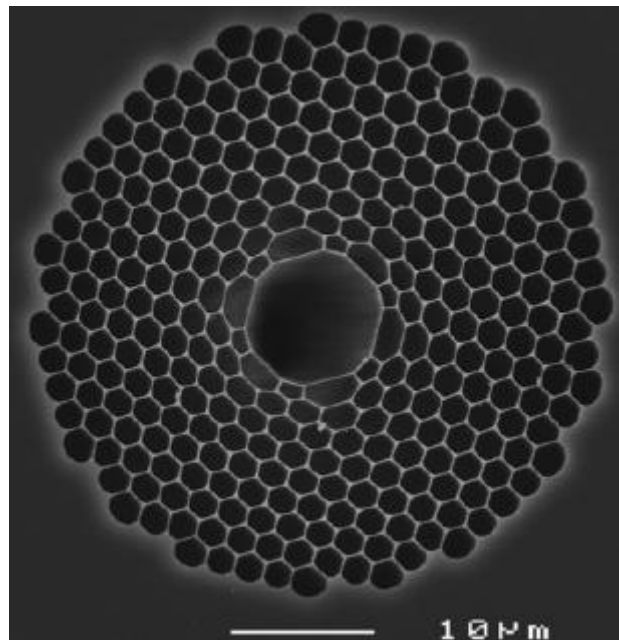


Abbildung 3.2: Mikroskopisches Bild des Kerns der HC-800-01-Faser (Abbildung aus [56]).

bzw. kollimieren den divergent aus der Faser austretenden Laserstrahl hinter der Faser wieder. Die verwendeten Kollimatoren sind für eine Wellenlänge von 780 nm und einen Strahldurchmesser von ca. 3 mm optimiert.

3.3 Detektion

Zur Vermessung der erzeugten Pulse wurden in dieser Arbeit verschiedene Detektionsmethoden genutzt, deren Funktionsweise und Detektionsmöglichkeiten im Folgenden beschrieben

werden sollen.

3.3.1 Intensitätsmessung

Eine Methode, den Polarisationszustand eines Pulses zu bestimmen, besteht darin, seine Intensität mit einem Powermeter oder einer einphotonischen Diode hinter einem Polarisator für verschiedene Polarisatorwinkel θ zu messen. Diese ist mit der Orientierung γ und der Elliptizität r durch folgende Formel verknüpft: [28]

$$P_I(I, \gamma, r, \theta) = \frac{1}{2} I \left(1 - \frac{r^2 - 1}{r^2 + 1} \cos(2(\gamma - \theta)) \right). \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt I die Intensität des Strahls vor dem Polarisator.

Diese Methode ist nicht zeitaufgelöst und liefert daher keine Aussage über die Pulslänge. Sie kann nur zur Untersuchung von Einzelpulsen bzw. Mehrfachpulsen mit identischen Polarisationszuständen verwendet werden, da nur ein Mittelwert der verschiedenen Polarisationszustände gemessen wird. Die Intensitätsmessungen wurden sowohl mit einem Powermeter (Modell 407a, SPECTRA-PHYSICS) als auch mit einer einphotonischen Diode (ET-2000, EOT) durchgeführt.

3.3.2 Autokorrelation

Die Autokorrelation ist die Standardmethode zur Bestimmung der Pulslänge. Dabei wird der Laserstrahl in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und die Teilstrahlen werden so überlagert, dass ein intensitätsabhängiges Signal entsteht, das detektiert wird. Dies kann z.B. das Summenfrequenzsignal aus einem BBO-Kristall oder der Strom einer Zweiphotonendiode sein. Durch Variation der Weglänge eines Strahles und damit der Laufzeit erhält man als Signal die Intensitäts-Autokorrelation zweiter Ordnung:

$$A_{auto}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) I(t - \tau) dt. \quad (3.2)$$

Dabei ist τ die Verzögerungszeit zwischen beiden Teilstrahlen. Da das Signal symmetrisch bezüglich τ ist, lässt es nur begrenzt Rückschlüsse über die Pulsform zu. So kann z.B. bei einem Doppelpuls nicht unterschieden werden, welcher Puls der zeitlich erste und welcher der zweite ist. Daher muss zur Bestimmung der Pulsdauer auch die Pulsform, also die einhüllende Funktion im Zeitraum, bekannt sein. Für diese Arbeit wurde ein AUTOCORRELATOR MINI der Firma APE - ANGEWANDTE PHYSIK UND ELEKTRONIK GMBH BERLIN verwendet.

3.3.3 Kreuzkorrelation

Prinzipiell funktioniert die Kreuzkorrelation (Abbildung 3.3) ähnlich wie die Autokorrelation. Hier wird jedoch der zu vermessende geformte Puls nicht mit sich selbst, sondern

mit einem Referenzpuls abgetastet. Für einen bekannten Referenzpuls kann man aus dem Kreuzkorrelationssignal

$$A_{\text{kreuz}}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{geformt}}(t) I(t - \tau)_{\text{referenz}} dt \quad (3.3)$$

die Pulsform des zu vermessenden Pulses erhalten. Durch Ziehen der Wurzel ergibt sich aus diesem Signal die Faltung der Einhüllenden des zu vermessenden Pulses und des Referenzpulses. Für einen gaußförmigen Referenzpuls entspricht diese Faltung, bis auf eine zeitliche Verbreiterung, der Einhüllenden des elektrischen Feldes des vermessenden Pulses. Durch eine Entfaltung (Dekonvolution) kann hieraus die nicht verbreiterte Einhüllende zurückgewonnen werden.

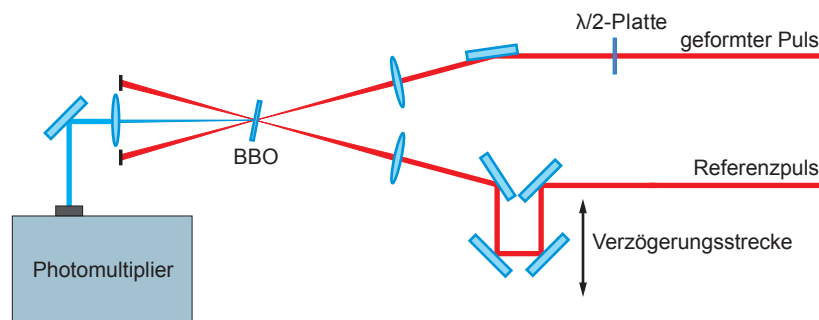


Abbildung 3.3: Aufbau der Kreuzkorrelation. Der geformte Laserpuls und der vor der Formung abgesplante Referenzpuls werden in einem nicht linearen Kristall überlagert. Mit der Verzögerungsstrecke wird der Referenzpuls zeitlich gegen den zu vermessenden geformten Puls verschoben. Mit einem Photomultiplier wird das in dem Kristall generierte Summenfrequenzsignal über die Verzögerungszeit aufgetragen, wodurch das Kreuzkorrelationssignal entsteht. Mit der $\frac{\lambda}{2}$ -Platte kann diejenige Polarisationsrichtung ausgewählt werden, für die das Kreuzkorrelationssignal gemessen werden soll.

Verfahren zur Rekonstruktion polarisationsgeformter Pulse aus Kreuzkorrelationen

Zur Rekonstruktion eines polarisationsgeformten Pulses werden mindestens drei unter verschiedenen Polarisationsrichtungen aufgenommene Kreuzkorrelationen benötigt. Aus denen können die Ellipsenparameter durch einen Fit mit der Funktion 3.1 ermittelt werden. Es ist jedoch ratsam mehr als drei Polarisationsrichtungen zu messen, um Fehler bei der Rekonstruktion durch Statistik zu verringern. Da der verwendete BBO-Kristall eine bevorzugte Polarisationsrichtung zur Summenfrequenzerzeugung aufweist, kann das Messen der verschiedenen Polarisationsrichtungen mit dem Drehen der Pulse vor dem Kristall durch eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte realisiert werden. Für die in dieser Arbeit gezeigten Pulse wurden jeweils 10 Kreuzkorrelationen aufgenommen, wobei die $\frac{\lambda}{2}$ -Platte in 10° -Schritten von 0° bis 90° gedreht wurde. Zur Unterdrückung von Rauschen und um glatte dreidimensionale Bilder zu erhalten, wurden die aufgenommenen Kreuzkorrelationen mit einem FFT-Filter geglättet. Zudem mussten die Kreuzkorrelationen auf der Zeitachse gegeneinander verschoben werden, um Messfehler beim Aufnehmen der Kreuzkorrelation auszugleichen. Das

Kreuzkorrelationssignal wird für jeden Zeitpunkt über den Drehwinkel θ_{pulse} aufgetragen und mit der Funktion 3.1 gefittet. Dabei ist zu beachten, dass $\theta_{pulse} = -2 \cdot \theta_{\lambda/2}$ gilt. Der Fit ermittelt I , r und γ für jeden Zeitpunkt der Kreuzkorrelation. Aus diesen Werten werden Ellipsen konstruiert, mit denen dann ein dreidimensionales Bild des Pulses generiert wird. Auf die aufwendige Dekonvolution der Kreuzkorrelationssignale wurde für diese Arbeit verzichtet, da dies zur Demonstration der Pulsformen nicht notwendig ist.

3.3.4 Zweiphotonen-Diode

Eine einfache Methode, das Zweiphotonen-Signal von Laserpulsen zu messen, ist die Verwendung einer Zweiphotonen-Diode. Die Bandlücke dieser Dioden ist größer als die Energie eines einzelnen Photons und kann nur durch die simultane Absorption von zwei Photonen überwunden werden. Die in dieser Arbeit verwendete GaAsP-Photodiode (G1116, HAMAMATSU) absorbiert Wellenlängen zwischen 300 nm und 680 nm. Die Zweiphotonen-Diode hatte in den Experimenten vor allem zwei wichtige Verwendungszwecke. Zum einen diente sie zum Ermitteln der Offsetphase zum Ausgleich der Dispersion der Modulatoren, durch die Maximierung ihres Signal durch eine evolutionäre Optimierung oder den PRISM-Algorithmus. Zum anderen wurde sie als Referenz für einen idealen breitbandigen Zweiphotonen-Prozess bei Messungen der Fluoreszenzsignale der untersuchten Farbstoffe in Abhängigkeit von Pulsparametern verwendet.

3.3.5 Spektrometer

Zur Charakterisierung des Spektrums von Laser und Fluoreszenz wurden zwei Spektrometer der Firma OCEAN OPTICS verwendet: ein hochauflösendes Spektrometer für Wellenlängen von 697 nm bis 964 nm und ein Spektrometer mit einer geringeren Auflösung und einem größeren Messbereich für den Wellenlängenbereich von 303 nm bis 1683 nm.

3.3.6 Photomultiplier

Zur Messung der dreiphotonischen Fluoreszenz wurde ein Photomultiplier des Typs R943-02 HAMAMATSU benutzt. Dieser verfügt über einen besonders breiten Absorptionsbereich von 160 nm bis 930 nm, der mit Hilfe von Filtern auf den für die Messung relevanten Bereich beschränkt werden kann.

3.4 Fluoreszenzfarbstoffe

Bei den Experimenten in dieser Arbeit wurde mit insgesamt 4 verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen gearbeitet, zwei zweiphotonisch absorbierenden und zwei dreiphotonisch absorbierenden. Die für die Untersuchung geeigneten Farbstoffkombinationen wurden jeweils durch das Testen einer ganzen Reihe verschiedener Farbstoffe ausgewählt.

3.4.1 Fluoreszenzfarbstoffe für die zweiphotonische Anregung

Für die Experimente zur Beeinflussung des Kontrastes durch Fluoreszenzanisotropie und polarisationsgeformte Pulse wurden die Farbstoffe Rhodamin B und Stilben 3 ausgewählt. Kriterien für die Auswahl waren:

- starke zweiphotonische und keine einphotonische Absorption bei 805 nm und ein starkes Fluoreszenzsignal, das ein stabiles Messsignal erwarten lässt.
- gute Löslichkeit in Glycerin, in dem durch seine hohe Viskosität und die infolgedessen verringerte Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle die Fluoreszenzanisotropie deutlich höher ist als in weniger viskosen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Wasser.
- geringer Überlapp der Fluoreszenzspektren, um die Signale spektral trennen zu können
- unterschiedliche Steigung der zweiphotonischen Absorptionskurven (die einphotonischen sind in Abbildung 3.5 zu sehen), damit eine selektive Anregung möglich ist.
- möglichst hohe und gleich große Fluoreszenzanisotropie.

Die im Experiment verwendete Lösung hatte eine Konzentration von 0,04 mM Rhodamin B und 4 mM Stilben 3 in Glycerin.

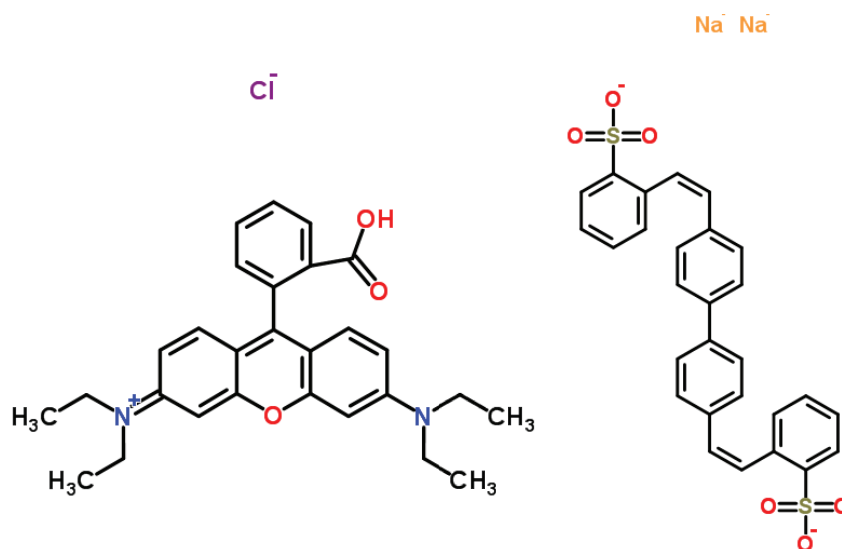


Abbildung 3.4: Strukturen von Rhodamin B (links) und Stilben 3 (rechts) [57].

Rhodamin B

Rhodamin B ([9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride, Summenformel C₂₈H₃₁ClN₂O₃) ist ein recht gebräuchlicher Farbstoff. Er wird als Marker in der Fluoreszenzmikroskopie und für Farbstofflaser verwendet. Es löst sich

gut in Glycerin und fluoresziert bereits in geringer Konzentration stark. Das Absorptionsmaximum liegt um 545 nm, ist also gegenüber den 402,5 nm der zweiten Harmonischen des Laserspektrums rotverschoben, und das Maximum der Emission liegt bei 585 nm (Abbildung 3.6). Es kann zur Reabsorption der Fluoreszenz kommen, da das Absorptionsspektrum von Rhodamin B sowohl einen Überlapp mit dem hochenergetischen Teil des Emissionsspektrums von Rhodamin B als auch mit dem niederenergetischen Teil des Stilben 3 Spektrums hat. Die in Glycerin gemessene Fluoreszenzanisotropie von Rhodamin B in Glycerin liegt bei 0,45. Weitere Informationen zur Fluoreszenzanisotropie von Rhodamin B finden sich in [58].

Stilben 3

Stilben 3 (2,2''-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyl)bis-benzenesulfonic acid disodium salt; Summenformel $C_{28}H_{20}O_6S_2 \cdot 2Na$) wird vor allem als Laserfarbstoff benutzt. Es löst sich gut in Glycerin, doch wird eine bedeutend höhere Konzentration benötigt, um ein ähnlich starkes Fluoreszenzsignal wie für Rhodamin B zu erhalten. Das Absorptionsmaximum liegt um 353 nm, ist gegenüber der zweiten Harmonischen des Lasers also blauverschoben. Das Maximum der Emission liegt bei 460 nm. Die Emission besteht aus zwei orthogonal polarisierten Bändern, einem langwelligeren, das parallel zum Licht des anregenden Lasers polarisiert ist, und einem senkrecht dazu polarisiertem bei kürzeren Wellenlängen (Abbildung 3.6). Dadurch, dass die Bänder sich überlappen, hängt die gemessene Anisotropie bei Stilben 3 stark vom gemessenen Wellenlängenintervall ab. Wird über das gesamte Spektrum oder über ein Intervall nahe des Maximums gemessen, ist die Anisotropie nahezu null. An den äußeren Flanken können hohe Werte für die Anisotropien von bis zu 0,6 gemessen werden. Das macht Stilben 3 zu einem praktischen Modellsystem, da die Anisotropie durch den Messbereich ausgewählt werden kann und so mit nur einem System verschiedene Fälle untersucht werden können. Weitere Informationen zu Stilben 3 finden sich in [59, 60].

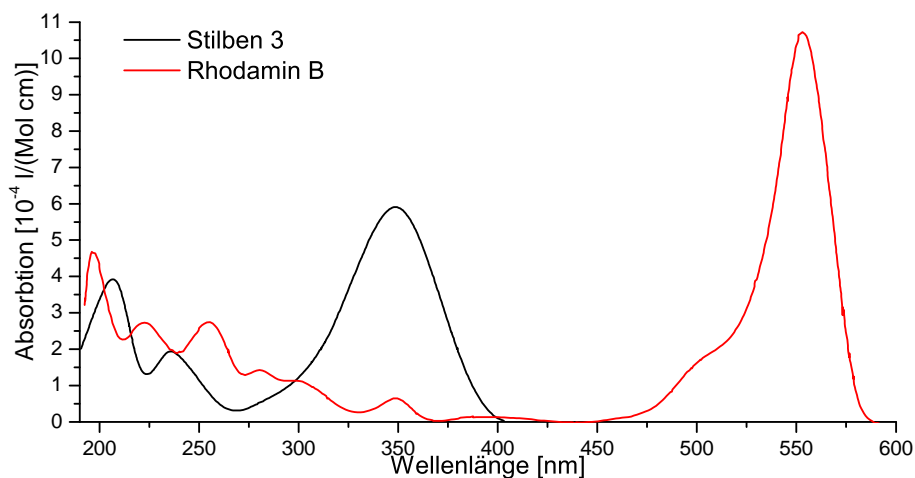


Abbildung 3.5: Einphotonische Absorptionskurven für Stilben 3 (schwarz) und Rhodamin B (rot), entnommen aus [61].

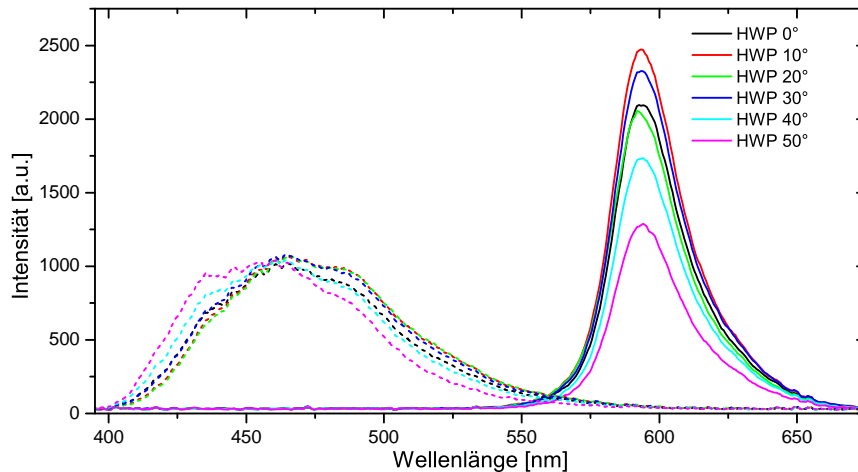


Abbildung 3.6: Unter verschiedenen Polarisationsrichtungen gemessene Fluoreszenzspektren für Stilben 3 (gestrichelte Linien) und Rhodamin B (durchgezogene Linien) in Glycerin. Während die Intensität bei Rhodamin B aufgrund der hohen Anisotropie in Abhängigkeit der Stellung der Half-Wave-Plate variiert, verschiebt sich das Spektrum von Stilben 3 auf Grund der orthogonal polarisierten Bänder bei Drehung der Half-Wave-Plate (eigene Daten).

3.4.2 Fluoreszenzfarbstoffe für die dreiphotonische Anregung

Für die Experimente zur selektiven Anregung dreiphotonischer Prozesse wurden die Farbstoffe p-Terphenyl (PTP) und BM-Terphenyl (BMT) verwendet. Kriterien dabei waren:

- starke dreiphotonische und keine zwei- oder einphotonische Absorption bei 805 nm und ein starkes Fluoreszenzsignal, um ein stabiles Messsignal zu erhalten
- gute Löslichkeit in Ethanol
- unterschiedliche Steigung der einphotonischen Absorptionskurven (Abbildung 3.8) im Bereich von 268,3 nm der dritten Harmonischen des verwendeten Lasers (unter der Annahme, dass diese den dreiphotonischen Absorptionskurven ähneln), damit eine selektive Anregung möglich ist.

Da eine spektrale Trennung der Emission der beiden Farbstoffe mit den vorhandenen Geräten nicht möglich war, wurde das Experiment anders als für die zweiphotonischen Farbstoffe nicht in einem Gemisch, sondern mit zwei separaten Lösungen bei einer Konzentration von 3,5 mM PTP und 5 mM BMT durchgeführt.

p-Terphenyl

p-Terphenyl (PTP, Summenformel $C_{18}H_{14}$) besteht aus einer linearen Kette von drei Benzolringen. Es wird vor allem als Szintillationszähler und zur Realisation von kurzwelligeren Farbstofflasern bis zu einer minimalen Wellenlänge von 321,8 nm benutzt [62]. Das einphotonische Absorptionsmaximum von PTP liegt bei 275 nm, also knapp über der

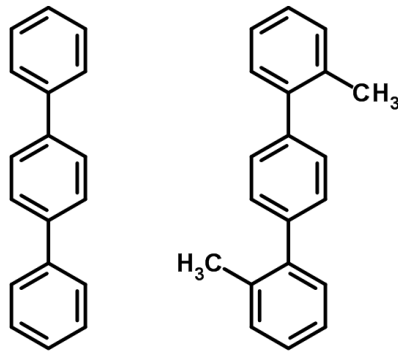


Abbildung 3.7: Strukturen von PTP (links) und BMT (rechts) [57].

dritten Harmonischen des Lasers, das Emissionsmaximum liegt bei 339 nm [61].

BM-Terphenyl

BM-Terphenyl (2,2''-Dimethyl-p-terphenyl, BMT, Summenformel $C_{20}H_{18}$) gleicht bis auf zwei zusätzliche Methyl-Gruppen an den äußeren Benzolringen dem p-Terphenyl. Es wird verwendet, um Farbstofflaser zu realisieren, deren Wellenlängen noch unter denjenigen von PTP-Lasern liegen. Die minimal erreichbare Wellenlänge ist 311,2 nm [62]. Das einphotonische Absorptionsmaximum von BMT liegt bei 251 nm, also unter der dritten Harmonischen des Lasers, das Emissionsmaximum liegt bei 335 nm [61].

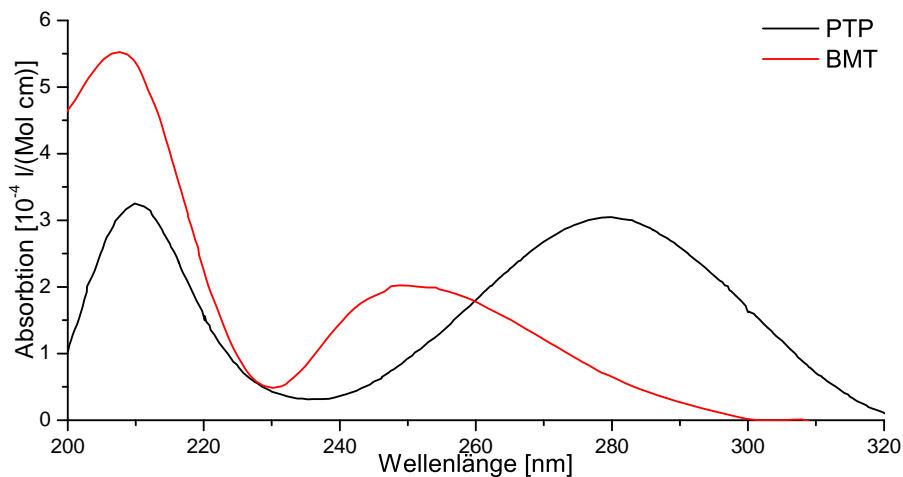


Abbildung 3.8: Einphotonische Absorptionskurven für PTP (schwarz) und BMT (rot), entnommen aus [61].

4 Rekonstruktion durch eine Hollow-Core-Faser transmittierter, geformter Pulse mittels Rückreflexion

Im ersten Teil meiner Promotion habe ich mich weiter mit dem Thema meiner Diplomarbeit, der Transmission polarisationsgeformter Pulse durch optische Fasern beschäftigt. Während meiner Diplomarbeit konnte sowohl die Erzeugung parametrisch polarisationsgeformter Pulse nach der Transmission durch eine herkömmliche Step-Index-Faser [12, 13] als auch durch eine Hollow-Core-Faser [11, 36] realisiert werden. Zudem wurde die Anwendung der durch die Hollow-Core-Faser transmittierten Pulse bei der kohärenten Kontrolle von Kaliumdimeren demonstriert [14].

Alle diese Experimente sind mit einer fest auf dem Lasertisch eingespannten Faser, die durch ein Rohr vor äußerer Beeinflussung geschützt wurde, durchgeführt worden. In einer realen endoskopischen Anwendung, z.B. in der Medizin, wird eine Faser jedoch gedreht und gebogen. Dies kann einen starken Einfluss auf ihre Doppelbrechung haben. Zudem ist es bei einer solchen Anwendung in der Regel auch nicht möglich die Form der transmittierten Pulse zu detektieren, was für eine Kompensation der geänderten Doppelbrechung notwendig wäre.

Das erste Ziel war es daher, das Verhalten der optischen Achsen der Hollow-Core-Faser bei der Beeinflussung durch äußere Kräfte zu untersuchen. Da sich das Verbiegen der Faser nur schwer systematisch untersuchen lässt und aufwändige Änderungen der Länge des Referenzpfads zur Kreuzkorrelation erfordert, wurden die Experimente hierzu auf das Verdrehen der Faser beschränkt. Die Step-Index-Faser, deren Doppelbrechung nur durch zufällige Ungenauigkeiten bei der Produktion entsteht, zeigte beim Verdrehen ein Verhalten, bei dem sich die Lage der optischen Achsen am nicht bewegten Fasereingang änderte [12]. Da bei der Hollow-Core-Faser der Unterschied zwischen der Dispersion entlang der beiden Achsen jedoch deutlich größer ist, ist bei ihr zu erwarten, dass sie, wie in Abschnitt 2.6.2 beschrieben, konstante optische Achsen besitzt. Diese konstanten Achsen würden sich mit der Faser mit verdrehen, sprich beim Verdrehen des Faserausgangs würden die Achsen am Fasereingang ihre Lage im Raum beibehalten und die Achsen am Ausgang würden sich mit der Faser mitdrehen. Dieses Verhalten wäre bei einer realen Anwendung deutlich einfacher zu handhaben.

Das zweite Ziel bestand darin, eine Methode zu entwickeln, mit der man die Pulsform nach dem Durchgang durch die Faser aus einem zurückreflektierten Puls rekonstruieren kann, so dass es möglich ist, die Detektion der Pulsform vor und nicht hinter der optischen Faser aufzubauen.

4.1 Aufbau

Der in den Experimenten benutzte Aufbau wird in Abbildung 4.1 vorgestellt. Als Pulsquelle diente der MIRA-Oszillator ohne zusätzliche Verstärkung. Die Zentralwellenlänge wurde mit 805 nm bei einer Breite von 22 nm so gewählt, dass sie zwischen den Nulldispersionswellenlängen der beiden optischen Achsen der Faser liegt. Die Pulsformung wurde mit dem in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Zwei-Modulator-Aufbau durchgeführt.

Nach der Formung im Modulator werden die Pulse in die Hollow-Core-Faser eingekoppelt. Um möglichst viel Intensität durch die Faser zu leiten, wird der Strahldurchmesser vorher mit Hilfe eines Teleskops an den Modendurchmesser der Faserkollimatoren angepasst. Der Faserausgang kann gegenüber dem Eingang mit Hilfe einer Drehhalterung, wie sie üblicherweise für Verzögerungsplatten und Polarisatoren benutzt wird, verdreht werden, um so die Doppelbrechung der Faser zu ändern.

Mit einem Spiegel am Faserausgang werden die Pulse zurück durch die Faser reflektiert. Am Fasereingang werden die zurückreflektierten Pulse durch einen Beamsplitter von den in die Faser laufenden Pulsen getrennt. Die Form der zurückreflektierten Pulse wird mit Hilfe von zehn unter verschiedenen Polarisationsrichtungen aufgenommenen Kreuzkorrelationsmessungen, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, rekonstruiert.

Mit Hilfe eines zweiten Strahlwegs kann auch die Form der Pulse nach einmaligem Durchgang durch die Faser detektiert werden. In beiden Strahlwegen wurden ausschließlich Silberspiegel verbaut, da deren Reflektivität nicht so stark polarisationsabhängig ist wie die der dielektrischer Spiegel und sie daher einen geringeren Einfluss auf die Pulsform haben.

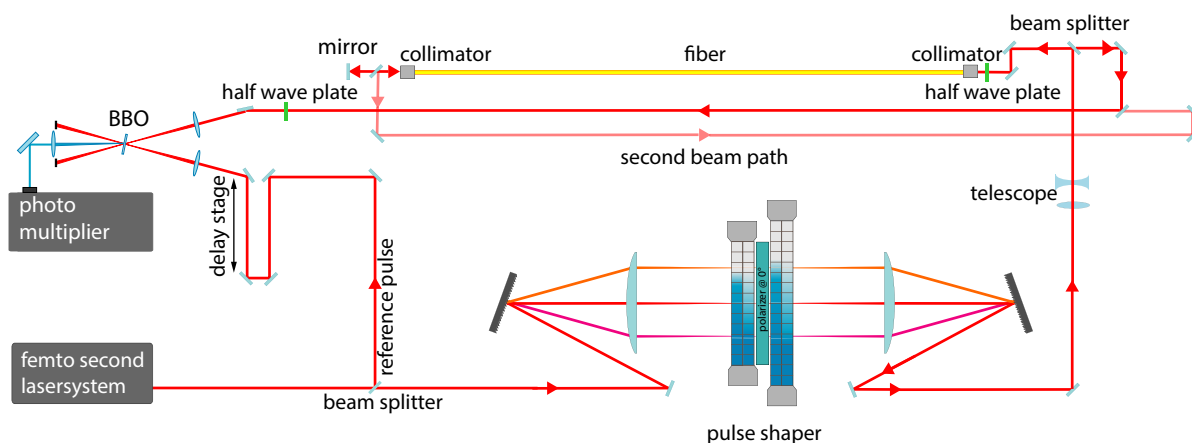


Abbildung 4.1: Aufbau zur Erzeugung und Detektion von durch eine Hollow-Core-Faser transmittierten polarisationsgeformten Pulsen. Die Pulse werden in einem Zwei-Modulator-Aufbau geformt, bevor sie in die Faser eingekoppelt werden. Am Faserausgang werden sie entweder zurück durch die Faser oder über einen zweiten Strahlweg zur Detektion im Kreuzkorrelationsaufbau geleitet.

4.2 Charakterisierung und Kompensation der Faser

Die untersuchte Hollow-Core-Faser besitzt zwei optische Achsen mit unterschiedlicher Dispersion. Die Auswirkung dieser beiden Achsen auf einen einzelnen transformlimitierten, linear polarisierten Puls ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Üblicherweise wäre zu erwarten, dass die Polarisation des Pulses aufgrund des Unterschieds in der nullten Ordnung der Phasen, also der Phasengeschwindigkeiten, beim Durchgang durch die Faser elliptisch wird. Wegen des großen Unterschieds in der ersten Ordnung der Phase, der Gruppengeschwindigkeit, teilt sich der Puls jedoch beim Faserdurchgang in zwei linear entlang der beiden Achsen polarisierte Subpulse, zwischen denen nach dem Faserdurchgang ein Zeitabstand von 1140 fs liegt.

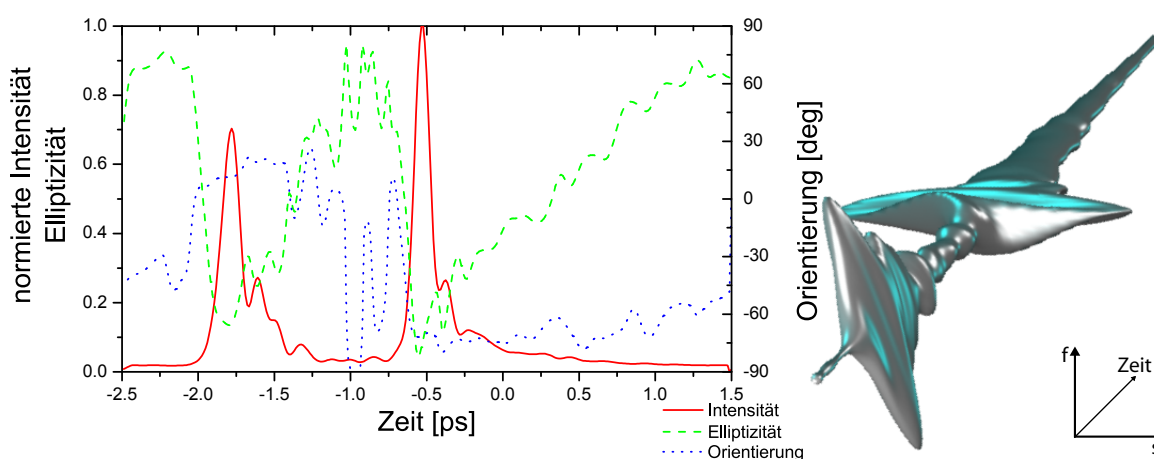


Abbildung 4.2: Pulsform eines unkompenzierten Laserpulses durch die HC-Faser. Vor der Faser war der Puls transformlimitiert und linear in einem Winkel von 45° zu den Faserachsen polarisiert. Durch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten entlang der Achsen teilt sich der Puls in zwei orthogonal linear polarisierte Pulse. Der Graph links zeigt die Zeitentwicklung der Intensität (rot), Elliptizität (grün) und der Orientierung (blau) des Pulses. Rechts ist eine dreidimensionale Darstellung des Pulses zu sehen.

Die beiden Subpulse sind auf Grund der Unterschiede der Phasenterme höherer Ordnung entlang der Achsen unterschiedlich gechirpt. Nah an der Nulldispersionswellenlänge der Achsen dominiert hierbei der quadratische Chirp, der zu der asymmetrischen Form der Subpulse führt. Da beide Achsen eine unterschiedliche Nulldispersionswellenlänge haben und die Wellenlänge des Lasers zwischen beiden liegt, sind beide Pulse auch leicht linear gechirpt.

Die Dispersion der Faser kann durch einen entsprechenden Vorchirp kompensiert werden. Dazu wird nach der Faser eine Diode hinter einem im 45° Winkel zu den optischen Achsen stehenden Polarisator aufgestellt, auf deren Signal die Phasen parametrisch optimiert werden. In der verwendeten Optimierungssoftware wird die Phase durch eine Taylorentwicklung um die Zentralwellenlänge des Lasers parametrisiert. Zur Kompensation der Faser-Dispersion mussten alle Phasenterme bis in die 4. Ordnung benutzt werden. Die gefundenen Kompensationsterme sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

Ein polarisationsgeformter Puls am Faserende kann mit diesen Parametern nun erzeugt werden, indem zwei entlang der Achsen polarisierte vorkompensierte Pulse (im Folgenden

Tabelle 4.1: Kompensationsterme für den zeitlichen Überlapp zweier entlang der schnellen (f-Puls) und langsamen (s-Puls) Faserachse polarisierter Pulse. Diese beiden Pulse erzeugen zusammen einen kurzen Puls am Faserausgang.

Parameter	s-Puls	f-Puls
Pulsposition	-570 fs	+570 fs
linearer Chirp	-8250 fs ²	8250 fs ²
quadratischer Chirp	$-8,0 \times 10^5$ fs ³	$-4,5 \times 10^5$ fs ³
kubischer Chirp	$-5,5 \times 10^6$ fs ⁴	$3,2 \times 10^6$ fs ⁴

Prototyppulse genannt) in die Faser eingekoppelt werden, die sich am Faserende dann zum gewünschten Puls überlagern. Dabei ist durch die Beeinflussung der relativen Intensität und der Phasendifferenz die unbeschränkte Kontrolle des Polarisationszustandes des erzeugten Pulses möglich, die der 2-Modulator-Aufbau sonst nicht zulässt.

Nicht in Tabelle 4.1 enthalten ist der Kompensationsterm ϵ_c für die nullte Ordnung der Phase, der immer vollständig auf die Phase des Pulses entlang der langsamen s-Achse addiert wurde. Das liegt daran, dass ϵ_c empfindlich auf die Justage reagiert und daher nach jeder Rejustage neu ermittelt werden musste. Diese Änderungen von ϵ_c lagen in der Regel in einem Bereich von $0 - 0,25 \times \pi$.

Zur Erzeugung komplexer Pulsformen werden eine größere Anzahl von Prototyppulsen überlagert, auf die zusätzliche Phasenterme addiert werden. Um N Subpulse nach der Transmission durch die Faser zu generieren, muss das elektrische Feld der vom Modulator erzeugten Pulse die Form

$$\tilde{\mathbf{E}}_{out}(\omega) = \tilde{\mathbf{E}}_{in}(\omega) \sum_N \begin{bmatrix} A_c^s s_N \exp(i(\Phi_c^s(\omega) + \epsilon_c + \phi_N(\omega) + \epsilon_N)) \\ A_c^f f_N \exp(i(\Phi_c^f(\omega) + \phi_N(\omega))) \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

haben, wobei $\Phi_c^f(\omega)$, $\Phi_c^s(\omega)$ und ϵ_c die zur Kompensation der Faser nötigen Parameter sind (siehe Tabelle 4.1). $\phi_N(\omega)$ ist die gewünschte Phase des N ten Subpulses und f_N , s_N und ϵ_N bestimmen die Intensität und Polarisation des N ten Subpulses nach der Transmission durch die Faser. Zur Kompensation der populationsabhängigen Transmission und Reflexion der verschiedenen optischen Elemente im Strahlweg muss zudem die Energie der f- und s-Pulse durch Amplitudenformung über die Koeffizienten A_c^f und A_c^s angepasst werden. Eine noch genauere Beschreibung der Methode findet sich in [11].

4.3 Änderung der Doppelbrechung der Faser durch Torsion

Während einer endoskopischen Anwendung ist eine Faser durch Verbiegen und Torsion zusätzlichen Kräften ausgesetzt, die zu Änderungen der Fasergeometrie und damit Doppelbrechung führen. Durch die hohe intrinsische Doppelbrechung der untersuchten HC-Faser verhält sich diese ähnlich wie eine polarisationserhaltende Faser, so dass die optischen Achsen auch beim Verbiegen und Verdrehen der Faser erhalten bleiben. Trotzdem wird dabei eine zusätzliche Phasenverschiebung zwischen den Achsen induziert.

4.3 Änderung der Doppelbrechung der Faser durch Torsion

Um die Auswirkung dieser Phasenverschiebungen zu untersuchen, wurde durch Überlagerung eines f- und eines s-Prototypimpulses gleicher Intensität am Faserausgang ein linear polarisierter Puls hergestellt. Durch die interferometrische Erzeugung reagiert der Polarisationszustand dieses Pulses sehr sensitiv auf Änderungen der Doppelbrechung der Faser. Für die Messung wurde der Faserausgang mit Hilfe der Drehhalterung schrittweise gegenüber dem Fasereingang verdreht. Für jeden Drehwinkel wurden die Kreuzkorrelationspuren für den transmittierten Puls aufgenommen, aus denen dann sein Polarisationszustand, gegeben durch die Orientierung γ und das Hauptachsenverhältnis r , ermittelt wurde. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

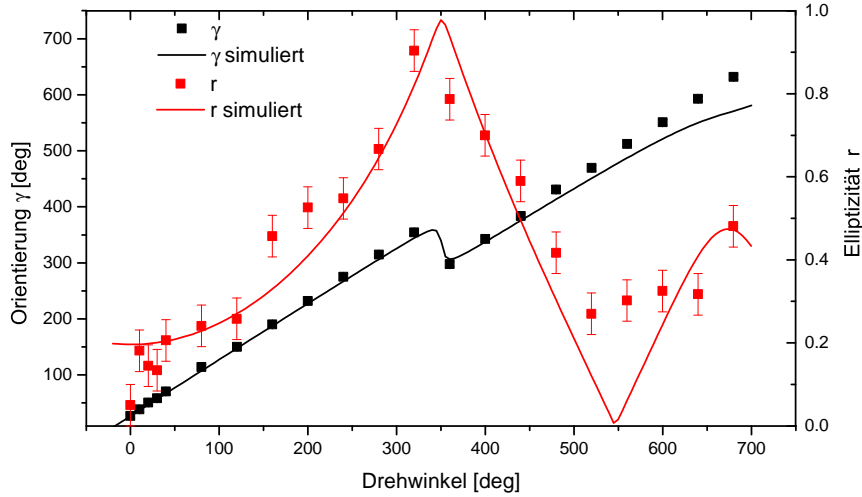


Abbildung 4.3: Änderung des Polarisationszustandes eines kurzen Pulses durch Verdrehen der Hollow-Core-Faser, dargestellt durch die Orientierung γ und Elliptizität des Pulses r . Der Fit wurde auf Basis eines einfachen Modells der Faser durchgeführt (siehe Test).

Wie erwartet ändert sich die Orientierung γ linear mit dem Drehwinkel. Der 90° -Sprung bei einem Drehwinkel von 360° erklärt sich dadurch, dass die Orientierung immer in Abhängigkeit von der großen Hauptachse gemessen wird und bei diesem Winkel die Polarisation zuerst zirkular wird und dann die bisherige große Hauptachse zur kleinen wird und umgekehrt.

Die Elliptizität r ändert sich also während einer vollständigen Drehung von linear zu zirkular, was einer Änderung der Phasenverschiebung zwischen schneller und langsamer Achse von ca. $\pi/2$ während einer 360° -Drehung entspricht.

Die Änderung der Doppelbrechung der Faser kann durch das in Abschnitt 2.6.2 vorgestellte Modell beschrieben werden, das kontinuierlich drehende Achsen annimmt und die Faser mit einer Serie von Wellenplatten mit infinitesimaler Doppelbrechung, die leicht gegeneinander verdreht sind, nähert. Gibt nun, wie in Gleichung 2.74 definiert, der Winkel α die Orientierung der Hauptachsen am Fasereingang und β die am Faserausgang an, schreibt sich die Jones-Matrix der Faser für einen Drehwinkel von $\beta - \alpha$:

$$J_{fb} = \prod_{n=0}^N \left\{ Rot(-\delta_n) \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(\frac{\Delta\phi}{N}) \end{bmatrix} \cdot Rot(\delta_n) \right\}, \quad (4.2)$$

mit der intrinsischen Phasenverschiebung $\Delta\phi = |\phi_f - \phi_s|$ zwischen den optischen Achsen und dem Winkel $\delta_n = \alpha + n\frac{\beta-\alpha}{N}$. Für $N \rightarrow \infty$ geht die Gleichung über in

$$J_{fb} = Rot(\beta) \cdot \begin{bmatrix} \cos(\Gamma) + i\frac{\Delta\phi}{2}\text{sinc}(\Gamma) & (\beta - \alpha)\text{sinc}(\Gamma) \\ -(\beta - \alpha)\text{sinc}(\Gamma) & \cos(\Gamma) - i\frac{\Delta\phi}{2}\text{sinc}(\Gamma) \end{bmatrix} \cdot Rot(\alpha), \quad (4.3)$$

mit $\Gamma = 1/2[(\phi_f - \phi_s)^2 + (\beta - \alpha)^2]^{1/2}$ [44]. Durch Simulation des Polarisationszustandes der transmittierten Pulse für die verschiedenen Drehwinkel mit Hilfe der Jones-Matrix aus Gleichung 4.3 war es zudem möglich, die nicht direkt messbare Phasenverschiebung der nullten Ordnung zwischen den beiden Achsen durch einen Fit der Messwerte aus Abbildung 4.3 zu bestimmen. Dieser Fit ergab einen Wert von $\Delta\phi = 19.77 \times \pi$. Für den Fit wurden nur die Drehwinkel bis 520° benutzt, da für größere Winkel zusätzliche Effekte wie Änderungen der Gruppengeschwindigkeit und polarisationsabhängige Verluste auftraten.

4.4 Rückreflexion des Pulses durch die Faser

Zur Kompensation der Einflüsse äußerer Kräfte auf die Doppelbrechung der Faser ist es notwendig, die Form der transmittierten Pulse zu detektieren. Doch gerade in endoskopischen Anwendungen ist es sehr schwierig, eine entsprechende Messung am Faserausgang durchzuführen. Daher wäre eine Methode wünschenswert, die Form des Pulses hinter der Faser vor dem Fasereingang detektieren zu können. Die Lösung dieses Problems besteht darin, den Puls, bzw. einen Teil des Pulses, zurück durch die Faser zu reflektieren.

Im Jones-Formalismus sind die Matrizen für den Durchgang durch dasselbe optische Element in entgegengesetzten Richtungen die Transponierten voneinander. Die Jones-Matrix J_{br} für den doppelten Durchgang durch die Faser ist daher gegeben durch

$$J_{br} = (J_{fb})^T \cdot J_{fb} = Rot(-\alpha) \cdot \begin{bmatrix} \exp(i2\phi_f(\omega)) & 0 \\ 0 & \exp(i2\phi_s(\omega)) \end{bmatrix} \cdot Rot(\alpha), \quad (4.4)$$

wobei J_{fb} die Jones-Matrix für den Durchgang durch die Faser in der üblichen Richtung ist (Gleichung 2.74).

Die Matrix J_{br} hängt nicht von der Orientierung β der optischen Achsen am Faserausgang ab. Daher laufen f- und s-Puls auch nach der Reflexion weiterhin auf der schnellen bzw. langsamen Achse der Faser und erfahren dabei noch einmal die gleiche Phasenverzögerung wie in der Hinrichtung. Der für die Kompensation nötige Vorchirp für den doppelten Durchgang sollte dementsprechend doppelt so groß sein wie der für den einfachen Durchgang (Tabelle 4.1).

Um das zu überprüfen, wurde eine Anzahl verschiedener Pulse mit den jeweils entsprechenden Vorchirps nach einfachem und doppeltem Faserdurchgang gemessen und verglichen. Ein einfaches Beispiel ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Der Puls besteht aus zwei linear entlang der beiden optischen Achsen der Faser polarisierten Pulsen. Zur Erzeugung dieses Pulses ist also keine Überlagerung von Prototypimpulsen nötig. Und wie erwartet stimmt die Form des Pulses mit dem verdoppelten Vorchirp nach zwei Durchgängen durch die Faser (Abbildung 4.4b) gut mit der Form des Pulses mit einfachem Vorchirp nach einem Durchgang überein (Abbildung 4.4a).

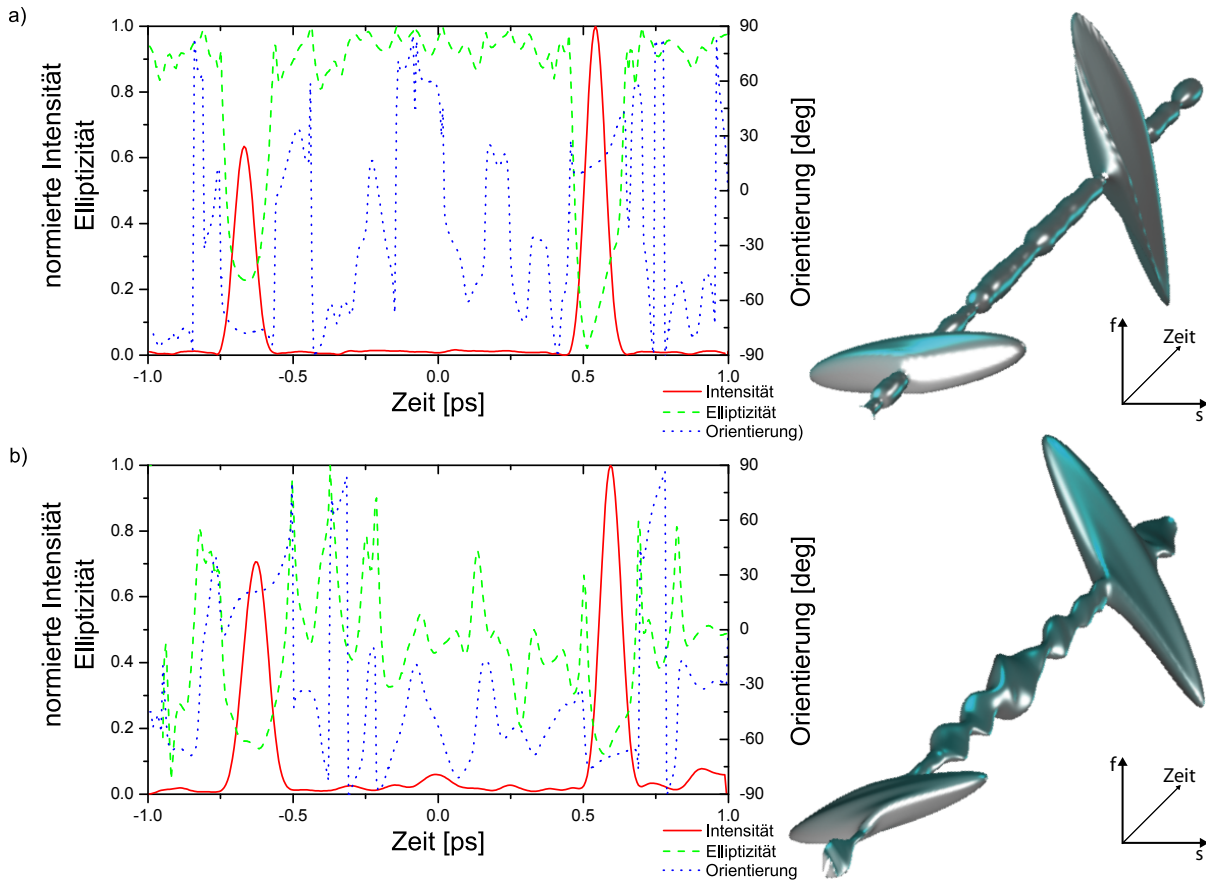


Abbildung 4.4: Pulse nach einfachem und doppeltem Faserdurchgang. Die Pulse bestehen aus einem f- und einem s-Puls in einem Abstand von 1200 fs. Abbildung a) zeigt einen Puls nach dem einfachen Faserdurchgang mit den Vorchirps aus 4.1. Der Puls in Abbildung b) ist nach dem zweiten Durchgang durch die Faser aufgenommen, zur Kompensation der Faser wurde der Vorchirp verdoppelt.

Für Pulse, die durch den Überlapp von Prototypimpulsen erzeugt werden, sind jedoch, um eine identische Pulsform zu erhalten, Anpassungen der relativen Intensität, des Phasenoffsets für die nullte Ordnung ϵ_c und des zeitlichen Abstandes nötig. Diese Abweichung von der Theorie hat mehrere Gründe. Die Anpassung des Abstandes ist nötig, da die Präzision des Pulsformers nicht groß genug ist, um durch einfaches Verdoppeln der Werte die Pulse genau zu überlagern. Zudem hat bei dem zu kompensierenden Abstand von 2280 fs zwischen schneller und langsamer Achse das Shaping Window bereits einen deutlichen Einfluss auf die Pulsintensitäten, der ebenfalls ausgeglichen werden muss. Zusätzlich hängt bei fast allen in dem Aufbau eingebauten optischen Elementen wie z.B. Spiegeln, Gittern, und Strahlteilern die Reflektivität von der Polarisation ab. Das erzeugt aufgrund der unterschiedlichen Strahlwege unterschiedliche Änderungen des Polarisationszustandes für einfachen und doppelten Faserdurchgang, die durch entsprechende Änderungen von Phase und Intensität kompensiert werden müssen.

Zur Untersuchung der Änderung der nullten Ordnung der Phase zwischen dem einfachen und dem doppelten Faserdurchgang wurden wieder für verschiedene Drehwinkel des Faserausgangs (und damit für verschiedene Phasenverschiebungen zwischen den Achsen) linear unter einem Winkel von 45° zu den optischen Achsen polarisierte Pulse erzeugt. Der Drehwinkel wurde dabei in 180° -Schritten geändert, um bei allen Messungen denselben

Einfluss durch die polarisationsabhängigen optischen Elemente zu haben.

Um die Unterschiede in der nullten Ordnung der Phase zu bestimmen, wurde die Intensität der Pulse hinter einem im Winkel von -45° zu den Faserachsen stehenden Polarisator durch Variation der Offsetphase ϵ_c minimiert. Der Theorie zufolge sollten die benötigten Kompensationsterme nach zwei Durchgängen durch die Faser (ϵ_{2c}) genau doppelt so groß sein wie die für einen Durchgang (ϵ_c). Im Experiment zeigte sich jedoch, dass die Differenz $\Delta\epsilon = 2\epsilon_c - \epsilon_{2c}$ eine von null verschiedene Konstante ist.

Die Größe der Konstante hängt stark von den verwendeten Optiken ab. Sie ändert sich z.B., wenn die Messung mit einem anderen Set von Drehwinkeln wiederholt wird (z.B. 90° , 270° , 450° , ... anstatt 0° , 180° , 360° , ...) oder die Silberspiegel im Aufbau durch dielektrische ersetzt werden. Die Messung in Abbildung 4.5 a) ergab $\Delta\epsilon = (0.32 \pm 0.02) \times \pi$ während die in 4.5 b) $\Delta\epsilon = (0.06 \pm 0.1) \times \pi$ ergab. Die Werte bei -180° und -270° wurden bei der Mittelwertbildung jeweils als Ausreißer ignoriert.

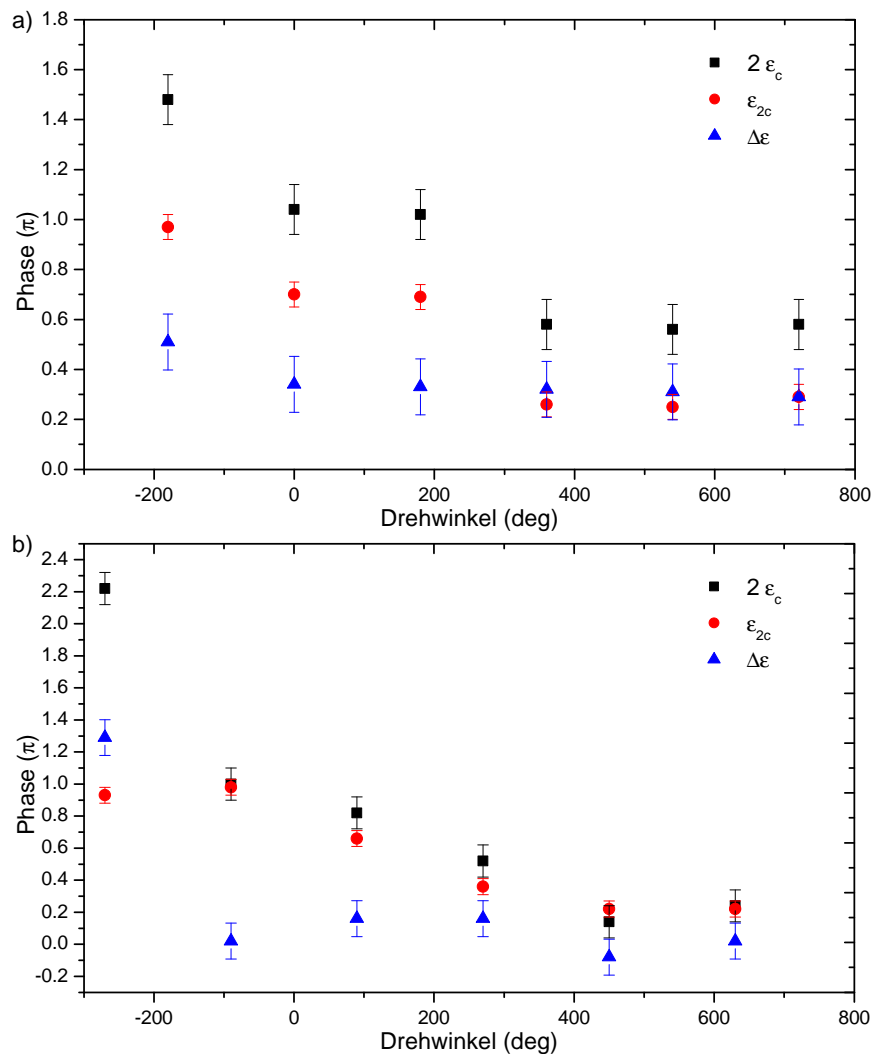


Abbildung 4.5: Differenz der nullten Ordnung der Phase, um nach einfachem und doppeltem Faserdurchgang einen unter 45° linear polarisierten Puls herzustellen, in Abhängigkeit vom Drehwinkel des Faserausgangs, jeweils in 180° -Schritten von a) -180° bis 720° und b) -270° bis 630°

4.5 Rekonstruktion der Pulsform

Gemäß der in Abschnitt 4.4 präsentierten Theorie ist es möglich, die Pulsform nach einmaligem Faserdurchgang aus dem rückreflektierten Puls zu rekonstruieren, wenn die Dispersion der Faser bekannt ist. Dies wurde anhand eines Beispieldpulses getestet. Der Puls war so geformt, dass er nach einem Durchgang durch die Faser die Form eines Doppelpulses aus zwei kurzen linear polarisierten Subpulsen im Abstand von 1200 fs hatte. Der erste Puls war parallel zur langsamen optischen Achse polarisiert, der zweite in einem Winkel von 45° dazu (Abbildung 4.6a). Zur Erzeugung dieses Pulses sind drei Prototyppulse nötig (ein f-Puls und 2 s-Pulse). In der Darstellung des rückreflektierten Pulses (Abbildung 4.6b) sind aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten entlang der Achsen und des damit verbundenen Auseinanderlaufens des 45° -Pulses alle drei Prototyppulse einzeln sichtbar.

Die unter 10 verschiedenen Polarisationsrichtungen aufgenommenen Kreuzkorrelationspuren des rückreflektierten Pulses wurden in LabView gefittet. Hierzu wurden mit dem Lab2-Paket drei Pulse generiert und unter Berücksichtigung ihrer globalen Phase zu einer Sequenz kombiniert. Für jede Kreuzkorrelationsspur wurden dann die Intensitäten, in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung, unter der die Spur aufgenommen wurde, angepasst. Die Pulsparameter wurden dann simultan mit der in LabView enthaltenen Simplex-Downhill-Methode (siehe Abschnitt 2.10) optimiert, um eine möglichst große Übereinstimmung mit allen Kreuzkorrelationsspuren zu erreichen. Die Fitparameter dabei waren die absolute Intensität der Pulse über alle Polarisationsrichtungen und die Phasen bis zur vierten Ordnung entlang beider Achsen.

Da die Kreuzkorrelation nicht alle Informationen über die Phase enthält, gibt es einige Randbedingungen, die erfüllt sein müssen, damit die Rekonstruktion möglich ist. Die Vorzeichen des linearen Chirps und des Chirps dritter Ordnung müssen bekannt sein, das heißt, entweder muss die Dispersion der Faser ungefähr bekannt sein oder es müssen z.B. XFROG-Spuren gemessen werden, um die Vorzeichen zu bestimmen. Zur Bestimmung der nullten Ordnung der Phase muss es zudem einen Überlapp zwischen einem s-Puls und einem f-Puls geben. Die gefitteten Parameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die aus den Parametern berechnete Pulsform ist in Abbildung 4.6c zu sehen.

Tabelle 4.2: Gefittete Parameter des Pulses aus Abbildung 4.6b nach dem doppelten Faserdurchgang

Parameter	Puls 1	Puls 2	Puls 3
Polarisation	f	s	s
nullte Ordnung Phase	$0.535 \times \pi$	0	0
Pulsposition	-390 fs	818 fs	187 fs
linearer Chirp	-11000 fs^2	7320 fs^2	7320 fs^2
quadratischer Chirp	$7.56 \times 10^5 \text{ fs}^3$	$5.75 \times 10^5 \text{ fs}^3$	$5.75 \times 10^5 \text{ fs}^3$
kubischer Chirp	$-5.23 \times 10^6 \text{ fs}^4$	$6.4 \times 10^6 \text{ fs}^4$	$6.4 \times 10^6 \text{ fs}^4$

Zur Berechnung der Pulsform nach einem Faserdurchgang wurden die Kompensationsterme (Tabelle 4.1) und die gemessene Differenz $\epsilon_{2c} - \epsilon_c = (0.55 \pm 0.04) \times \pi$ auf die gefitteten Werte addiert. Puls 1 wurde zudem zeitlich um -80 fs verschoben. Die Gründe für den relativ großen Fehler liegen nicht nur beim Fit, sie sind auch eine Konsequenz aus der Genauigkeit

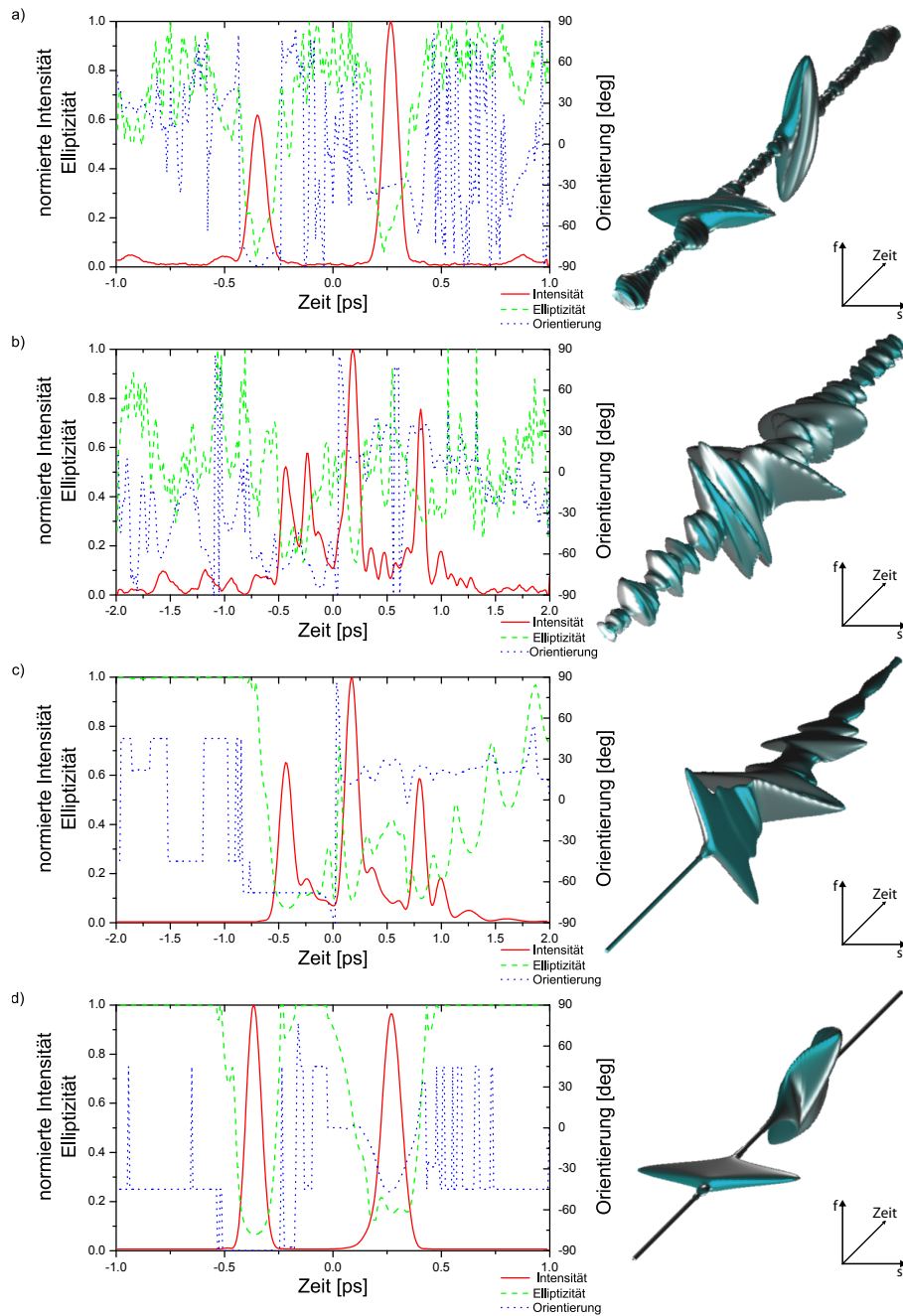


Abbildung 4.6: Rekonstruktion der Pulsform. In a) ist die gemessene Pulsform nach dem ersten Faserdurchgang dargestellt. Der erste Subpuls ist entlang der langsamen Achse polarisiert, der zweite im 45° -Winkel dazu und daher durch Überlagerung zweier Prototyppulse generiert. b) zeigt die gemessene Pulsform desselben Pulses nach der Rückreflexion durch die Faser. Aufgrund der unterschiedlichen Dispersion entlang der Faserachsen sind die Pulse gechirpt und überlagern sich nicht mehr. Der aus den gefitteten Parametern (Tabelle 4.2) erzeugte theoretische Puls ist in c) abgebildet. Durch Anwendung der Kompensationsterme und des $\epsilon_{2c} - \epsilon_c$ -Phasenoffsets auf diesen Puls kann die Form des Pulses nach dem einfachen Faserdurchgang rekonstruiert werden d).

der Kompensationsterme und der Güte des optischen Aufbaus. Der rekonstruierte Puls ist in Abbildung 4.6d abgebildet. Er zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem nach dem

einfachen Faserdurchgang gemessenen Puls (Abbildung 4.6a).

4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel der Experimente war es, zu untersuchen, wie sich die Doppelbrechung der Faser durch den Einfluss äußerer Kräfte am Beispiel des Verdrehens der Enden verhält und daraus zusätzliche Erkenntnisse über ihre optischen Achsen zu gewinnen. Ein weiteres Ziel war es eine Methode zu entwickeln, die Pulsform nach einem Durchgang durch die Faser aus einem rückreflektierten Puls zu rekonstruieren. Das dabei entwickelte Rekonstruktionsverfahren ist Teil unseres Patents »Method and system for generating laser pulses«.

Es hat sich gezeigt, dass anders als bei der von uns in früheren Experimenten untersuchten Step-Index-Faser [12], die Änderung der Elliptizität und Orientierung, zumindest für Drehwinkel bis etwa 520° , mit dem Modell der Faser mit konstant rotierenden Achsen (Abschnitt 2.6.2) beschrieben werden kann, und dass im Rahmen dieses Modells in der nullten Ordnung der Phase eine Verschiebung von $\Delta\phi = 19.77 \times \pi$ zwischen den optischen Achsen auftritt. Dass dieser Wert auf diese Weise bestimmt werden kann, ist interessant, weil die exakte Größenordnung dieser Phasenverschiebung nicht so einfach zugänglich ist, da sie aus der direkten Messung der Elliptizität nur bis auf ein Vielfaches von 2π genau bestimmt werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die Rekonstruktion aus der Rückreflexion grundsätzlich möglich ist. Lediglich die Information über den Winkel β , der die absolute Orientierung der Faserachsen am Faserausgang beschreibt, geht verloren. Die Ungenauigkeit der Methode ist vor allem durch das polarisationsabhängige Verhalten der optischen Elemente und die Ungenauigkeit der Pulsformung begründet. Letzteres ließe sich durch eine höhere Auflösung des Pulsformeraufbaus verbessern. Diese war beim verwendeten Ausbau dadurch beschränkt, dass einer der beiden LMCs nur über 128 Pixel verfügt. Durch die Verwendung von zwei Modulatoren mit 640 Pixeln und den entsprechenden Gittern und Linsen, um diese vollständig auszuleuchten, wäre eine deutliche Erhöhung der Auflösung möglich.

Eine weitere Verbesserung wäre möglich, wenn zur Detektion der Pulsform statt Kreuzkorrelationsmethoden wie POLLIWOG oder TURTLE [63, 64] benutzt würden, die mehr Informationen über die Phase des Pulses liefern.

Es ist zudem auch möglich, die Methode auf andere Arten von Fasern (z.B. bei Step-Index-Fasern) zu übertragen. Dann müsste allerdings gegebenenfalls eine andere Art der Pulsformung bzw. Kompensation verwendet werden.

5 Beeinflussung des Kontrastes durch Fluoreszenzanisotropie und polarisationsgeformte Pulse

Eine Möglichkeit, die durch polarisationsgeformte Pulse eröffnet wird, besteht darin, Pulse zu erzeugen, die in einer Polarisationsrichtung einen Prozess anregen und orthogonal dazu einen anderen. Dies könnte z.B. dazu genutzt werden, um in der Fluoreszenzmikroskopie zwei Fluorophore gleichzeitig anzuregen und ihr Signal dann über die Polarisation zu trennen. Damit dies allerdings überhaupt möglich ist, muss es zum einen möglich sein, beide Fluorophore selektiv anzuregen und zum anderen muss ihre Fluoreszenz selbst polarisiert sein, oder anders gesagt, müssen die Farbstoffe eine ausreichend hohe Fluoreszenzanisotropie besitzen.

Im Folgenden wird nun experimentell am Beispiel der beiden Fluoreszenzfarbstoffe Rhodamin B und Stilben 3 getestet, inwieweit eine solche orthogonale Anregung und Detektion möglich ist. Dazu wird zuerst untersucht, ob die beiden Fluorophore selektiv angeregt werden können. Anschließend wird die Änderung ihrer Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit von der Polarisation bei der Anregung mit linear polarisierten und polarisationsgeformten Pulsen gemessen.

Grundsätzlich können alle gezeigten Experimente auch mit den durch die Faser transmittierten Pulsen durchgeführt werden. Dass mit diesen Pulsen selektive zweiphotonische Anregung möglich ist, wurde von meinem Kollegen durch die Beeinflussung des Fluoreszenzkontrasts einer Mischung aus Rhodamin B und Coumarin 1 demonstriert [65].

5.1 Aufbau

Der für die Experimente genutzte Aufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Für die Versuche wurden verstärkte Pulse mit einer Repetitionsrate von 284 kHz und einer Zentralwellenlänge von 805 nm bei einem FWHM von 24.5 nm verwendet. Zur Pulsformung wurde der in Abschnitt 2.3.2 vorgestellte Aufbau mit entkoppelten Arrays eingesetzt. Für den Ausgleich der Intensität in beiden Polarisationsrichtungen, der aufgrund der Polarisationsabhängigkeit der Reflektivität der Gitter nötig ist, wurde eine zusätzliche Half-Wave-Plate (HWP) vor dem Pulsformeraufbau verwendet. Bei allen Messungen, bei denen nur eine Polarisationsrichtung benötigt wurde, wurde ein Polarisator hinter dem Aufbau platziert, um eine Polarisationskomponente wegzufiltern. Wenn, wie beim Messen der Absorptionskurven, Amplitudenformung nötig war, konnte der Aufbau einfach durch Entfernen der HWPs in einen entsprechenden Aufbau (Abschnitt 2.3.2) umgewandelt werden.

Die geformten Pulse mit Pulsenergien von bis zu 400 nJ wurden durch eine Linse mit einer Brennweite von $f = 500$ mm in eine mit der Farbstofflösung gefüllte Quarzküvette fokussiert. Die Fluoreszenz in Richtung des Lasers wurde mit zwei Linsen gesammelt und

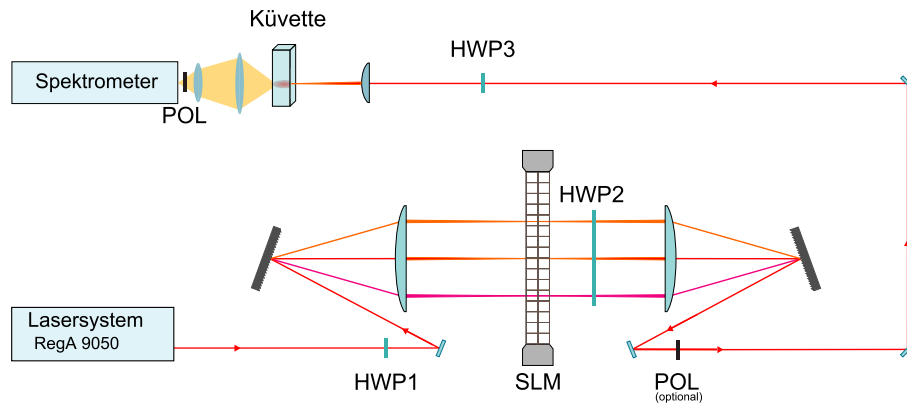


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

in ein Spektrometer hinter einem Polarisator fokussiert. Da das Drehen des verwendeten Polarisators die Strahlrichtung ändert und daher eine Rejustage der Einkopplung in das Spektrometer erfordert hätte, wurde seine Stellung immer auf horizontal gelassen. Zur Messung der Anisotropie wurde stattdessen eine weitere HWP benutzt, deren Drehung einen geringeren Einfluss auf den Strahlweg hat.

Die Form der Laserpulse wurde wieder durch die Aufnahme von Kreuzkorrelationsspuren unter verschiedenen Polarisationsrichtungen (siehe Abschnitt 3.3.3) detektiert. Derselbe Algorithmus, mit dem aus den Kreuzkorrelationsspuren der Polarisationszustand für jeden Zeitpunkt berechnet wird, wurde darüber hinaus benutzt, um aus den gemessenen Spektren für jede Wellenlänge die Anisotropie zu berechnen.

5.2 Aufnahme der zweiphotonischen Absorptionsspektren

In einem ersten Vorexperiment wurden die in Abbildung 5.2 gezeigten zweiphotonischen Absorptionsspektren von Rhodamin B und Stilben 3 aufgenommen. Hierzu wurden mittels Amplitudenformung aus dem Laserspektrum schmale Gauß-Spektren mit einem FWHM von 2.5 nm ausgeschnitten und die Fluoreszenz in Abhängigkeit der Zentralwellenlänge aufgenommen. Da aufgrund der Gaußform des Laserspektrums die Energie der ausgeschnittenen Spektren von der Zentralwellenlänge abhängt, wurde die Messung mit einer zweiphotonischen Diode wiederholt und die Fluoreszenzsignale durch das Diodensignal geteilt. Die gemessenen Kurven zeigen deutlich die unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeit der Absorption beider Farbstoffe.

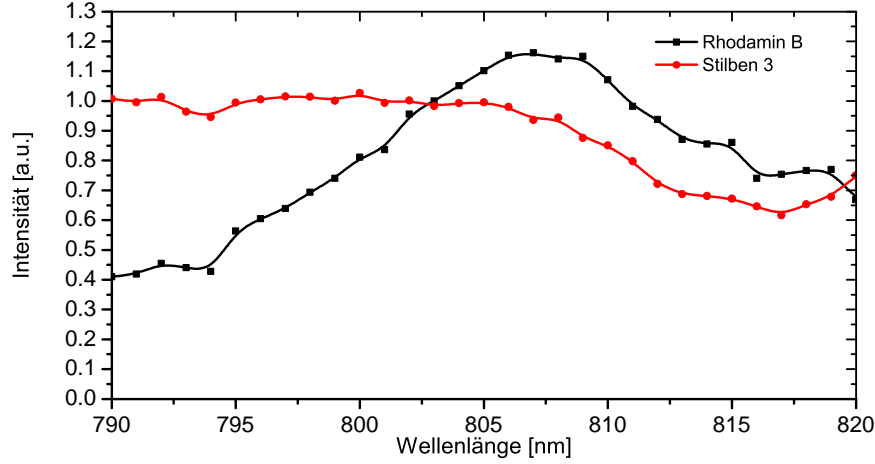


Abbildung 5.2: Zweiphotonische Absorptionsspektren für Rhodamin B (schwarze Quadrate) und Stilben 3 (rote Kreise).

5.3 Änderung des Kontrasts mit phasengeformten Pulsen

Um zu untersuchen, inwieweit der Kontrast zwischen der Fluoreszenz der beiden Farbstoffe mit geformten Pulsen beeinflusst werden kann, wurden Phasen der Form

$$\varphi(\lambda) = \frac{b}{6} \left[2\pi \left(\frac{c_0}{\lambda} - \frac{c_0}{\lambda_0} \right) \right]^3 \quad (5.1)$$

verwendet. Die Vorfaktoren sind dabei so gewählt, dass b dem quadratischen Chirp entspricht, wenn λ_0 gleich der Zentralwellenlänge des Lasers ist. Der Kontrast wurde über die Formel

$$k = \frac{I_{Sti3} - I_{RhoB}}{I_{Sti3} + I_{RhoB}} \quad (5.2)$$

berechnet, wobei I_{RhoB} und I_{Sti3} die über alle Wellenlängen aufintegrierten Intensitäten der Spektren von Rhodamin B und Stilben 3 sind. Um die Parameter b und λ_0 zu finden, die den Kontrast möglichst stark zugunsten eines der Farbstoffe beeinflussen, wurden diese mittels eines evolutionären Algorithmus optimiert, wobei nur das Modulator-Array, das den horizontal polarisarten Puls erzeugt, verwendet wurde und die vertikale Pulskomponente mit einem Polarisator weggefiltert wurde. Die normierten Fluoreszenzspektren der jeweils besten Optimierung sind im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum eines kurzen Pulses in Abbildung 5.3 zu sehen. Die gefundenen Parameter und gemessenen Werte sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Fluoreszenzintensitäten der optimierten Pulse liegen zwar unter einem Zehntel derjenigen des kurzen Pulses, aber sie führen zu einer deutlich sichtbaren Kontraständerung. Die Differenz zwischen den Kontrasten der beiden Optimierungen, die als Maß dafür gesehen werden kann, wie gut die selektive Anregung bei dieser Farbstoffmischung funktioniert, beträgt $\Delta k = 0,386$.

Zur Überprüfung, ob die Anregung der beiden Bänder des Stilben 3 von der Pulsform beeinflusst werden kann, wurde zudem versucht den Kontrast zwischen der rechten und linken Flanke des Stilben 3 Spektrums zu optimieren. Diese Optimierungen konnten jedoch keine signifikante Änderung des Kontrasts herbeiführen.

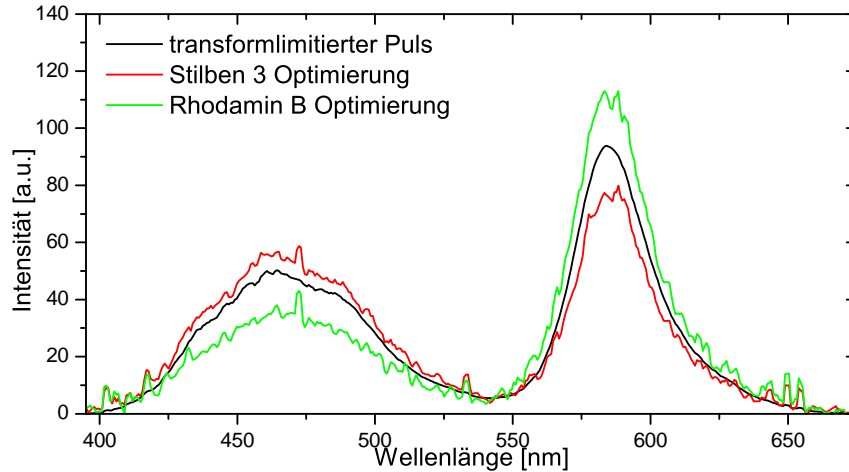


Abbildung 5.3: Fluoreszenzspektren bei Anregung mit einem kurzen Puls (schwarz), einem für Stilben 3 optimierten Puls (rot) und einem für Rhodamin B optimierten Puls (grün). Die Spektren sind so normiert, dass ihre aufintegrierten Intensitäten gleich sind.

Tabelle 5.1: Pulsparameter und gemessene Werte der optimierten Pulse, jeweils gerundet auf 3 Stellen. Die Intensität von Stilben 3 wurde von 400 nm bis 540 nm gemessen, die von Rhodamin B von 560 nm bis 560 nm und die Gesamtintensität von 400 nm bis 560 nm.

	Kurzer Puls	Opti Stilben 3	Opti Rhodamin B
b	—	-1210000	-731000
λ_0	—	794 nm	819 nm
I_{gesamt}	327000	29400	21200
$I_{Stilben3}$	160000	16500	7900
$I_{RhodaminB}$	159000	12100	12700
Kontrast	0,0024	0,156	-0,230

Um eine kontinuierliche Änderung des Kontrastes zu sehen, wurden Scans von λ_0 für feste Werte von b durchgeführt. Diese Messungen wurden unabhängig voneinander mit beiden Arrays des Modulators durchgeführt. Zwei typische Kurven einer solchen Messung sind in Abbildung 5.4 zu sehen.

Wie aufgrund der Form der Absorptionskurven zu erwarten, ist die Stilben 3 Fluoreszenz bei kürzeren Wellenlängen λ_0 stärker, während die Rhodamin B Fluoreszenz bei längeren Wellenlängen λ_0 größer wird. Die maximale Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten in einer solchen Messung gefundenen Wert liegt in der Größenordnung von $\Delta k = 0,3$. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die gemessenen Kontraste wegen der geringeren Fluoreszenzintensität (siehe Abbildung 5.4) ungenauer sind, wenn λ_0 am Rand des Laserspektrums liegt.

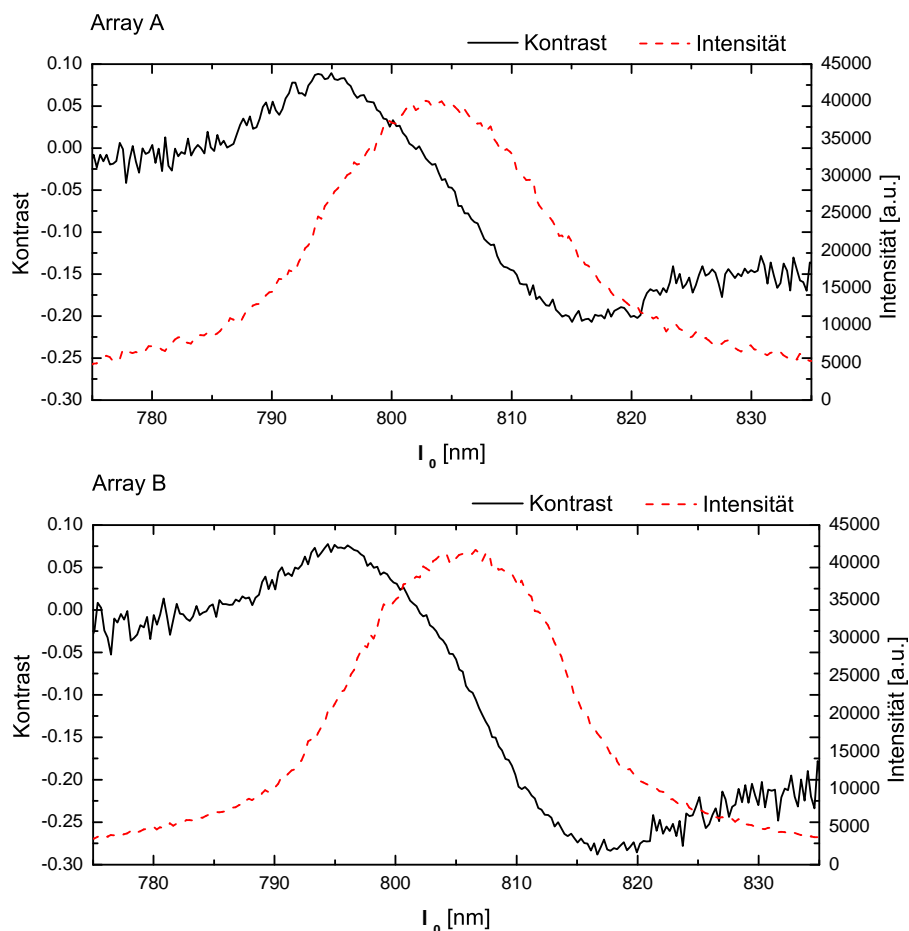


Abbildung 5.4: Phasenscans mit $b = 5 \times 10^5 \text{ fs}^3$. Gemessen wurde der Kontrast zwischen Rhodamin B und Stilben 3 (schwarze Kurve) und die Summe beider Intensitäten (rote Kurve). Die Messung wurde mit beiden Arrays (Array A und Array B) des Modulators unabhängig voneinander durchgeführt.

5.4 Polarisationsabhängige Kontraständerung bei der Anregung mit einem linear polarisierten Puls

Wie in Abschnitt 2.7.6 hergeleitet, hängt der Fluoreszenzkontrast zweier Farbstoffe mit unterschiedlicher Anisotropie davon ab, unter welcher Polarisationsrichtung die Fluoreszenz betrachtet wird. Durch die Wellenlängenabhängigkeit der gemessenen Anisotropie von Stilben 3 ist es dabei möglich, mit der Mischung aus Stilben 3 und Rhodamin B verschiedene Fälle zu demonstrieren. Dazu wurde die Mischung mit einem kurzen linear geformten Puls angeregt und Spektren unter verschiedenen Polarisationsrichtungen aufgenommen. Abbildung 5.5 zeigt eine Auswahl der Spektren.

Aus diesen wurde die in Abbildung 5.6 gezeigte Darstellung des Fluoreszenzspektrums errechnet. Am Abfallen der Stilben 3 Anisotropie in der Mitte des Spektrums und dem 90° -Sprung der Orientierung bei 460 nm erkennt man deutlich die beiden Bänder des Stilben 3 Spektrums.

Drei Intervalle aus dem Stilben 3 Spektrum sollen im Folgenden genauer untersucht werden, der Bereich von 400 nm – 420 nm, der senkrecht zum anregenden Puls polarisiert ist, der

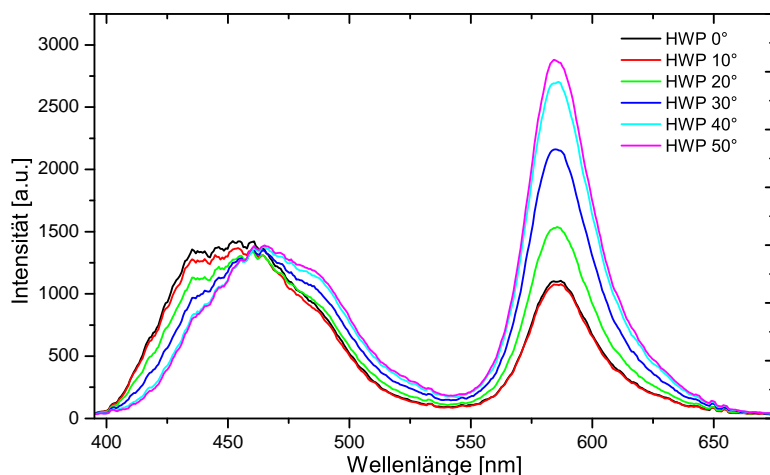


Abbildung 5.5: Spektren der Stilben 3 Rhodamin B Mischung für verschiedene Winkel von HWP3.

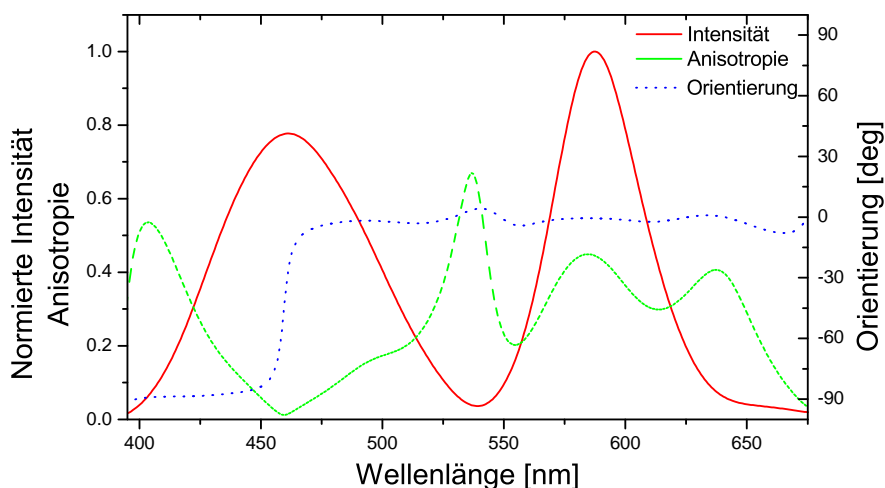


Abbildung 5.6: Darstellung der Emissionspektren, berechnet aus den Spektren in Abbildung 5.5. Der Graph zeigt die über alle Polarisationsrichtungen integrierte Intensität (rot), die Anisotropie (grün) und die Orientierung (blau) für jede Wellenlänge.

Bereich 450 nm – 470 nm, dessen gemessene Anisotropie gegen null geht, und der Bereich von 450 nm – 470 nm, dessen gemessene Anisotropie der von Rhodamin B entspricht. Abbildung 5.7 zeigt für alle drei Intervalle und das gesamte Rhodamin B Spektrum die Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung, wobei die einzelnen maximalen Intensitäten der einzelnen Kurven jeweils auf 1 normiert sind.

Der aus den normierten Intensitätskurven berechnete Kontrast zeigt im Wesentlichen das in Abschnitt 2.7.6 beschriebene Verhalten. Der orthogonal polarsierte Bereich (400 nm – 420 nm) zeigt wie zu erwarten eine besonders große Änderung des Kontrasts. Die Änderung im mittleren Bereich (450 nm – 470 nm) kommt vor allem durch die hohe Anisotropie des Rhodamins zustande und ist im Vergleich immer noch größer als die mit geformten Pulsen erreichte Änderung. Der Kontrast zwischen dem Rhodamin B und dem letzten Bereich (520 nm – 540 nm) bleibt auf Grund der gleichen Anisotropie nahezu konstant.

5.4 Polarisationsabhängige Kontraständerung bei der Anregung mit einem linear polarisierten Puls

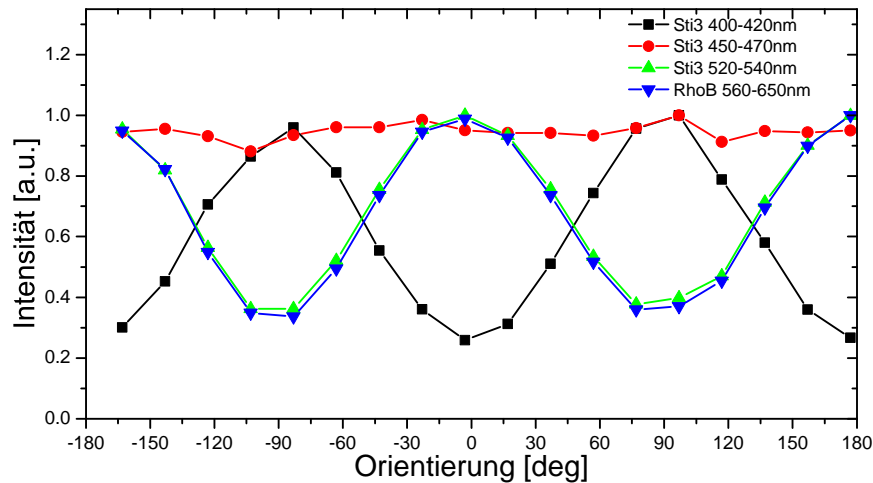


Abbildung 5.7: Normierte Intensität in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung für den linken (400 nm – 420 nm, schwarz), den mittleren (450 nm – 470 nm, rot) und den rechten (520 nm – 540 nm, grün) Teil des Stiben 3 Spektrums im Vergleich zum vollständigen Rhodamin B Spektrum (560 nm – 650 nm, blau).

Durch Fit mit einer Sinusfunktion aus den Kurven berechnete Werte für die gemessene Anisotropie und die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Kontrast sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

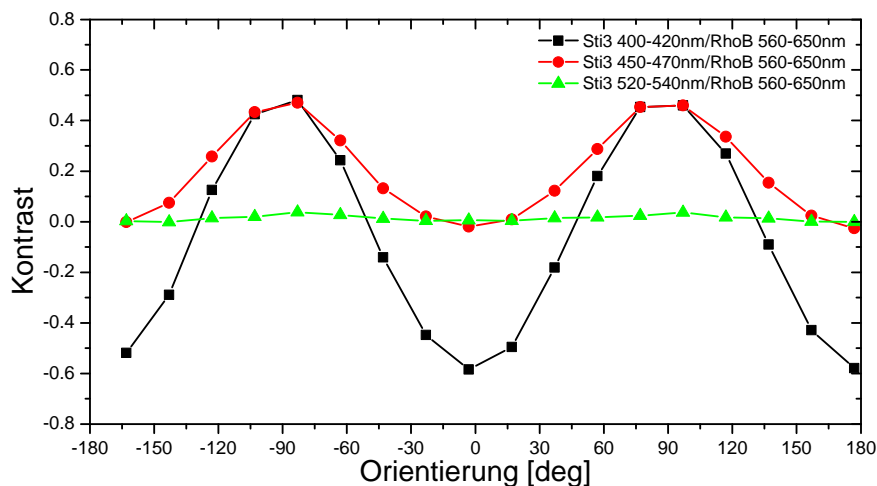


Abbildung 5.8: Polarisationsabhängige Änderung des Kontrasts für den linken (400 nm – 420 nm, schwarz), den mittleren (450 nm – 470 nm, rot) und den rechten (520 nm – 540 nm, grün) Teil des Stiben 3 Spektrums gegenüber dem vollständigen Rhodamin B Spektrum (560 nm – 650 nm).

Tabelle 5.2: Anisotropie a und Kontrastdifferenz Δk für die in Abbildung 5.7 und 5.8 gezeigten Kurven

Wellenlängenbereich	a	Δk
400 nm – 420 nm	$0,48 \pm 0,10$	$1,08 \pm 0,02$
450 nm – 470 nm	$0,015 \pm 0,005$	$0,50 \pm 0,02$
520 nm – 540 nm	$0,38 \pm 0,07$	$0,030 \pm 0,004$
560 nm – 650 nm	$0,40 \pm 0,07$	–

5.5 Kontraständerung bei gleicher Fluoreszenzanisotropie durch polarisationsgeformte Pulse

Bei der Anregung mit einem linear polarisierten Puls zeigt der Kontrast zwischen Rhodamin B und dem Bereich des Stilben 3 Spektrums zwischen 520 nm und 540 nm keine Änderung in Abhängigkeit von der Polarisation. Gemäß der in Abschnitt 2.7.6 hergeleiteten Theorie sollte es jedoch möglich sein, eine solche Änderung mit einem polarisationsgeformten Puls zu erzeugen, der in horizontaler Richtung den einen Farbstoff und in vertikaler den anderen selektiv anregt. Der für das Experiment verwendete Puls ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Beide Subpulse haben eine Phase der in Gleichung 5.1 gezeigten Form mit $A = 5 \times 10^5 \text{ fs}^3$. Der horizontale Puls $\lambda_0 = 792 \text{ nm}$ regt Stilben 3 effizienter an und der vertikale $\lambda_0 = 816 \text{ nm}$ führt zu einer effizienteren Anregung von Rhodamin B. Diese Parameter wurden auf Basis der in Abbildung 5.4 gezeigten Kurven gewählt, um einen hohen Kontrast und eine möglichst gleiche Intensität in beiden Polarisationsrichtungen zu erreichen.

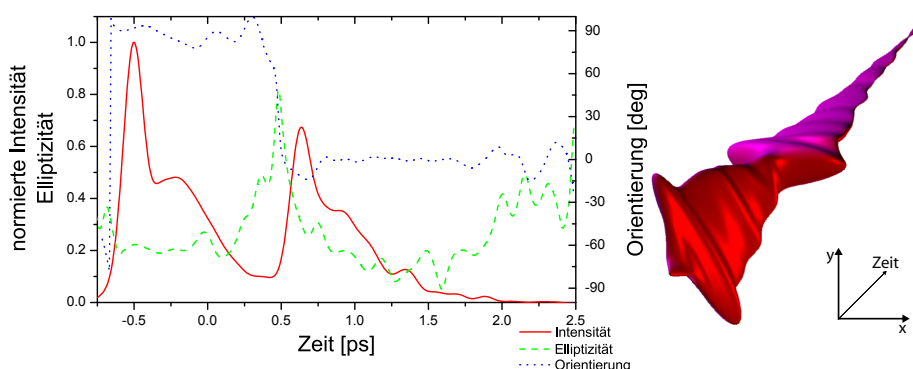


Abbildung 5.9: Pulsform, um Stilben 3 horizontal und Rhodamin B vertikal selektiv anzuregen. Der Graph links zeigt die Zeitentwicklung der Intensität (rot), der Elliptizität (grün) und der Orientierung (blau) des Pulses. Rechts ist eine dreidimensionale Darstellung des Pulses zu sehen.

Auch für diesen Puls wurden Spektren unter verschiedenen Polarisationsrichtungen aufgenommen (Abbildung 5.10) und eine dreidimensionale Darstellung (Abbildung 5.10) des Emissionsspektrums berechnet, wobei deutlich zu sehen ist, dass die Selektivität vor allem durch die unterschiedlich effiziente Anregung des Rhodamin B erreicht wird, während das Stilben 3 Signal für alle Polarisationsrichtungen gleich bleibt.

5.5 Kontraständerung bei gleicher Fluoreszenzanisotropie durch polarisationsgeformte Pulse

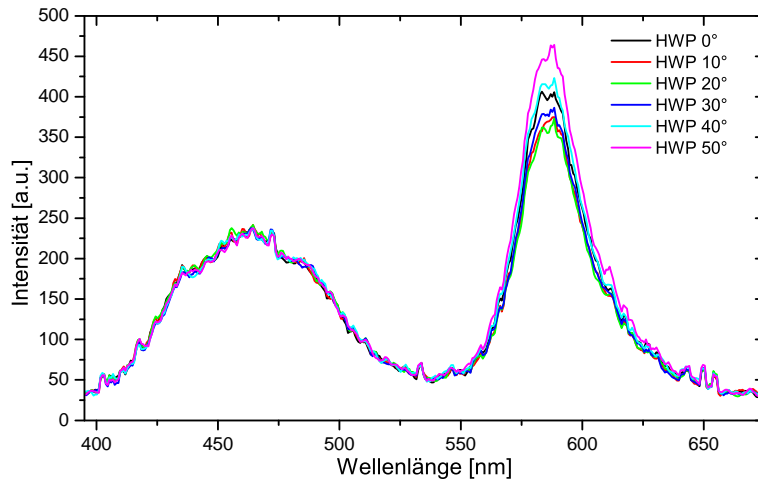


Abbildung 5.10: Spektren der Stilben 3 Rhodamin B Mischung für verschiedene Winkel von HWP3 bei der Anregung mit dem polarisationsgeformten Puls.

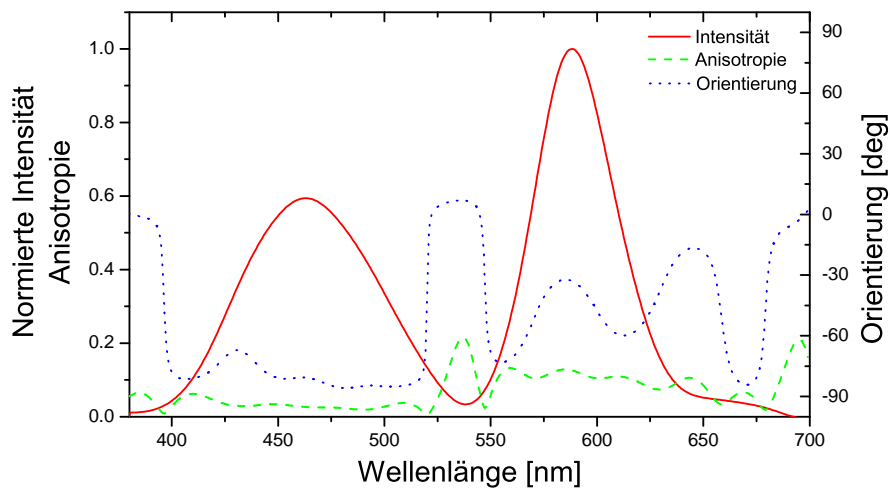


Abbildung 5.11: Darstellung der Emissionspektren, berechnet aus den Spektren in Abbildung 5.10. Der Graph zeigt die über alle Polarisationsrichtungen integrierte Intensität (rot), die Anisotropie (grün) und die Orientierung (blau) für jede Wellenlänge.

Auch hier wurden die Intensitäten von 520 nm bis 540 nm und von 560 nm von 650 nm aufintegriert und auf die jeweilige Maximalintensität normiert. Abbildung 5.12 zeigt den Kontrast zwischen den normierten Intensitäten im Vergleich zum gemessenen Kontrast des linearen Pulses.

Während der Kontrast beim linearen Puls konstant bleibt, ändert sich der Kontrast beim polarisationsgeformten Puls von $-0,02$ bis $0,15$, was die Möglichkeit, den Kontrast bei gleicher Anisotropie mit Hilfe polarisationsgeformter Pulse zu ändern, zeigt.

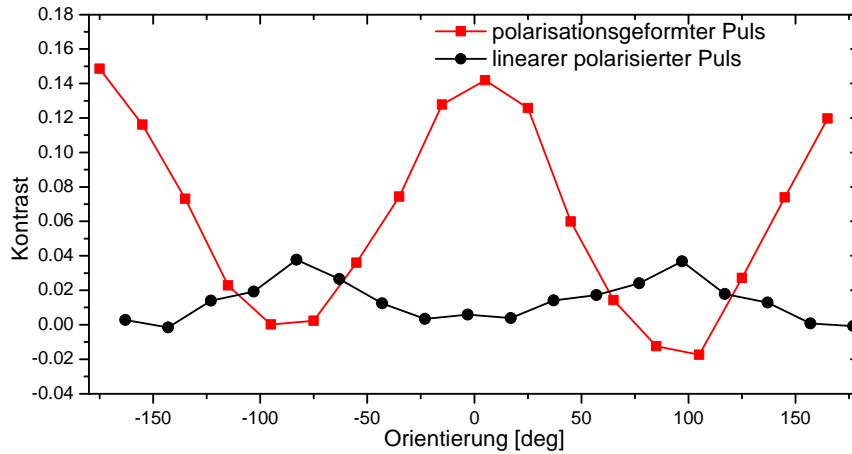


Abbildung 5.12: Kontrast zwischen dem 520 nm - 540 nm Bereich des Stilben 3 Spektrums und dem Rhodamin B Spektrum für die in Abbildung 5.11 (rot) und Abbildung 5.6 (schwarz) gezeigten Messungen.

5.6 Zusammenfassung

In den durchgeführten Experimenten wurde eine verbesserte Signaltrennung von zwei Farbstoffen mit ähnlicher Fluoreszenzanisotropie über die Polarisation durch die Verwendung polarisationsgeformter Pulse gezeigt. Dieses Verfahren könnte für bildgebende Methoden in der Biologie oder Medizin nützlich sein. Es kann zudem nicht nur bei Anwendungen, bei denen Farbstoffe in Lösung untersucht werden, verwendet werden, sondern auch in Kombination mit anderen Arten nichtlinearer Mikroskopie wie SHIM oder dem Einsatz von Nanokristallen als lokale Sonden [66, 67].

6 Selektive Anregung dreiphotonischer Fluorophore

6.1 Einleitung

Während die Zweiphotonenmikroskopie mittlerweile eine recht verbreitete Technik ist, ist die Dreiphotonenmikroskopie erst in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Ihre Vorteile gegenüber der Zweiphotonenmikroskopie liegen in einer höheren räumlichen Auflösung und höheren Eindringtiefen ins Gewebe, was durch die in vivo Abbildung der subkortikalen Strukturen eines intakten Mäusegehirns mit dieser Technik demonstriert wurde [68].

Eine selektive Anregung dreiphotonischer Prozesse mittels geformter Pulse wurde meines Wissens bisher experimentell noch nicht gezeigt, sondern lediglich die Unterdrückung von ungewollter dreiphotonischer Absorption gegenüber zweiphotonischer [15]. Ziel dieses Teiles der Arbeit war es deshalb, die selektive Anregung von dreiphotonischer Fluoreszenz anhand der Farbstoffe p-Terphenyl (PTP) und BM-Terphenyl (BMT) zu erreichen.

6.2 Aufbau

Für die Untersuchung der dreiphotonischen Anregung wurde der Messaufbau gegenüber den Experimenten zur Fluoreszenzanisotropie teilweise umgebaut. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Die Experimente wurden mit verstärkten Pulsen mit einer Repetitionsrate von 286 kHz und einer Zentralwellenlänge von 805 nm bei einem FWHM von 22 nm durchgeführt. Als Modulatoraufbau wurde der in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Aufbau zur Erzeugung linear polarisierter in Phase und Amplitude geformter Pulse verwendet. Die geformten Pulse wurden mit einer Linse der Brennweite $f = 300$ mm in die mit der Farbstofflösung gefüllte Küvette fokussiert. Zur Vermeidung nichtlinearer Effekte wurde die Pulsenergie auf 280 nJ begrenzt. Die Fluoreszenz wurde aufgrund der gegenüber den zweiphotonischen Farbstoffen deutlich schwächeren Fluoreszenz senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Laserpulse mit einem Photomultiplikator detektiert, der deutlich empfindlicher als das zuvor verwendete Spektrometer ist. Da der Photomultiplikator jedoch keine spektrale Trennung der Signale ermöglicht, wurde keine Farbstoffmischung sondern es wurden reine Lösungen von PTP und BMT vermessen. Zum Schutz vor Streulicht im sichtbaren und infraroten Bereich wurden zwei Buntglasfilter (BG 39 und UG 11) vor dem Photomultiplikator aufgestellt.

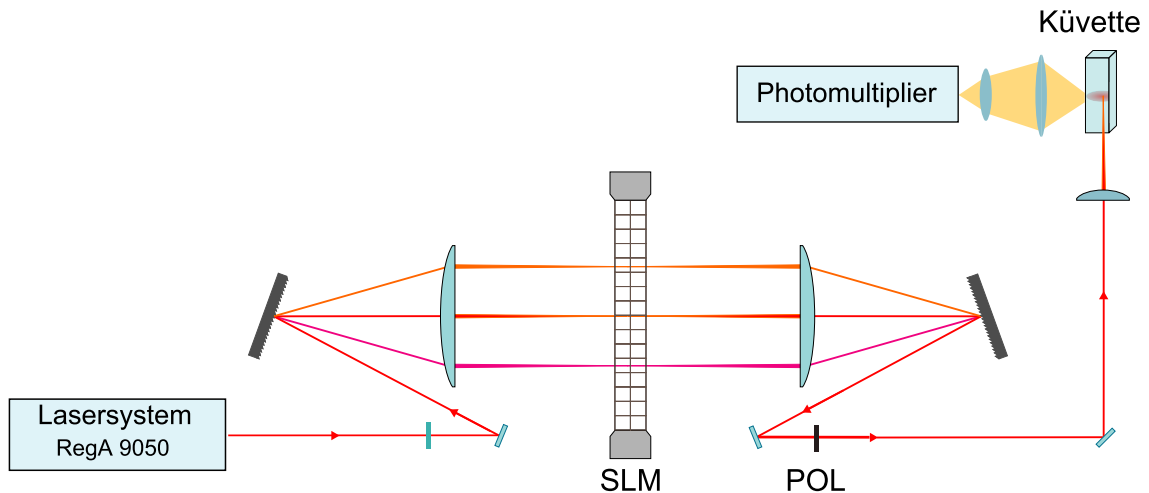


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

6.3 Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Laserintensität

Um zu überprüfen, ob das gemessene Signal wirklich aus einer dreiphotonischen Anregung stammt, wurde die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Pulsenergie gemessen, indem die Transmission T des Pulsformers in Schritten von 0,05 von $T = 0,05$ bis $T = 1$ variiert wurde. Die doppellogarithmische Darstellung der Messwerte in Abbildung 6.2 zeigt lineare Steigungen von $2,73 \pm 0,03$ (BMT) und $2,76 \pm 0,02$ (PTP). Dies bedeutet, dass hauptsächlich ein dreiphotonisches Signal gemessen wird, aber es auch Anteile eines ein- oder zweiphotonischen Signals gibt, bei denen es sich vermutlich um das nicht vollständig gefilterte Streulicht der Laserpulse handelt.

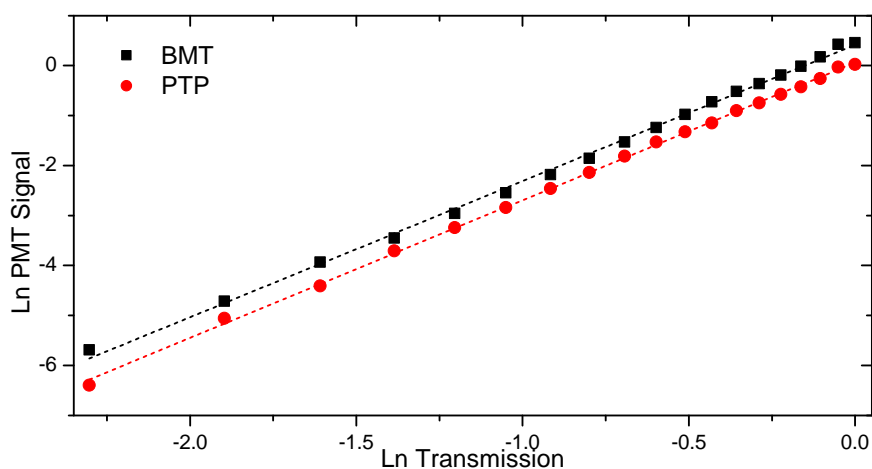


Abbildung 6.2: Doppellogarithmische Darstellung der Fluoreszenzintensität von BMT (schwarze Quadrate) und PTP (rote Kreise) in Abhängigkeit von der Transmission des Modulators.

6.4 Aufnahme der dreiphotonischen Absorptionsspektren

Wie für die zweiphotonischen Farbstoffe in Abschnitt 5.2 wurde auch für die PTP und BMT die Fluoreszenzintensität für schmale, durch Amplitudenformung erzeugte, Gauß-Spektren in Abhängigkeit von der Zentralwellenlänge gemessen. Aus Mangel eines geeigneten wellenlängenunabhängigen dreiphotonischen Prozesses als Referenz war es nicht möglich aus diesen Kurven die dreiphotonischen Absorptionskurven der Farbstoffe zu bestimmen. Das Verhältnis beider Messungen in Abbildung 6.3 zeigt jedoch das aus dem Verlauf der einphotonischen Absorption (Abbildung 3.8) erwartete Verhalten einer erhöhten Absorption von BMT bei kürzeren und von PTP bei längeren Wellenlängen.

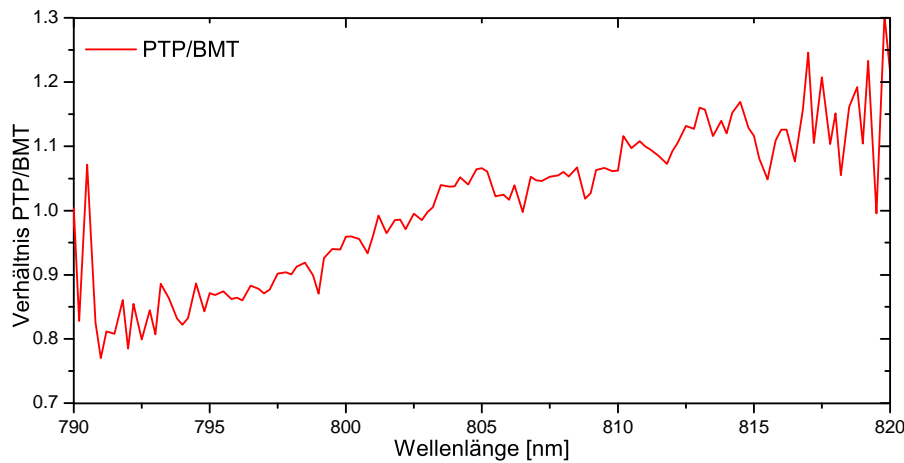


Abbildung 6.3: Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von PTP und BMT in Abhängigkeit von der Zentralwellenlänge eines mit Amplitudenformung aus dem Laserspektrum ausgeschnittenen Gauß-Spektrums mit einem FWHM von 5 nm.

6.5 Selektive Anregung von BMT und PTP

Für die selektive Anregung wurden zwei Typen von Phasenfunktionen getestet, die schon bei der selektiven Anregung der zweiphotonischen Farbstoffe verwendete Funktion dritter Ordnung

$$\varphi(\lambda) = \frac{b}{6} \left[2\pi \left(\frac{c_0}{\lambda} - \frac{c_0}{\lambda_0} \right) \right]^3 \quad (6.1)$$

und eine Sinusfunktion der Form

$$\varphi(\lambda) = A \sin(b(\lambda - \lambda_0)). \quad (6.2)$$

Für diese Phasenfunktionen wurde bei konstanten Parametern A und b die Fluoreszenzintensität der beiden Farbstoffe in Abhängigkeit von λ_0 aufgenommen. Aus diesen Messungen wurde für jedes λ_0 der Kontrast k über die Formel

$$k = \frac{I_{PTP} - I_{BMT}}{I_{PTP} + I_{BMT}} \quad (6.3)$$

6 Selektive Anregung dreiphotonischer Fluorophore

bestimmt, wobei I_{PTP} und I_{BMT} die normierten mit dem Photomultiplier gemessenen Fluoreszenzsignale von p-Terphenyl (PTP) und BM-Terphenyl (BMT) sind. Zwei dieser Messungen sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Beide Messungen erreichen eine Differenz von etwa $\Delta k = 0.15$ zwischen höchstem und niedrigstem Kontrast und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven. Diese wurden durch Berechnung der Fluoreszenzintensitäten über die Gleichung

$$I_{\text{dye}} \sim \int_{-\infty}^{\infty} |E^{(3)}(\Delta)|^2 \text{TPA}_{\text{dye}}(\omega) d\omega \quad (6.4)$$

berechnet, wobei die Literaturwerte für die einphotonische Absorption (Abbildung 3.8) als Näherung für die dreiphotonische Absorption $\text{TPA}_{\text{dye}}(\omega)$ verwendet wurden.

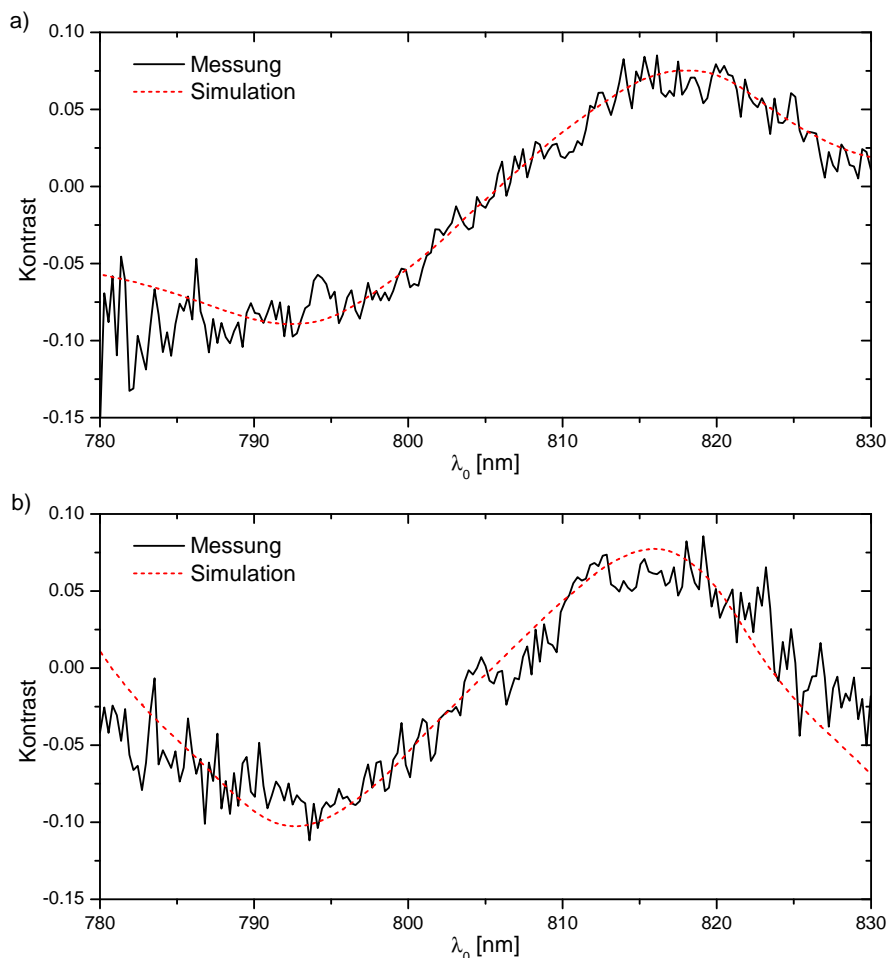


Abbildung 6.4: Kontrastmessung (durchgezogene Linien) und -simulation (gestrichelte Linie) der Fluoreszenzsignale von PTP und BMT für verschiedene spektrale Phasen in Abhängigkeit von λ_0 . (a) zeigt die Phase dritter Ordnung mit $b = 2 \times 10^5 \text{ fs}^3$ und (b) die Sinusfunktion mit $A = 25$ rad und $b = 0,05432 \text{ nm}^{-1}$.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Experiment konnte demonstriert werden, dass selektive Anregung mit geformten Pulsen auch bei dreiphotonischen Anregungen experimentell realisiert werden kann.

Zudem zeigte sich eine große Übereinstimmung der dreiphotonischen Absorptionskurven von p-Terphenyl und BM-Terphenyl mit den einphotonischen Absorptionskurven.

7 Erzeugung und Untersuchung von mit Alkalimetallen dotierten superfluiden Heliumtröpfchen

Das ursprüngliche Thema meiner Dissertation war die kohärente Kontrolle von mit Alkalimetallen dotierten superfluiden Heliumtröpfchen. Dieses Projekt wurde als Teil der Zusammenarbeit unserer Arbeitsgruppe und der von Professor Scheier an der Universität Innsbruck im Rahmen eines DACH-Projekts konzipiert.

Aufgrund zahlreicher Verzögerungen des Projektbeginns war es im Rahmen meiner Dissertation nur möglich den Aufbau der Apparatur fertigzustellen und einige erste Vorexperimente durchzuführen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Thematik, die geplanten Experimente und den aktuellen Stand des Projekts gegeben.

7.0.1 Superfluide Heliumtröpfchen

Wegen ihrer einzigartigen experimentellen Möglichkeiten gelten superfluide Heliumtröpfchen als „ultimative“ Matrix [69]. Sie werden normalerweise hergestellt, indem Heliumgas durch eine Düse ins Vakuum expandiert wird (siehe Abbildung 7.1). Durch die dabei auftretende adiabatische Kühlung kondensieren die Atome zu flüssigen Tröpfchen. Nach einer Strecke, die etwa dem tausendfachen des Düsendurchmessers entspricht, ist die Tröpfchenbildung weitestgehend abgeschlossen und die entstandenen Tröpfchen beginnen sich durch das Abdampfen einzelner Atome weiter auf Temperaturen von 0,37 K (^4He) bzw. 0,15 K (^3He und ^4He - ^3He -Gemische) abzukühlen. 1 eV Wärme entspricht in etwa dem Abdampfen von 1600 ^4He oder 4300 ^3He Atomen.

Dabei entstehen Tröpfchen aus einigen Hundert bis zu 10^4 Heliumatomen mit Durchmessern im Nanometerbereich. Größere Tröpfchen mit über 10^6 Atomen können durch die Expansion von flüssigem Helium erzeugt werden. Durch die Expansion von superfluidem Helium bei Temperaturen zwischen 1,6 K und 4,2 K können schließlich Tröpfchen mit $10^{10} - 10^{12}$ Atomen und Größen von 1 – 3 mm hergestellt werden. Diese Tröpfchen sind in der Lage, jede beliebige Substanz in sich aufzunehmen. Im Experiment geschieht dies zumeist in einer Pick-Up-Zelle. Die Wahrscheinlichkeit $P_k(z)$, dass ein Heliumtröpfchen beim Durchfliegen der Strecke z insgesamt k Teilchen aufnimmt, ist dabei durch eine Poisson-Verteilung

$$P_k(z) = \frac{(\sigma n z)^k}{k!} e^{-\sigma n z} \quad (7.1)$$

gegeben, wobei σ der Einfangquerschnitt und n die Teilchendichte ist [70].

Substanzen mit abgeschlossenen Elektronenschalen sind „heliophil“ und werden im Inneren des Tröpfchens eingeschlossen, während sich „heliophobe“ Substanzen wie Alkalimetallatome und ihre kleinen Cluster in „Gruben“ an der Tröpfchenoberfläche anlagern. Dies erlaubt es, mit ihnen die Oberflächendynamik der Tröpfchen zu untersuchen [71]. Es wurde

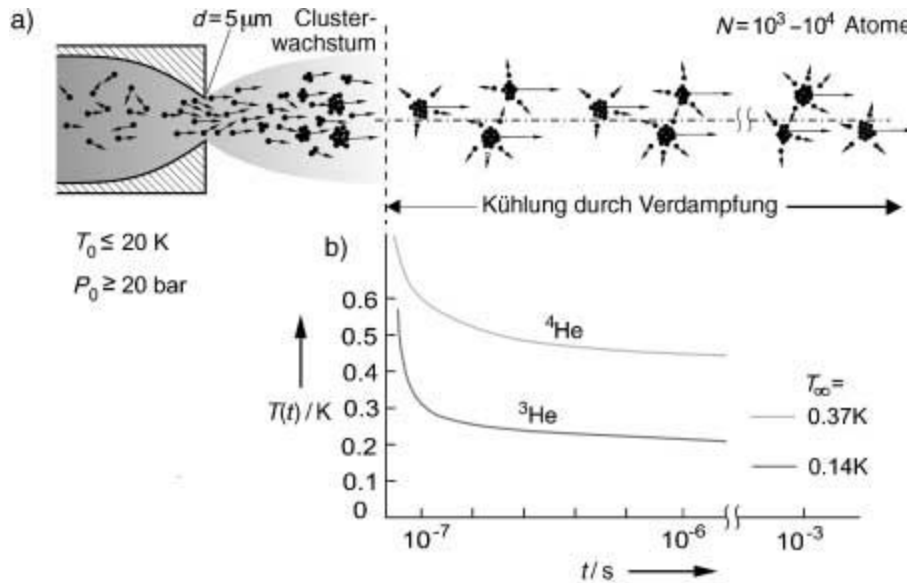


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Erzeugung von Heliumtröpfchen, entnommen aus [69].

beobachtet, dass sequenziell ausgenommene Natriumatome auf der Oberfläche zu Na_2 - und Na_3 -Molekülen rekombinieren. Dabei haben die eigentlich instabileren Dimere im Triplett- und Trimere im Quartettzustand eine höhere Tendenz am Tröpfchen haften zu bleiben, wohingegen sich die stabileren Singulett- und Dublett-Spezies auf Grund der höheren frei werdenden Bindungsenergie mit größerer Wahrscheinlichkeit vom Tröpfchen lösen [72, 69]. Erst wenn die Cluster eine bestimmte Größe erreichen, sinken sie in das Tröpfchen ein. Für Natrium konnte durch das Verschwinden der primär an der Tröpfchenoberfläche stattfindenden Penning-Ionisation gezeigt werden, dass dies bei Clustergrößen $n \geq 21$ eintritt [73]. Für Kalium wird das Einsinken bei Clustergrößen $n \geq 78$ vorhergesagt [74]. Die Superfluidität von ^4He -Tröpfchen konnte anhand der Rotationsspektren von SF_6 demonstriert werden [75]. Eine weitere Bestätigung wurde durch den Vergleich der Rotationsspektren von Carbonylsulfid in ^4He - und ^3He -Tröpfchen erbracht [76]. Hierbei waren im superfluiden ^4He die scharfen Linien des Rotationsspektrums zu sehen, während das Spektrum beim normal flüssigen ^3He keine Rotationsstruktur zeigte, sondern nur aus einem einzigen sehr breiten Peak bestand. Es zeigte sich zudem, dass durch das zusätzliche Dotieren der ^3He -Tröpfchen mit 60 ^4He -Atomen, die eine superfluide Hülle um das Carbonylsulfid-Molekül bilden, das Rotationsspektrum wieder hergestellt werden kann. Ein anderer Beweis wurde durch die Spektroskopie der Phononenflügel von Glyoxal erbracht. Dabei zeigt sich bei superfluiden ^4He -Tröpfchen eine Lücke im Spektrum zwischen der Nullphononenlinie und dem Phononenflügel. In den normalflüssigen ^3He -Tröpfchen hingegen gibt es keine solche Lücke [77].

Auf Grund der Superfluidität können sich die eingelagerten Teilchen frei bewegen und werden von der Heliummatrix nur wenig beeinflusst, weshalb sie auch als „Weiche Matrix“ bezeichnet wird. Darüber hinaus bildet das Tröpfchen für das Teilchen eine Art „persönlichen Kryostaten“, da es sich durch das Abdampfen weiterer Heliumatome wieder auf die oben genannten Temperaturen abkühlt.

Helium ist über den gesamten Spektralbereich vom fernen IR bis hin zum Vakuum-UV vollständig transparent. Daher ist es möglich, die eingelagerten Atome und Moleküle mit Laserlicht anzuregen und spektroskopisch zu untersuchen, ohne dass die Photonen von der

Matrix absorbiert werden. Durch anschließende Detektion in einem Massenspektrometer können Rückschlüsse auf die angeregten Prozesse gezogen werden.

7.0.2 Geplante Experimente

Mit den dotierten Heliumtröpfchen sind Experimente zu zwei Themenkomplexen geplant. Der erste Themenkomplex umfasst die kohärente Kontrolle von Alkalidimeren. Dabei sollen Experimente wiederholt werden, die in der Vergangenheit bereits an Alkalidimeren in der Gasphase durchgeführt wurden [78, 79, 80]. Diese Resultate sollen mit den Ergebnissen der Gasphasenexperimente verglichen werden, um den Einfluss der Heliummatrix zu untersuchen. Diese kann, wie Pump-Probe-Experimente [81] gezeigt haben, auf Grund reduzierter Anharmonizität zu einer deutlichen Änderung der Dynamik führen.

Der zweite Themenkomplex bezieht sich auf die Erzeugung von Alkali-Helium-Exciplexen

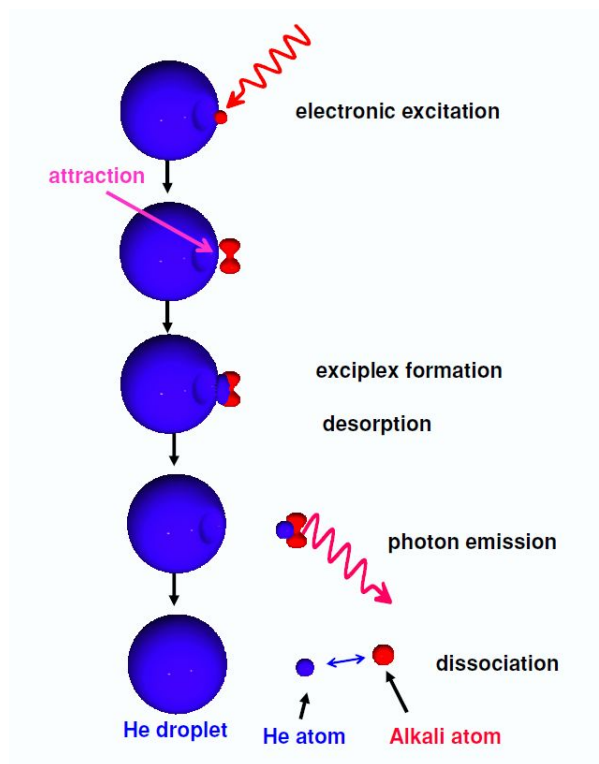


Abbildung 7.2: Erzeugung eines Alkali-Helium-Exciplexes. Ein Alkaliatom wird durch Laseranregung in einen p-Zustand gebracht. Das angeregte Alkaliatom geht eine Bindung mit einem Heliumatom ein, das sich entlang der Knotenebene des p-Orbitals nähert, wodurch der Exciplex entsteht. Gibt das Alkaliatom die Anregungsenergie wieder ab, zerfällt der Exciplex (entnommen aus [82]).

(siehe Abbildung 7.2). Das sind Moleküle, die aus einem angeregten Alkaliatom und einem oder mehreren Heliumatomen bestehen und im Grundzustand nicht stabil sind. Dabei sollte getestet werden, inwieweit die Erzeugung von Exciplexen mit geformten Pulsen optimiert werden kann und ob es gelingt die Zahl der gebundenen Heliumatome zu beeinflussen. Hieraus sollten Rückschlüsse auf die Dynamik der Exciplexbildung gezogen werden. Weitere Informationen zu Alkali-Helium-Exciplexen können den folgenden Publikationen

entnommen werden [83, 84, 85].

7.0.3 Ionisation von Kaliumdimeren

Das Dimer K_2 ist ein gutes Modellsystem für kohärente Kontrolle, da seine Potentialkurven weitestgehend bekannt sind und die Übergangsenergien im Bereich der Wellenlängen des verwendeten Lasersystems liegen. Zudem wurde für dieses Molekül bereits gezeigt [1], dass es besser durch polarisationsgeformte als durch linear polarisierte Laserpulse ionisiert werden kann. Dies liegt darin begründet, dass bei der dreiphotonischen Ionisation von Kalium sowohl Σ - als auch Π -Zustände angeregt werden müssen (siehe Abbildung 7.3). Dabei benötigt der $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ Übergang ein parallel und der $(2)^1\Pi_g A^1 \leftarrow \Sigma_u^+$ Übergang ein senkrecht zur Molekülachse polarisiertes elektromagnetisches Feld [1]. Pump-Probe-Messungen wurden für K_2 sowohl im Molekularstrahl als auch mit dotierten Heliumtröpfchen durchgeführt [86, 81]. Der wichtigste Ionisationspfad von K_2 (siehe Abbildung 7.3) geht einphotonisch aus dem $X^1\Sigma_g^+$ Grundzustand in den angeregten $A^1\Sigma_u^+$ Zustand. Die Anregung erzeugt ein Wellenpaket, das mit einer Periode von $T_A^{K_2} \cong 500$ fs im $A^1\Sigma_u^+$ Zustand oszilliert. Die Anregung des Wellenpakets ereignet sich in der Nähe des inneren Umkehrpunktes. Aus dem $A^1\Sigma_u^+$ Zustand findet eine Zweiphotonen-Ionisation statt, wobei das effektive Franck-Condon-Fenster durch den resonanten Zwischenzustand $(2)^1\Pi_g$ erzeugt wird. Bei einer Wellenlänge von 833,7 nm findet die Ionisation am äußeren Umkehrpunkt statt [87]. Bei kürzeren Wellenlängen, wie den in dieser Arbeit verwendeten 805 nm, wandert der Franck-Condon-Punkt nach innen [86].

Da nun das Wellenpaket während einer Oszillationsperiode den Franck-Condon-Punkt zweimal durchquert, oszilliert das Pump-Probe-Signal mit der halben Frequenz des $A^1\Sigma_u^+$ Zustands und hat daher eine Periode von 250 fs.

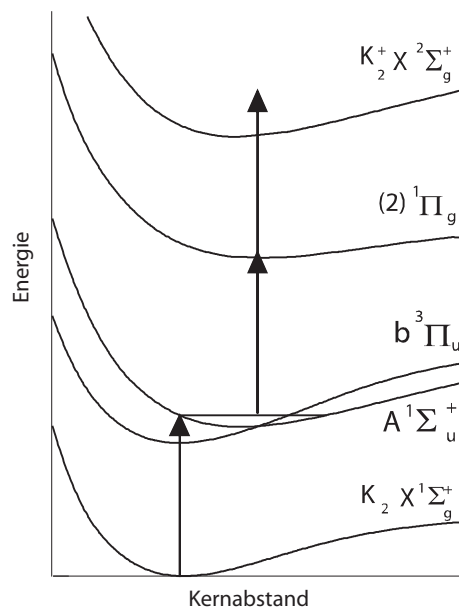


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Ionisation von K_2 bei 805 nm.

7.0.4 Aufbau

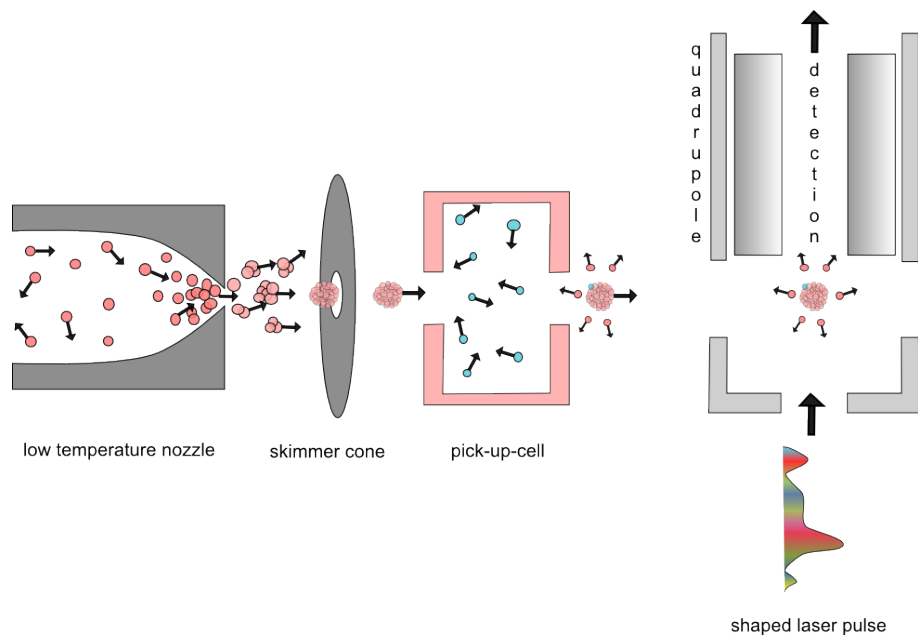


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Heliumtröpfchen-Apparatur, entnommen aus [88]. In der Quellenkammer findet die Kondensation der Tröpfchen nach der Expansion aus der Düse statt. Anschließend fliegen die Tröpfchen durch einen Skimmer und nehmen in der Pick-Up-Zelle die Alkaliatome auf. Diese werden in der Detektorkammer mit geformten Pulsen ionisiert und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer detektiert.

Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 7.4 zu sehen. Er besteht aus insgesamt drei Kammern. Die erste ist die Quellenkammer, in der die Heliumtröpfchen erzeugt werden. Die Kammer mitsamt der Quelle ist eine Leihgabe der Arbeitsgruppe von Professor Scheier von der Universität Innsbruck. Da die Kammer in unserem Aufbau um 90° gedreht gegenüber dem Innsbrucker Aufbau eingebaut werden musste, um die Turbopumpe von unten statt von der Seite anschließen zu können, war es notwendig, die Verstelleinheit der Heliumquelle umbauen zu lassen.

Die Heliumquelle besitzt eine $5\ \mu\text{m}$ Düse, die durch einen Kryostaten (CTI-CRYOGENICS 8001 und 8300) mit einem Temperatur-Kontroller (LAKSHORE 331) bis auf etwa 10 K gekühlt werden kann. Zur Erzeugung der Tröpfchen wird das Helium mit einem Druck von über 20 bar in die Kammer expandiert.

Die Pick-Up-Kammer wird durch einen Skimmer von der Quellenkammer getrennt. In ihr befindet sich eine Pick-Up-Zelle, mit der die Heliumtröpfchen dotiert werden. Die Zelle wurde von Tarek Salha und Marek Hild in Rahmen ihrer Master- bzw. Bachelorarbeit konstruiert und in der Studentenwerkstatt hergestellt. Um sie nachfüllen zu können, ohne sie komplett ausbauen zu müssen, besitzt sie einen kleinen herausnehmbaren Tiegel im Inneren. Der Hohlraum der Zelle hat eine Höhe von 29 mm und einen Durchmesser von 20 mm. Die Bohrungen, durch die die Tröpfchen hindurchgeschossen werden, haben einen Durchmesser von 3 mm. Die Zelle ist mit einem Heizdraht und einem Temperaturfühler versehen und sie ist auf einer x-y-Verstelleinheit befestigt, von der sie durch eine Teflonschicht thermisch getrennt ist.

Die letzte Kammer ist die Detektorkammer. Sie ist von der Pick-Up-Kammer durch eine 5 mm-Lochblende getrennt. Sie enthält das Quadrupolmassenspektrometer (QMG 420,

BALZERS). In den späteren Experimenten soll die Ionisation der sich auf den Tröpfchen befindlichen Alkaliatome und -moleküle mit dem Laser durchgeführt werden. Für die Justage und Charakterisierung der Apparatur wurde jedoch zusätzlich eine Elektronenkanone beschafft, um die Heliumtröpfchen direkt ionisieren zu können.

Alle drei Kammern werden von doppelflutigen Turbopumpen der Firma PFEIFER bepumpt mit Pumpleistungen von 2200 l/s (Quellenkammer), 330 l/s (Pick-Up-Kammer) und 500 l/s (Detektorkammer). Die Quellen- und Pick-Up-Kammer teilen sich als Vorpumpen eine Reihenschaltung aus einer Drehschieberpumpe und einer Rootspumpe. Die Detektorkammer hat für den Vordruck eine eigene Drehschieberpumpe.

Für den gesamten Aufbau wurden keine neuen Kammern und Pumpen beschafft, sondern vorhandene aus dem Bestand der Arbeitsgruppe verwendet. Lediglich eine Reihe von Adaptern zum Verbinden der einzelnen Elemente des Aufbaus und die Fensterflansche zum Einstrahlen des Lasers mussten neu angefertigt werden.

7.0.5 Erste Spektren

Für die ersten Spektren wurde die Ionisation mit einer Elektronenkanone durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei dieser Art der Ionisation das Restgasspektrum deutlich das Spektrum der Heliumtröpfchen dominiert (Abbildung 7.5). Bei niedrigen Massen enthält es die zu erwartenden Peaks von He (4 amu), C (12 amu), N (14 amu), O (16 amu), OH (17 amu), H₂O (18 amu), N₂ (28 amu), O₂ (32 amu) und CO₂ (44 amu). Bei höheren Massen sind zahlreiche Peaks zu sehen, die sich in etwa mit einer Periode von 14 amu wiederholen. Da dies genau der Masse von CH₂ entspricht, ist davon auszugehen, dass es sich dabei um Bestandteile bzw. Fragmente der Pumpenöls mit verschiedenen langen Kohlenwasserstoffketten handelt.

Die einzelnen Heliumtröpfchen sind im Massenspektrum erst nach Abzug des Restgases als Massenpeaks bei Vielfachen von 4 amu klar zu erkennen (siehe Abbildung 7.6).

7.0.6 Pick-Up von Gas-Clustern

Als Nächstes wurde der Pick-Up von anderen Atomen und Molekülen getestet. Hierzu wurden verschiedene Gase in die Pick-Up-Kammer eingeleitet und Massenspektren in Abhängigkeit der Düsentemperatur, des Heliumdrucks und des Drucks in der Pick-Up-Kammer aufgenommen. Die hier gezeigten Messungen wurden mit Stickstoff (N₂, 28 amu) und Argon (Ar, 40 amu) durchgeführt. Zur Aufnahme der Restgasspektren wurde jeweils das Ventil zwischen Pick-Up und Detektorkammer soweit geschlossen, dass der direkte Heliumstrahl geblockt wird, das Restgas aus der Pick-Up-Kammer aber weiter in die Detektorkammer diffundieren kann.

In allen aufgenommenen Differenzspektren kann die Bildung von Clustern der aufgenommenen Atome und Moleküle beobachtet werden. In den mit Stickstoff aufgenommenen Spektren (Abbildung 7.7) ist deutlich eine Erhöhung jedes siebten Helium-Peaks, also bei allen Vielfachen von 28 amu bis zu 308 amu, zu sehen. Dies bedeutet, dass alle Cluster bis zu 11N₂ in den Tröpfchen gebildet werden. Beim Pick-Up von Argon (Abbildung 7.8) ist bei niedrigen Argondrücken neben einem hohen Peak bei der Masse 80 amu, die zwei Argonatomen entspricht, auch eine Erhöhung der nachfolgenden Peaks zu beobachten, was

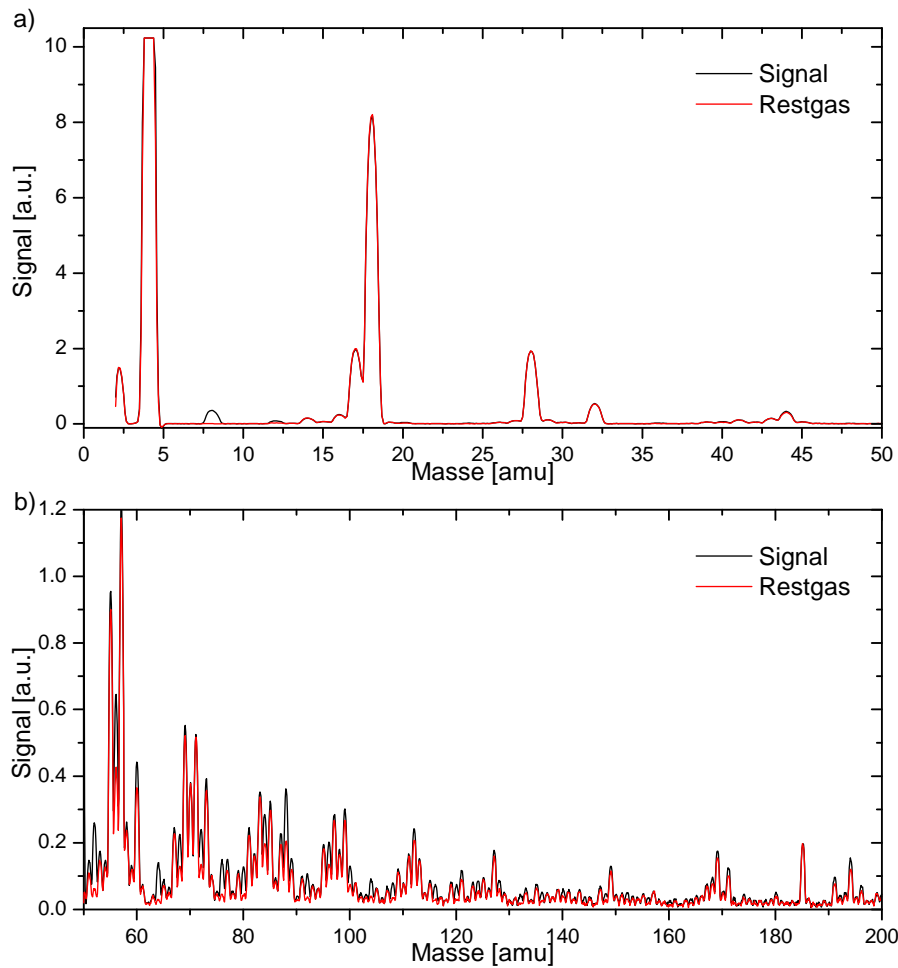


Abbildung 7.5: Spektrum des Heliumtröpfchenstrahls und des Restgases. Zur Messung des Restgasspektrums wurde das Ventil zwischen Pick-Up- und Detektor-Kammer genau so weit geschlossen, dass der direkte Heliumstrahl geblockt wird. Abbildung a) zeigt ein Spektrum von 2 bis 50 amu, das sich vor allem aus den üblichen Bestandteilen der Luft zusammensetzt. Das mit 10mal höherer Empfindlichkeit von 50 amu bis 200 amu gemessene Spektrum in Abbildung b) entsteht vor allem aus Bestandteilen bzw. Fragmenten des Pumpenöls.

bedeutet, dass dort Cluster aus zwei Argonatomen und mehreren Heliumatomen gebildet werden. Bei höheren Argondrücken sind auch noch größere Argoncluster zu beobachten. Auf Grund des Messbereichs des Quadrupols, der bei 510 amu endet, besteht der größte sichtbare Cluster aus 12 Argonatomen und hat eine Masse von 480 amu.

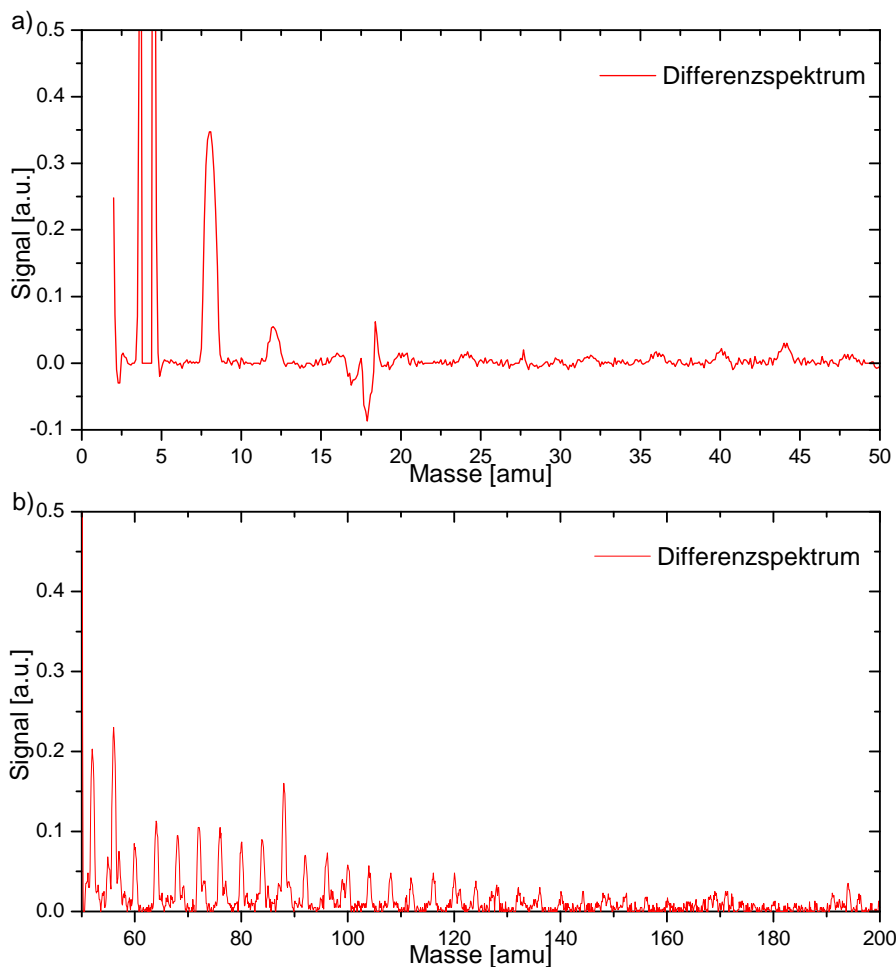


Abbildung 7.6: Differenz der in Abbildung 7.5 gezeigten Massenspektren.

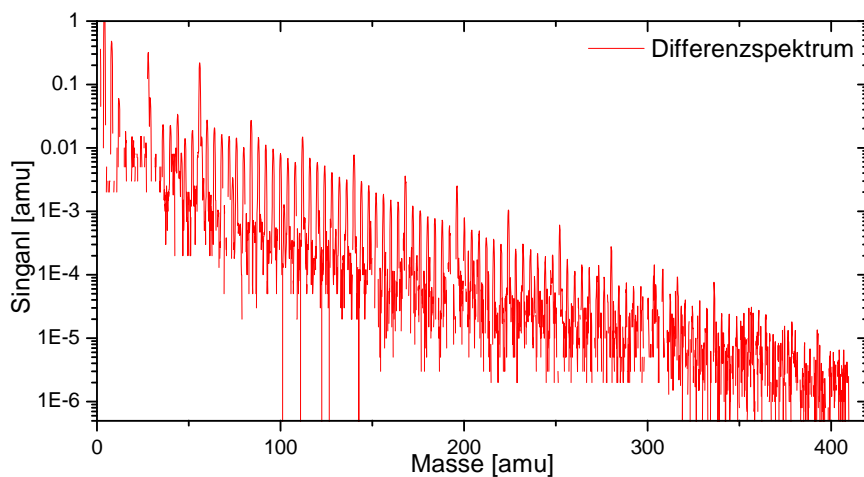


Abbildung 7.7: Differenzspektrum des Stickstoff-Pick-Ups, aufgenommen bei einem Heliumdruck von 30 bar, einer Düsentemperatur von 14 K und einem Stickstoffdruck von 10^{-5} mbar in der Pick-Up-Kammer.

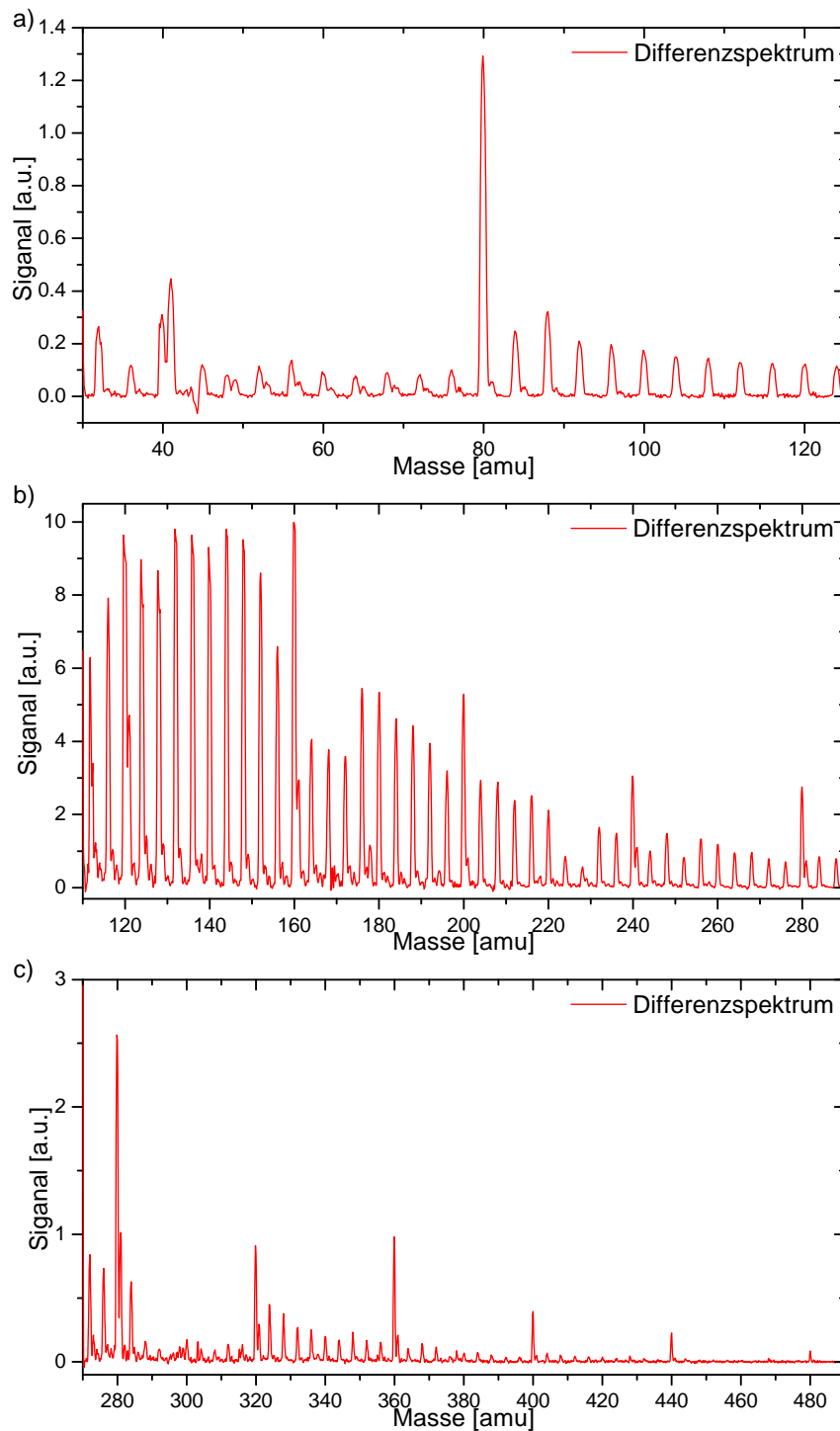


Abbildung 7.8: Differenzspektren des Argon-Pick-Ups, aufgenommen bei einem Heliumdruck von 30 bar und einer Düsentemperatur von 10,5 K. Der Argondruck in der Pick-Up-Kammer beträgt in a) 2×10^{-6} mbar und in b) und c) 1.1×10^{-5} mbar.

7.0.7 Pick-Up von Alkalimetallen

Für den Pick-Up von Alkalimetallen wurde die Pick-Up-Zelle mit NaK befüllt. NaK ist bei Raumtemperatur flüssig und lässt sich daher einfacher handhaben als reines Kalium. Zudem erlaubt es die Entstehung von mehr unterschiedlichen Clustern und bietet daher mehr Möglichkeiten für Experimente. Zur Untersuchung des Pick-Ups wurden Massenspektren

für verschiedene Temperaturen der Pick-Up-Zelle aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass der Temperatursensor der Zelle im Vakuum systematisch zu niedrige Werte misst. Die im Folgenden genannten Werte für die Temperatur der Zelle beziehen sich daher alle auf den vom Gerät angezeigten Wert. Die realen Temperaturen dürften in etwa dem doppelten bis dreifachen dieses Wertes entsprechen.

Die Messungen wurden zuerst sowohl für die Ionisation mit der Elektronenkanone als auch durch die verstärkten Pulse des RegA-Systems durchgeführt. Die Spektren wurden jeweils für Düsentemperaturen von 10 K und 25 K aufgenommen. Da sich bei 25 K praktisch keine Tröpfchen mehr bilden, diente diese Messung anschließend als Hintergrund zur Berechnung des Differenzspektrums. In beiden Messungen war bei den mit der Pick-Up-Zelle erreichbaren Temperaturen kein Natrium im Spektrum zu sehen. Das beste Signal für K_2 konnte mit beiden Ionisationsmethoden gemessen werden, wenn die Pick-Up-Zelle zuerst bis auf 70°C aufgeheizt und dann wieder auf ca. 55°C - 60°C abgekühlt wurde. Die entsprechenden Massenspektren sind in den Abbildungen 7.9 und 7.10 zu sehen. Da der

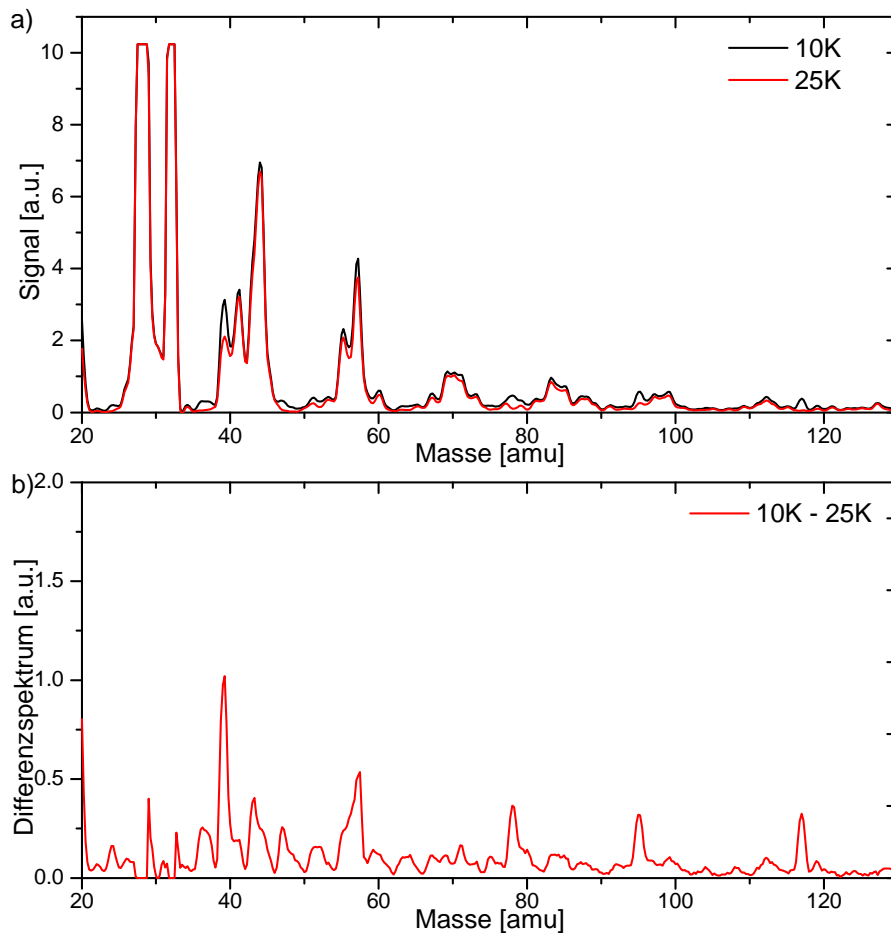


Abbildung 7.9: Massenspektren für den Pick-Up von Alkaliatomen bei Ionisation durch die Elektronenkanone für eine Pick-Up-Temperatur von 59°C . Abbildung a) zeigt die aufgenommenen Spektren bei Düsentemperaturen von 10 K und 25 K, Abbildung b) die Differenz der beiden.

Laser bei 805 nm selektiv nur Kalium ionisiert, sind die mit dem Laser aufgenommenen Spektren bis auf einen Rest von K- und K_2 -Dampf aus der Pick-Up-Zelle frei von Restgas. Das ermöglicht es auch, in diesen Spektren die schwachen Exciplex-Peaks zu sehen, die in den mit der Elektronenkanone aufgenommenen Spektren von den dort ebenfalls zu

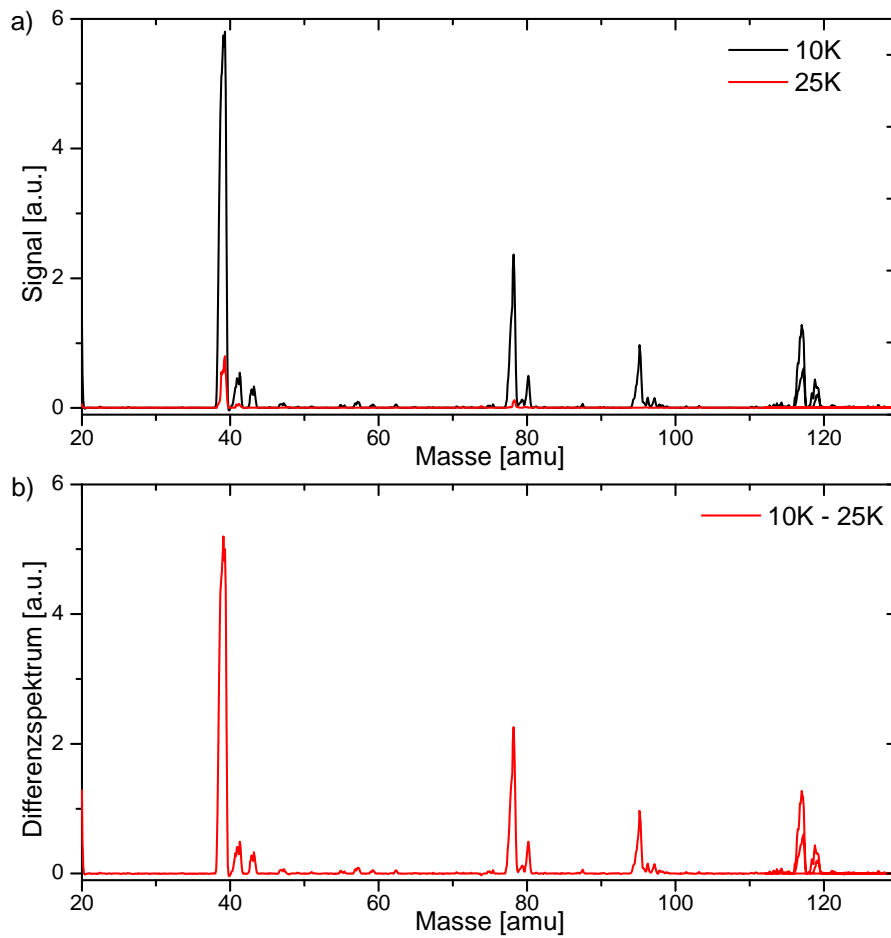


Abbildung 7.10: Massenspektren für den Pick-Up von Alkaliatomen bei der Ionisation durch die verstärkten Laserpulse für eine Pick-Up-Temperatur von 58°C. Abbildung a) zeigt die aufgenommenen Spektren für Düsentemperaturen von 10 K und 25 K, Abbildung b) die Differenz der beiden.

sehenden He-Clustern völlig verdeckt werden. Im Spektrum gut sichtbar sind die Peaks von K (39 amu), K_2 (78 amu) und K_3 (117 amu), sowie ein weiterer Peak bei 95 amu, bei dem es sich wahrscheinlich um K_2OH handelt. Auch die Peaks des K^{41} -Isomers sind im Spektrum noch gut zu erkennen.

Als erster Test der kohärenten Kontrolle wurden die Massensignale von K, K_2 und K_3 in Abhängigkeit vom linearen Chirp gemessen. Die in Abbildung 7.11 dargestellten Messungen zeigen für K_2 und K_3 ein Absinken des Signals, wenn der lineare Chirp gegen null geht, also für kurze Pulse. Bei hohen Chirps bleiben die Massensignale von K_2 und K_3 hingegen konstant auf dem maximalen Wert und auch das K-Signal geht nicht zu null.

Dieses Verhalten ist ein deutliches Indiz dafür, dass die Pulse des RegA-Systems zu viel Energie für das Experiment haben und daher zu einer Fragmentation der Kaliumcluster führen, weshalb die evolutionären Optimierungen des Ionisationssignals nur einen langen Puls als Ergebnis haben. Auch ein Abschwächen der Pulse innerhalb des Bereichs, in dem noch eine Detektion der Kaliumcluster möglich war, konnte dieses Verhalten nicht ändern.

Daher wurde die Apparatur auf Ionisation mit den unverstärkten Oszillatorpulsen umgebaut, was auf Grund der geringeren Pulsenergie eine sehr genaue Justage und eine stärkere Fokussierung der Pulse erfordert, um ein ausreichendes Signal zu erhalten. Das dabei gemessene, in Abbildung 7.12 dargestellte Spektrum zeigt eine deutliche Änderung der

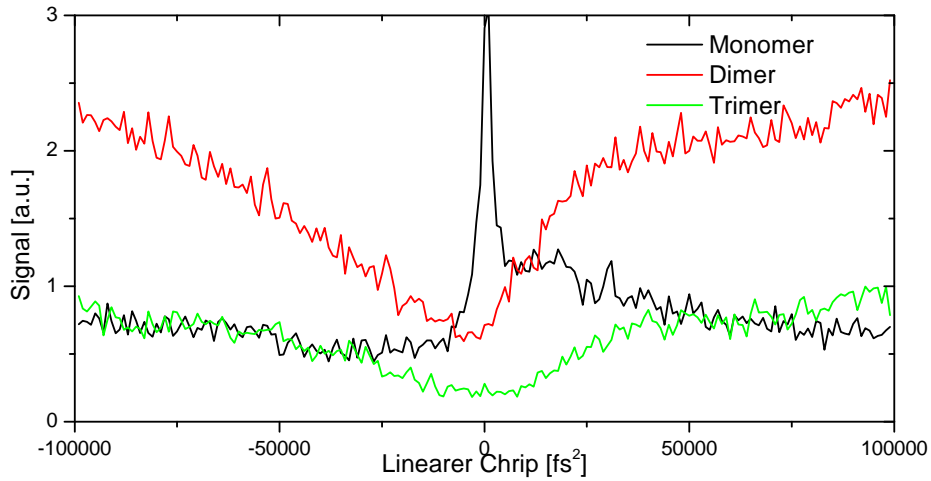


Abbildung 7.11: Massensignale von K , K_2 und K_3 in Abhängigkeit vom Chirp bei Anregung mit den verstärkten Pulsen des RegA-Systems.

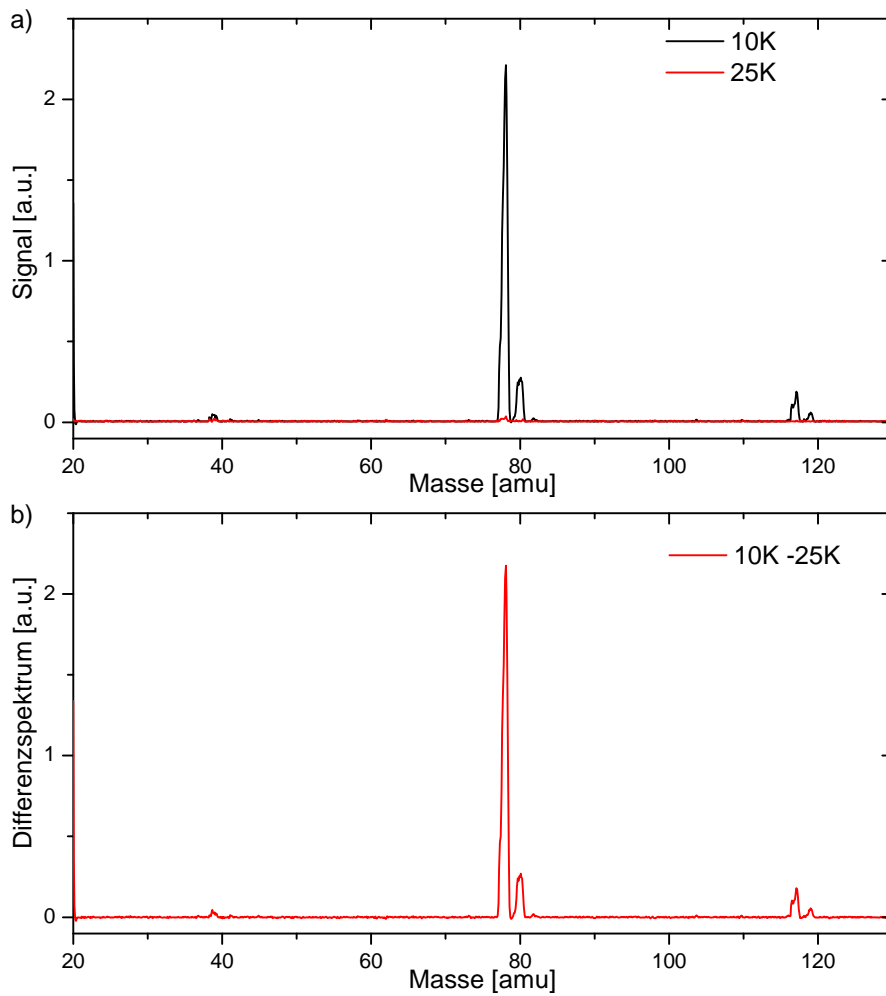


Abbildung 7.12: Massenspektren für den Pick-Up von Alkaliatomen bei Ionisation durch die unverstärkten Oszillatorpulse bei einer Pick-Up-Temperatur von 60°C . Abbildung a) zeigt die aufgenommenen Spektren für Düsentemperaturen von 10 K und 25 K, Abbildung b) die Differenz der beiden.

relativen Höhe der einzelnen Massenpeaks.

Das Dimer liefert dabei den höchsten Signalpeak, Monomer und Trimer sind demgegenüber deutlich schwächer als bei der Anregung mit verstärkten Pulsen und der zusätzliche Peak bei 95 amu ist verschwunden.

7.0.8 Ein-Parameter-Scans von K_2

Zum Test der Beeinflussung der Ionisation des von den Heliumtröpfchen aufgepickten K_2 durch geformte Pulse wurden zwei Messreihen aufgenommen, bei denen jeweils ein Pulsformparameter variiert wurde. Auf Grund des starken Rauschens mussten für beide Messreihen die Scans mehrfach aufgenommen und die Signale gemittelt werden. In der ersten Messreihe wurde das Ionensignal in Abhängigkeit des linearen Chirps aufgenommen (Abbildung 7.13). Das Signal zeigt einen asymmetrischen Verlauf ähnlich dem, der bei

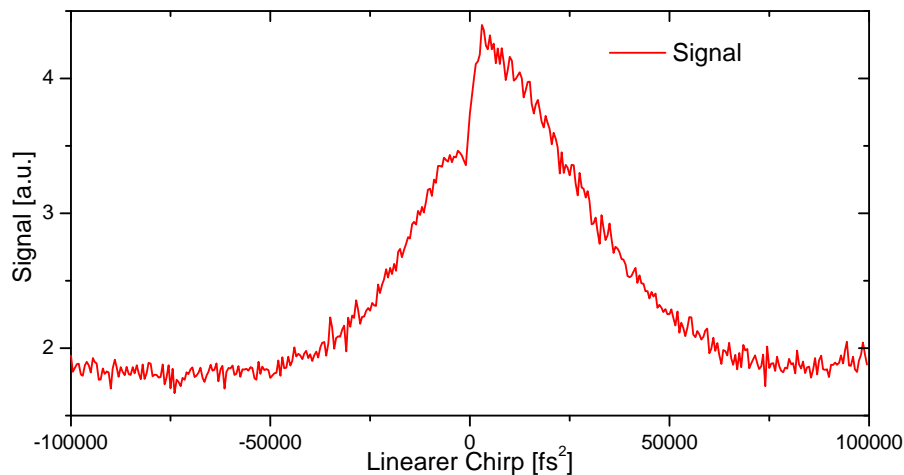


Abbildung 7.13: Messung des K_2 -Ionensignals in Abhängigkeit vom linearen Chirp des anregenden Laserpulses.

einem vergleichbaren Experiment an NaK in der Gasphase beobachtet wurde [89]. Generell steigt das Signal langsam hin zu kürzeren Pulsen an, wobei das Signal für negative Chirps geringer ist als für positive. Im Bereich des transformlimitierten Pulses gibt es einen kleinen Dip in der Kurve gefolgt von einem steilen Anstieg hin zum Maximum bei etwa 3000 fs^2 . Die zweite Messreihe war eine Pump-Probe-Messung, für die mittels des Pulsformers ein Doppelpuls erzeugt und der Abstand der Subpulse variiert wurde (Abbildung 7.14). Die Peaks bei 2 THz und 4 THz konnten von uns bereits bei früheren Messungen in der Gasphase beobachtet werden und entsprechen Pulsabständen von 500 fs und 250 fs und damit den bereits in Abschnitt 7.0.3 erläuterten Oszillationsperioden.

7.0.9 Zusammenfassung

Die neu aufgebaute Apparatur konnte im Rahmen meiner Dissertation soweit fertiggestellt werden, dass die Erzeugung von Heliumtröpfchen, ihre Dotierung mit Kaliumdimeren und die Untersuchung der Kaliumdimere mit geformten Pulsen möglich ist. Dabei konnte sowohl erfolgreich eine Pump-Probe-Messung durchgeführt als auch der Einfluss des linearen

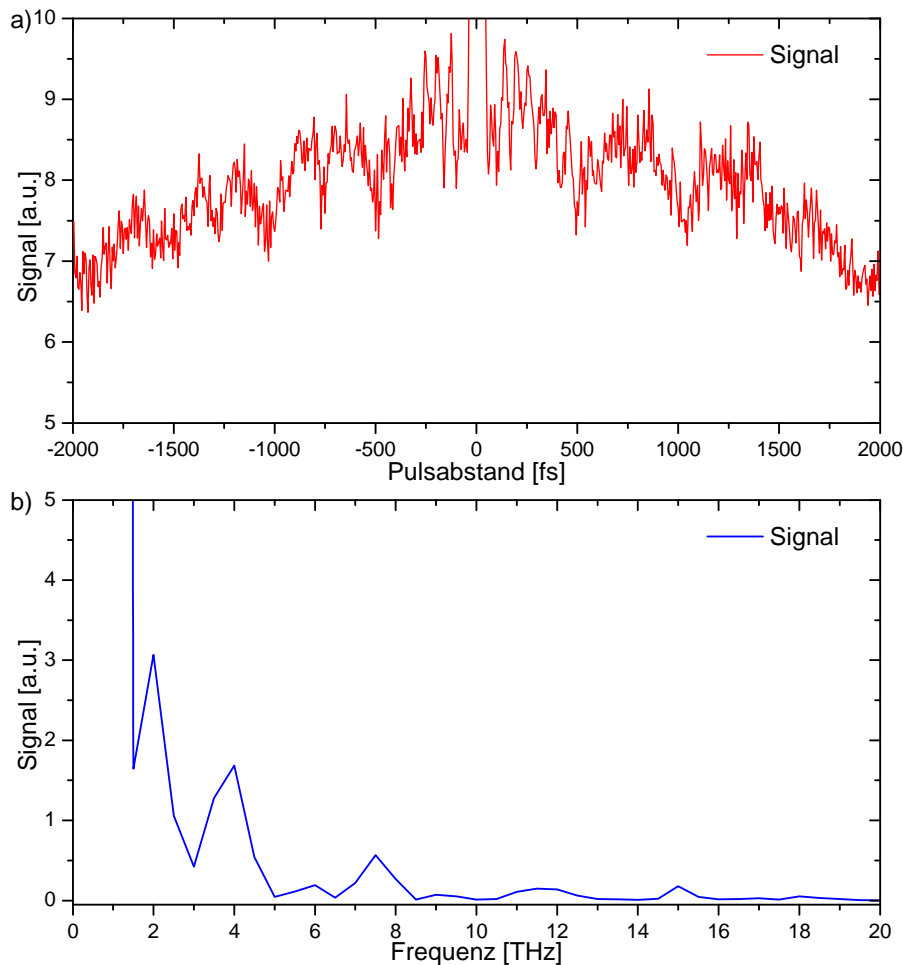


Abbildung 7.14: Pump-Probe-Messung von K_2 . Abbildung a) zeigt das aus mehreren Messungen gemittelte Ionensignal, Abbildung b) dessen Fouriertransformierte.

Chirps auf das K_2 -Ionensignal demonstriert werden. Eine Dotierung mit Natrium und die erfolgreiche Durchführung einer evolutionären parametrischen Optimierung waren hingegen noch nicht möglich.

Ein noch bestehendes Problem ist das große Rauschen des Messsignals, das vor allem auf zwei Probleme zurückgeht. Zum einen hat der Kryostat Probleme, die Düsentemperatur dauerhaft unterhalb von 13,5 K stabil zu halten. Unter den bisherigen Messbedingungen waren für ein maximales K_2 -Ionensignal jedoch Düsentemperaturen zwischen 10 K und 12 K notwendig und das Signal brach oberhalb von 12 K sehr stark ein. Zum anderen ist das Messsignal bei der Ionisation mit unverstärkten Pulsen relativ gering, insbesondere wenn zur Erzeugung von Mehrfachpulsen die Intensität durch Amplitudenformung weiter verringert wird.

Für beide Probleme gibt es mehrere Lösungen. Die Probleme mit der Düsentemperatur könnten möglicherweise durch eine Wartung des Kryostaten behoben werden oder es könnte versucht werden, durch Erhöhung von Heliumdruck und Pick-Up-Zellen-Temperatur Bedingungen zu finden, die es ermöglichen, bei höheren Düsentemperaturen zu messen. Zudem könnte das Ionensignal durch Änderungen am optischen Aufbau erhöht werden. Die resonante Anregung von K_2 erfolgt bei 833,7 nm, eine Umjustage des Aufbaus auf diese Wellenlänge würde sowohl das Signal erhöhen als auch auf Grund der dort deutlich besser sichtbaren Wellenpaketdynamik das Durchführen von Optimierungen erleichtern

[81]. Weiterhin verlieren die Laserpulse beim Durchgang durch den momentanen Pulsformungsaufbau über die Hälfte ihrer Intensität, eine Verringerung der Verluste durch den Einbau neuer Gitter mit höherer Reflektivität könnte das Signal weiter erhöhen. Durch Polarisationsformung könnte zudem sowohl durch die geringeren Verluste durch Amplitudenformung bei der Erzeugung orthogonal polarisierter Subpulse als auch auf Grund der besseren Ionisation von K_2 durch polarisationsgeformte Pulse das Signal noch weiter erhöht werden [14]. Auch eine Verbesserung des Fokus in der Apparatur durch Einbau eines Teleskops im Laserstrahl könnte das Signal noch weiter verbessern.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Dissertation war es, die Nutzung polarisationsgeformter Pulse für die selektive mehrphotonische Fluoreszenzanregung zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein Verfahren gezeigt, das es ermöglicht, bei endoskopischen Anwendungen, bei denen eine Detektion des Pulses am Faserausgang nicht möglich ist, die Pulsform eines durch eine Hollow-Core-Faser transmittierten Pulses aus einer Rückreflexion des Pulses durch die Faser zu berechnen. Besonders gut funktioniert das Verfahren bei geformten Pulsen, die aus linear entlang den Achsen der Faser polarisierten Subpulsen bestehen. Um die Form von Subpulsen, die durch die Überlagerung zweier entlang jeweils einer der beiden Achsen polarisierten Pulse generiert werden, korrekt zu berechnen, ist hingegen eine deutlich höhere Messgenauigkeit nötig. Jedoch sind für viele Anwendungen, z.B. die selektive Anregung zweier unterschiedlicher Prozesse entlang unterschiedlicher Polarisationsrichtungen oder die kohärente Kontrolle von Molekülen mit Π - Σ -Übergängen, gerade Pulse aus orthogonal linear polarisierten Subpulsen von Bedeutung.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden solche polarisationsgeformten Pulse benutzt, um in einer Mischung aus zwei Farbstoffen beide unter unterschiedlichen Polarisationsrichtungen selektiv anzuregen und ihre Fluoreszenz polarisationsabhängig zu trennen. Nachdem für mehrere Farbstoffe sowohl die Anisotropie in Glycerin als auch die Möglichkeit zur selektiven Anregung mit geformten Pulsen untersucht wurde, wurde hierfür schließlich eine Mischung aus Rhodamin B und Stilben 3 hergestellt. Dabei zeigte sich, dass Stilben 3 zwei verschiedene orthogonal polarisierte Fluoreszenzbänder besitzt, wodurch die gemessene Anisotropie von der Fluoreszenzwellenlänge abhängt. Diese Abhängigkeit ermöglicht es, mit dieser Mischung verschiedene Fälle zu testen. Es konnte gezeigt werden, dass bei stark unterschiedlichen Anisotropien der beiden Fluorophore in der Mischung, bereits bei der Anregung mit einem transformlimitierten, linear polarisierten Puls starke Änderungen des Kontrastes in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung auftreten. Bei Fluorophoren gleicher Anisotropie war es erst durch Verwendung polarisationsgeformter Pulse, möglich eine polarisationsabhängige Kontraständerung zu erzeugen.

Im dritten Teil der Arbeit wurde dann untersucht, ob die selben Methoden, die zur selektiven Anregung bei zweiphotonischer Absorption benutzt wurden, auch für die dreiphotonische Absorption funktionieren. Dies wurde durch die selektive Anregung der beiden Laserfarbstoffe BM-Terphenyl und p-Terphenyl experimentell bestätigt.

Im letzten Teil der Dissertation wurde dann der Aufbau einer Apparatur zur Erzeugung superfluider Heliumtröpfchen gezeigt. Die Untersuchung der Dynamik von in den Tröpfchen eingelagerten Alkalidimeren und Alkali-Helium-Exciplexen mit Methoden der kohärenten Kontrolle war eigentlich das ursprüngliche Thema dieser Dissertation. Aufgrund zahlreicher Verzögerungen und mangelnder Finanzierung war es im Rahmen der Dissertation jedoch nicht möglich, über das Fertigstellen der Apparatur und erste Vorexperimente hinaus noch Experimente zur kohärenten Kontrolle mit evolutionären Optimierungen durchzuführen. Der nächste wichtige Schritt wäre die Nutzung der in dieser Arbeit entwickelten Methoden bei einer fluoreszenzmikroskopischen Anwendung. Dies wird vermutlich in Zusammenarbeit mit der AG Heyne geschehen, in der ein Zweiphotonenmikroskop aufgebaut wurde, bei dem sowohl Phasen- und Amplitudenformung zur selektiven Anregung eingesetzt werden

sollen als auch räumliches Shapen mit einem 2D-Pulsformer, um durch STED (Stimulated Emission Depletion) [90, 91, 92] die Auflösung zu verbessern. Ziel dieses Projekts ist es, bei der Zweiphotonenmikroskopie von Gewebe eine bessere Tiefenauflösung zu erreichen. Ein anderes geplantes Projekt ist die Untersuchung und Kompensation des Einflusses der Transmission durch eine Kagome-Faser auf die Pulsform. Dieser Typ von photonischer Kristall-Faser erlaubt die Transmission von Licht in einem deutlich größeren Wellenlängenbereich als die in dieser Arbeit verwendete Hohlkernfaser und würde es ermöglichen die angeregte Fluoreszenz durch die Faser zurückzereflektieren.

Ebenfalls interessant wäre die Verwendung des in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Aufbaus zur Erzeugung geformter Weißlichtpulse für die selektive Anregung, die auf Grund ihrer höheren Bandbreite noch höhere Kontraständerungen ermöglichen könnten.

Zuletzt könnte auch die Übertragung der in Kapitel 5 gezeigten Methode zur Beeinflussung des polarisationsabhängigen Kontrastes durch polarisationsgeformte Pulse unter Ausnutzung der Anisotropie auf dreiphotonische Fluorophore interessant sein.

9 Summary

Aim of this thesis was to investigate the feasibility to use polarization shaped pulses for selective multiphotonic fluorescence excitation. In the first part of the thesis a method is demonstrated to reconstruct the shape of a pulse after transmission through a hollow core photonic crystal fiber by recording the back reflection through the fiber. This method is particularly important for applications where detection of the pulse at the output of the fiber is not possible, for example in endoscopic examinations in medicine. This method works particularly well for shaped pulses consisting of sub-pulses linearly polarized along the optical axes of the fiber. But fortunately, those pulses are of importance for many applications, e.g. for the selective excitation of two different processes along different directions of polarization or for the coherent control of molecules with π - σ -transitions. The reconstruction of the shape of pulses generated by superposing two sub-pulses each of which travelling along the fiber at different optical axes needs a significantly higher exactness of measurement.

In the second part of this thesis this kind of polarization-shaped pulses are used for the selective excitation of two different fluorescence dyes in the same mixture in different directions of polarization followed by the separation of the fluorescence signal in dependence of their polarization. A mixture of Rhodamine B and Stilbene 3 was prepared for the tests after investigating the anisotropy of a variety of dyes in glycerol and also the possibility for their selective excitation with shaped pulses. Stilbene 3 displayed two different orthogonally polarized fluorescence bands. This dependency allows testing of different cases with this mixture. Thus strong polarization dependent changes in contrast could be demonstrated for mixtures of fluorophores with highly different anisotropies, even following excitation by a transform-limited, linearly polarized pulse. However it was only possible to induce polarization depended changes of the contrast in fluorophores of the same anisotropy by using polarization-shaped pulses.

In the third part of the investigation it was tested whether the methods used for the selective excitation at two photonic absorption can also be used for three photonic absorptions. This could be confirmed in experiments by the selective excitation of the two laser dyes BM-terphenyl and p-terphenyl.

In the final part of the thesis an apparatus for the generation of super fluid helium droplets doped with alkali atoms was devised. The investigation of the dynamics of alkali dimers and alkali helium exciplexes embedded in this kind of droplets by methods of coherent control has been the original subject of this thesis. In the context of this thesis it was only possible to build the devices and to perform some basic experiments due to numerous delays and the lack in funding.

The next important step using the methods developed in this thesis would be the development of an application in fluorescence microscopy. This will probably be achieved in cooperation with Prof. Dr. Heyne, FU Berlin. His group has developed a two-photon microscope which makes it possible to combine phase and amplitude shaping for selective excitation as well as spatial shaping with a 2D pulse shaper for improving the resolution by STED (Stimulated Emission Depletion) [90, 91, 92]. The aim of this project is to achieve a better depth resolution in two-photon microscopy of tissues.

9 Summary

Another project envisaged is the investigation of the influence of transmission through a Kagome-fiber on pulse shape and its compensation. This type of photonic crystal fiber is able to transmit light of a much wider range of wavelengths than the hollow-core fiber used in this investigation. The Kagome-fiber type would allow to reflect the excited fluorescence back through the fiber to its origin.

Another project of interest would be to perform selective excitation experiments with the set-up for the generation of shaped white-light pulses, developed by our group. This would provide higher contrast changes due to the greater bandwidth of the pulses.

Last but not least it would be interesting to transfer of the method presented in Chapter 5 to manipulate the polarization-dependent contrast by polarization-shaped pulses by exploiting the anisotropy on three photonic fluorophores.

10 Publikationsliste

10.1 Artikel

Fabian Weise, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger

Parametrically polarization-shaped pulses via a hollow-core photonic crystal fiber

Phys Rev A 82, 053827 (2010)

Fabian Weise, Monika Pawłowska, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger

Parametrically phase-, amplitude-, and polarizationshaped femtosecond laser pulses guided via a step-index fiber

J. Opt. Soc. Am. B 28, 406-415 (2011)

Georg Achazi, Alexander Patas, Fabian Weise, Pawłowska, and Albrecht Lindinger

Reconstruction of polarization-shaped laser pulses after a hollow-core fiber using backreflection

Applied Optics 50, 915-923 (2011)

Fabian Weise, Georg Achazi, Pawłowska, Albrecht Lindinger

Systematic variation of parametrically shaped sub-pulse sequences after transmission through a photonic crystal fiber

Optics Communications 284, 3759-3771 (2011)

Fabian Weise, Georg Achazi and Albrecht Lindinger

Parametrically polarization shaped pulses guided via a hollow core photonic crystal fiber for coherent control

Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 8621-8626 (2011), cover article

Fabian Weise, Pawłowska, Georg Achazi and Albrecht Lindinger

Full control of polarization and temporal shape of ultrashort laser pulses transmitted through an optical fibre

J. Opt. 13, 075301 (2011)

Monika Pawłowska, Georg Achazi, Nona Rahmat, Alexander Patas, Albrecht Lindinger

Selective excitation with shaped pulses transported through a fiber using reverse propagation

Physical Review A. 86, 013834-1 bis -7 (2012)

10 Publikationsliste

Monika Pawłowska, Alexander Patas, Georg Achazi, Albrecht Lindinger
Parametrically shaped femtosecond pulses on the nonlinear regime obtained by reverse propagation in an optical fiber
Optics Letters. 37(13), 2709-2711 (2012)

Monika Pawłowska, Alexander Patas, Georg Achazi, Nona Rahmat, Fabian Weise, Albrecht Lindinger
Shaped pulses transported through an optical fiber in the nonlinear regime for selective excitation of two-photon transitions
Journal of the Optical Society of America B. 29(4), S. 833-840 (2012)

Georg Achazi, Nils Hermes, Alexander Patas, Daniel Tolksdorf, Albrecht Lindinger
Polarization-shaped laser pulses for improved fluorescence anisotropy contrast
The European Physical Journal D, 67:160 (2013)

Alexander Patas, Georg Achazi, Nils Hermes, Monika Pawłowska, Albrecht Lindinger
Contrast optimization of two-photon processes after a microstructured hollow-core fiber demonstrated for dye molecules
Applied Physics B 122 (4), 579-586 (2013)

Georg Achazi, Alexander Patas, Albrecht Lindinger
Phase sensitive pulse shaping for molecule selective three-photon excitation
in preparation

Alexander Patas, Georg Achazi, Christopher Winta, Albrecht Lindinger
Influence of nonlinear effects on the three-photon excitation of L-Tryptophan in water using phase-shaped pulses
in preparation

10.2 Patente

Method and system for generating laser pulses
Albrecht Lindinger, Fabian Weise, Georg Achazi
US-Patent: US 8223810 (2012)
europäische Patentanmeldung: EP 2577817 A1

Verfahren zur Mehrphotonenanregung nach einem optischen Übertragungssystem
Albrecht Lindinger, Georg Achazi, Monika Pawłowska, Alexander Patas
Patent: DE 10 2011 121 559 (2011)

Literaturverzeichnis

- [1] T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeifer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese, and T. Baumert. Quantum control by ultrafast polarization shaping. *Phys. Rev. Lett.*, 92(20):208301, May 2004.
- [2] Stefan M. Weber, Mateusz Plewicki, Fabian Weise, and Albrecht Lindinger. Parametric polarization pulse shaping demonstrated for optimal control of NaK. *The Journal of Chemical Physics*, 128(17):174306, 2008.
- [3] M. Wollenhaupt, M. Krug, J. Köhler, T. Bayer, C. Sarpe-Tudoran, and T. Baumert. Photoelectron angular distributions from strong-field coherent electronic excitation. *Appl Phys B*, 95:245–259, 2009.
- [4] T. Brixner and G. Gerber. Femtosecond polarization pulse shaping. *Opt. Lett.*, 26(8):557–559, 2001.
- [5] M. Plewicki, F. Weise, S. M. Weber, and A. Lindinger. Phase, amplitude, and polarization shaping with a pulse shaper in a mach-zehnder interferometer. *Appl. Opt.*, 45:8356, 2006.
- [6] Stefan M. Weber, Fabian Weise, Mateusz Plewicki, and Albrecht Lindinger. Interferometric generation of parametrically shaped polarization pulses. *Appl. Opt.*, 46(23):5987–5990, 2007.
- [7] M. Plewicki, S. M. Weber, F. Weise, and A. Lindinger. Independent control over the amplitude, phase, and polarization of femtosecond pulses. *Appl. Phys. B*, 86:259–263, 2007.
- [8] Fabian Weise and Albrecht Lindinger. Full control over the electric field using four liquid crystal arrays. *Opt. Lett.*, 34(8):1258–1260, 2009.
- [9] Mark D. Pelusi and Akira Suzuki. Higher-order dispersion compensation using phase modulators. *Journal of Optical and Fiber Communications Research*, 3:90–110, 2006.
- [10] Houxun Miao, Andrew M. Weiner, Leo Mirkin, and Peter J. Miller. Broadband all-order polarization mode dispersion compensation via wavelength-by-wavelength jones matrix correction. *Opt. Lett.*, 32(16):2360–2362, 2007.
- [11] Fabian Weise, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger. Parametrically polarization-shaped pulses via a hollow-core photonic crystal fiber. *Phys. Rev. A*, 82:053827, Nov 2010.
- [12] Fabian Weise, Monika Pawłowska, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger. Parametrically phase-, amplitude-, and polarization-shaped femtosecond laser pulses guided via a step-index fiber. *J. Opt. Soc. Am. B*, 28(3):406–415, Mar 2011.
- [13] Fabian Weise, Monika Pawłowska, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger. Full control of polarization and temporal shape of ultrashort laser pulses transmitted through an optical fibre. *Journal of Optics*, 13(7):075301, 2011.
- [14] Fabian Weise, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger. Parametrically polarization shaped pulses guided via a hollow core photonic crystal fiber for coherent control. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:8621–8626, 2011.

- [15] Vadim V. Lozovoy, Igor Pastirk, Katherine A. Walowicz, and Marcos Dantus. Multiphoton intrapulse interference. ii. control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses. *The Journal of Chemical Physics*, 118(7):3187–3196, 2003.
- [16] Igor Pastirk, Johanna Dela Cruz, Katherine Walowicz, Vadim Lozovoy, and Marcos Dantus. Selective two-photon microscopy with shaped femtosecond pulses. *Opt. Express*, 11(14):1695–1701, Jul 2003.
- [17] Johanna M. Dela Cruz, Igor Pastirk, Vadim V. Lozovoy, Katherine A. Walowicz, and Marcos Dantus. Multiphoton intrapulse interference 3: probing microscopic chemical environments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(1):53–58, 2004.
- [18] Jennifer P. Ogilvie, Delphine Débarre, Xavier Solinas, Jean-Louis Martin, Emmanuel Beaurépaire, and Manuel Joffre. Use of coherent control for selective two-photon fluorescence microscopy in live organisms. *Opt. Express*, 14(2):759–766, Jan 2006.
- [19] R. Clark Jones. A new calculus for the treatment of optical systems. *J. Opt. Soc. Am.*, 31(7):488–493, 1941.
- [20] Henry Hurwitz Jr. and R. Clark Jones. A new calculus for the treatment of optical systems. *J. Opt. Soc. Am.*, 31(7):493–495, 1941.
- [21] R. Clark Jones. A new calculus for the treatment of optical systems. *J. Opt. Soc. Am.*, 31(7):500–503, Jul 1941.
- [22] Andreas Bartelt. *Steuerung der Wellenpaketyndynamik in kleinen Alkaliclustern mit optimierten Femtosekundenpulsen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, Mai 2002.
- [23] A. M. Weiner, J. P. Heritage, and E. M. Kirschner. High-resolution femtosecond pulse shaping. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5(8):1563–1572, 1988.
- [24] A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wullert. Programmable femtosecond pulse shaping by use of a multielement liquid-crystal phase modulator. *Opt. Lett.*, 15(9):326–328, 1990.
- [25] C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, and W. S. Warren. Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses. *Opt. Lett.*, 19(10):737–739, 1994.
- [26] Erik Zeek, Kira Maginnis, Sterling Backus, Ulrich Russek, Margaret Murnane, Gérard Mourou, Henry Kapteyn, and Gleb Vdovin. Pulse compression by use of deformable mirrors. *Opt. Lett.*, 24(7):493–495, 1999.
- [27] A. Rondi, J. Extermann and L. Bonacina, S.M. Weber, and J.-P. Wolf. Characterization of a mems-based pulse-shaping device in the deep ultraviolet. *Appl Phys B*, 96:757–761, 2009.
- [28] Fabian Weise. Entwicklung der Pulsformung in Phase, Amplitude und Polarisation sowie kohärente Kontrolle in der MOT. Master’s thesis, Freie Universität Berlin, Februar 2006.
- [29] M. Akbulut, R. Nelson, A. M. Weiner, P. Cronin, and P. J. Miller. Broadband polarization correction with programmable liquid-crystalmodulator arrays. *Opt. Lett.*, 29(10):1129–1131, 2004.
- [30] Marc M. Wefers and Keith A. Nelson. Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms. *Opt. Lett.*, 20(9):1047–1049, 1995.

- [31] Mateusz Plewicki. *Phase, amplitude, and polarization pulse shaping in order to influence molecular processes*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, Februar 2007.
- [32] Stefan Martin Weber. *New concepts for optimal control experiments using femtosecond pulse shaping*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, Juli 2007.
- [33] M. Ninck, A. Galler, T. Feurer, and T. Brixner. Programmable common-path vector field synthesizer for femtosecond pulses. *Opt. Lett.*, 32(23):3379–3381, 2007.
- [34] Omid Masihzadeh, Philip Schlup, and Randy A. Bartels. Complete polarization state control of ultrafast laser pulses with a single linearspatial light modulator. *Opt. Express*, 15(26):18025–18032, 2007.
- [35] David Kupka, Philip Schlup, and Randy A. Bartels. Simplified ultrafast pulse shaper for tailored polarization states using a birefringent prism. *Rev. Sci. Instrum.*, 80, 2009.
- [36] Fabian Weise and Georg Achazi and Monika Pawłowska and Albrecht Lindinger. Systematic variation of parametrically shaped sub-pulse sequences after transmission through a photonic crystal fiber. *Optics Communications*, 284(15):3759 – 3771, 2011.
- [37] Philip Russell. Photonic crystal fibers: A historical account. *IEEE Leos Newsletter*, 21(5):11–15, October 2008.
- [38] Werner Göbel, Axel Nimmerjahn, and Fritjof Helmchen. Distortion-free delivery of nanojoule femtosecond pulses from a ti:sapphire laser through a hollow-core photonic crystal fiber. *Opt. Lett.*, 29(11):1285–1287, 2004.
- [39] John D. Joannopoulos, Steve G. Johnson, Joshua N. Winn, and Robert D. Meade. *Photonic Crystals - Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 2008.
- [40] Steven G. Johnson and J. D. Joannopoulos. Introduction to photonic crystals: Bloch’s theorem, band diagrams, and gaps, February 2003.
- [41] G. Bouwmans, F. Luan, Jonathan Knight, P. St. J. Russell, L. Farr, B. Mangan, and H. Sabert. Properties of a hollow-core photonic bandgap fiber at 850 nm wavelength. *Opt. Express*, 11(14):1613–1620, 2003.
- [42] J. P. Gordon and H. Kogelnik. Pmd fundamentals: Polarization mode dispersion in optical fibers. *PNAS*, 97(9):4541–4550, April 2000.
- [43] I.P. Kaminow and T.L. Koch. *Optical Fiber Telecommunications*. Academic Press, 2002.
- [44] Chin-Lin Chen. *Foundations for Guided-Wave Optics*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [45] Monika Pawłowska, Alexander Patas, Georg Achazi, and Albrecht Lindinger. Parametrically shaped femtosecond pulses in the nonlinear regime obtained by reverse propagation in an optical fiber. *Opt. Lett.*, 37(13):2709–2711, Jul 2012.
- [46] Monika Pawłowska, Georg Achazi, Nona Rahmat, Alexander Patas, and Albrecht Lindinger. Selective excitation with shaped pulses transported through a fiber using reverse propagation. *Phys. Rev. A*, 86:013834, Jul 2012.
- [47] Monika Pawłowska, Alexander Patas, Georg Achazi, Nona Rahmat, Fabian Weise, and Albrecht Lindinger. Shaped pulses transported through an optical fiber in the nonlinear regime for selective excitation of two-photon transitions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 29(4):833–840, Apr 2012.

- [48] Maria Göppert-Mayer. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Annalen der Physik*, 401(3):273–294, 1931.
- [49] Doron Meshulach and Yaron Silberberg. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *nature*, 396:239–242, 1998.
- [50] Paweł Wnuk and Czesław Radzewicz. Coherent control and dark pulses in second harmonic generation. *Optics Communications*, 272(2):496 – 502, 2007.
- [51] Alberto Diaspro, Paolo Bianchini, Giuseppe Vicidomini, Mario Faretta, Paola Ramoino, and Cesare Usai. Multi-photon excitation microscopy. *BioMedical Engineering OnLine*, 5(1):36, 2006.
- [52] R. S. Judson and H. Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1500, 1992.
- [53] Tsai wei Wu, Jianyong Tang, Bassam Hajj, and Meng Cui. Phase resolved interferometric spectral modulation (prism) for ultrafast pulse measurement and compression. *Opt. Express*, 19(14):12961–12968, Jul 2011.
- [54] C. Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses*. Springer, 2004.
- [55] Cambridge Research Instrumentation, Inc. *Spatial Light Modulator (SLM) System.*, 2003.
- [56] BlazePhotonics. Datenblatt hc-800-01.
- [57] chemspider, 2014.
- [58] Antonie J. W. G. Visser, Kees Vos, Arie Van Hoek, and Jillert S. Santema. Time-resolved fluorescence depolarization of rhodamine B and (octadecyl)rhodamine B in triton X-100 micelles and aerosol OT reversed micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(3):759–765, 1988.
- [59] N. Sanz, A. Ibanez, Y. Morel, and P. L. Baldeck. Organic nanocrystals grown in gel glasses for optical-power-limiting applications. *Applied Physics Letters*, 78(17):2569–2571, 2001.
- [60] Mathieu G. Silly, Laurent Porrès, Olivier Mongin, Pierre-Alain Chollet, and Mireille Blanchard-Desce. Optical limiting in the red–NIR range with soluble two-photon absorbing molecules. *Chemical Physics Letters*, 379(1–2):74 – 80, 2003.
- [61] Ulrich Brackmann. *Lambdachrome® Laser Dyes*. LAMBDA PHYSIK, Lambda Physik AG, Hans-Boeckler-Strasse 12, D-37079 Goettingen· Germany, 3rd edition, January 2000.
- [62] W. Zapka and U. Brackmann. Shorter dye laser wavelengths from substitutedp-terphenyls. *Applied physics*, 20(4):283–286, 1979.
- [63] W. J. Walecki, David N. Fittinghoff, Arthur L. Smirl, and Rick Trebino. Characterization of the polarization state of weak ultrashort coherent signals by dual-channel spectral interferometry. *Opt. Lett.*, 22(2):81–83, 1997.
- [64] Philip Schlup, Omid Masihzadeh, Lina Xu, Rick Trebino, and Randy A. Bartels. Tomographic retrieval of the polarization state of an ultrafast laser pulse. *Opt. Lett.*, 33(3):267–269, 2008.
- [65] Alexander Patas, Georg Achazi, Nils Hermes, Monika Pawłowska, and Albrecht Lindinger. Contrast optimization of two-photon processes after a microstructured hollow-core fiber demonstrated for dye molecules. *Applied Physics B*, 112(4):579–586, 2013.

- [66] Paul J Campagnola and Leslie M Loew. Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms. *Nature Biotechnology*, 21:1356 – 1360, 2003.
- [67] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, and J.-P. Wolf. Polar $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 87:399–403, 2007. 10.1007/s00340-007-2612-z.
- [68] Nicholas G. Horton, Ke Wang, Demirhan Kobat, Catharine G. Clark, Frank W. Wise, Chris B. Schaffer, and Chris Xu. In vivo three-photon microscopy of subcortical structures within an intact mouse brain. *nature photonics*, 7:205–209, 2013.
- [69] J. Peter Toennies, Prof. Dr., and Prof. Dr. Andrey F. Vilesov. Suprafluide Heliumtröpfchen: außergewöhnlich kalte Nanomatrices für Moleküle und molekulare Komplexe. *Angewandte Chemie*, 116:2674 – 2702, 2004.
- [70] M. Lewerenz, B. Schilling, and J.P. Toennies. A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of 4He. *Chemical Physics Letters*, 206(1–4):381 – 387, 1993.
- [71] F. Stienkemeier, F. Meier, A. Hägele, H. O. Lutz, E. Schreiber, C. P. Schulz, and I. V. Hertel. Coherence and relaxation in potassium-doped helium droplets studied by femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83:2320–2323, Sep 1999.
- [72] J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, M. Gutowski, and G. Scoles. Helium cluster isolation spectroscopy of alkali dimers in the triplet manifold. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(26):4952–4965, 1998.
- [73] Lukas An der Lan, Peter Bartl, Christian Leidlmair, Harald Schöbel, Roland Jochum, Stephan Deniff, Tilmann D. Märk, Andrew M. Ellis, and Paul Scheier. The submersion of sodium clusters in helium nanodroplets: Identification of the surface \rightarrow interior transition. *The Journal of Chemical Physics*, 135(4):044309, 2011.
- [74] Casey Stark and Vitaly V. Kresin. Critical sizes for the submersion of alkali clusters into liquid helium. *Phys. Rev. B*, 81:085401, Feb 2010.
- [75] S. Goyal, D. L. Schutt, and G. Scoles. Vibrational spectroscopy of sulfur hexafluoride attached to helium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 69:933–936, Aug 1992.
- [76] Slava Grebenev, J. Peter Toennies, and Andrei F. Vilesov. Superfluidity within a small helium-4 cluster: The microscopic andronikashvili experiment. *Science*, 279(5359):2083–2086, 1998.
- [77] M. Hartmann, F. Mielke, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, and G. Benedek. Direct spectroscopic observation of elementary excitations in superfluid he droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4560–4563, Jun 1996.
- [78] A. Bartelt, A. Lindinger, C. Lupulescu, S. Vajda, and L. Wöste. Optimal control of multi-photon dissociation and ionization processes in small Na_mK_n clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:1679 – 1686, 2004.
- [79] Albrecht Lindinger, Cosmin Lupulescu, Mateusz Plewicki, Franziska Vetter, Andrea Merli, Stefan M. Weber, and Ludger Wöste. Isotope Selective Ionization by Optimal Control Using Shaped Femtosecond Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 93(3):033001, Jul 2004.

- [80] Albrecht Lindinger, Andrea Merli, Mateusz Plewicky, Franziska Vetter, Stefan M. Weber, and Ludger Wöste. Optimal control of isotope selective fragmentation. *Chemical Physics Letters*, 413(4-6):315 – 320, 2005.
- [81] P Claas, G Droppelmann, C P Schulz, M Mudrich, and F Stienkemeier. Wave packet dynamics of K_2 attached to helium nanodroplets. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(19):S1151, 2006.
- [82] Frank Stienkemeier and Kevin K Lehmann. Spectroscopy and dynamics in helium nanodroplets. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(8):R127, 2006.
- [83] J. Reho, J. Higgins, C. Callegari, K. K. Lehmann, and G. Scoles. Alkali–helium exciplex formation on the surface of helium nanodroplets. I. Dispersed emission spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 113(21):9686–9693, 2000.
- [84] C. P. Schulz, P. Claas, and F. Stienkemeier. Formation of K^*He Exciplexes on the Surface of Helium Nanodroplets Studied in Real Time. *Phys. Rev. Lett.*, 87(15):153401, Sep 2001.
- [85] M. Mudrich, F. Stienkemeier, G. Droppelmann, P. Claas, and C. P. Schulz. Quantum Interference Spectroscopy of Rubidium-Helium Exciplexes Formed on Helium Nanodroplets. *Phys. Rev. Lett.*, 100(2):023401, Jan 2008.
- [86] C. Nicole, M. A. Bouchene, C. Meier, S. Magnier, E. Schreiber, and B. Girard. Competition of different ionization pathways in k_2 studied by ultrafast pump–probe spectroscopy: A comparison between theory and experiment. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 111:7857–7864, 1999.
- [87] Soeren Rutz, Regina de Vivie-Riedle, and Elmar Schreiber. Femtosecond wave-packet propagation in spin-orbit-coupled electronic states of k_2 . *Phys. Rev. A*, 54(1):306–313, Jul 1996.
- [88] Tarek Salha. Alkali Molecules on Superfluid ^4He Droplets - Design and Construction of an Optimal Control Experiment. Master’s thesis, Freie Universität Berlin, 2014.
- [89] A. Bartelt, A. Lindinger, C. Lupulescu, S. Vajda, and L. Wöste. One parameter fs-pulse form control on NaK and Na_2K . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:3610–3615, 2003.
- [90] Stefan W. Hell and Jan Wichmann. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Opt. Lett.*, 19(11):780–782, Jun 1994.
- [91] Thomas A. Klar and Stefan W. Hell. Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy. *Opt. Lett.*, 24(14):954–956, Jul 1999.
- [92] Dominik Wildanger, Brian R. Patton, Heiko Schill, Luca Marseglia, J. P. Hadden, Sebastian Knauer, Andreas Schönle, John G. Rarity, Jeremy L. O’Brien, Stefan W. Hell, and Jason M. Smith. Solid immersion facilitates fluorescence microscopy with nanometer resolution and sub-Ångström emitter localization. *Advanced Materials*, 24(44):OP309–OP313, 2012.

11 Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Ludger Wöste für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, bei Dr. Albrecht Lindinger für die Betreuung meiner Arbeit und die Unterstützung meiner Experimente und bei Prof. Paul Scheier für seine Bereitschaft meine Arbeit aus der Ferne zu finanzieren.

Des weiteren möchte ich mich bei Fabian Weise, der mich geduldig in der Thematik der Polarisationspulsformung und der kohärenten Kontrolle eingearbeitet hat, sowie wie bei Monika Pawłowska und Alexander Patas für jahrelange gute Zusammenarbeit im Labor und die zahlreichen LabView-Programme, die sie in all der Zeit immer wieder hervorgezaubert haben, bedanken.

Weiterer Dank geht an meine Diplom- bzw. Masterstudenten Nona Rahmat, die das erste Setup zur Fluoreszenzmessung aufgebaut hat und Nils Hermes für seine ausdauernde Suche nach geeigneten Farbstoffkombinationen sowie an die Bachelorstudenten Daniel Tolksdorf und Christopher Winta, die beide ihren Teil zum Gelingen der Anisotropie und Dreiphotonen-Experimente beigetragen haben.

Für die tatkräftige Hilfe beim Aufbau der Heliumapparatur bedanke ich mich bei Marek Hild und Tarek Salha sowie bei Matthieu Lallane und Sebastian Reichwald für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Massenspektren.

Meinen übrigen Kollegen, insbesondere Falko Schwaneberg, Franz Hagemann, Cristina Stanca Kaposta und Jörg Wiechmann möchte ich für die immer angenehme und kollegiale Atmosphäre in der Arbeitsgruppe danken. Besonderer Dank geht natürlich an die immer hilfsbereite Brigitte Odeh. Und auch bei allen Mitarbeitern der Feinwerktechnik und der Elektronik, dank deren Arbeit unsere Apparaturen mehr als nur ein nutzloser Haufen Altmetall sind, möchte ich mich bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitgliedern der AG Scheier, insbesondere Peter Bartelt, Matthias Daxner, Johannes Postler, Michael Neustetter und Michael Renzler für die freundliche Aufnahme und gute Zusammenarbeit, immer wenn ich denn mal in vor Ort in Innsbruck war, und der AG Aziz allen voran, Alexander Kothe und Kai Hodek, für das leider nicht vom verdienten Erfolg gekrönte Abenteuer der Femtosekunden-Pump-Synchrotron-Probe-Experimente am BESSY.

Auch bei Derk Weidauer, Kay-Uwe Amthor und der Firma OD-OS möchte ich mich für die Möglichkeit zu einem interessanten Praktikum und die Einblicke in die Nutzung von Lasern in der Augenheilkunde bedanken.

Zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und das Verständnis, das sie mir in der Zeit entgegengebracht haben.

12 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, den 14. Juli 2014

(Unterschrift)