

### 3 Theoretische Grundlagen

Mikrotropfen stellen ein besonders interessantes Objekt zur Untersuchung nichtlinearer optischer Prozesse dar, da die sphärische Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit des Tropfens und dem ihn umgebenden Gas quasi als Linse wirkt und den Laserstrahl zusätzlich fokussiert. Dadurch ergeben sich Orte erhöhter Lichtintensität innerhalb des Tropfens, an denen die Effizienz zur Erzeugung nichtlinearer Effekte deutlich erhöht ist.

In den Grundlagen wird zunächst einmal eine Einführung in die nichtlineare Optik gegeben. Anschließend wird ein Einblick in die Mie-Theorie vermittelt, wobei sowohl auf das vom Tropfen gestreute Licht als auch auf die Intensitätsverteilung des Lichtes im Tropfen eingegangen wird. Um diese beiden Themen schlußendlich zum eigentlichen Thema der Arbeit, den nichtlinearen optischen Effekten in Mikrotropfen, konvergieren zu lassen, wird zunächst die Wechselwirkung von Tropfen mit ultrakurzen Lichtpulsen besprochen. Bei der Charakterisierung des durch nichtlineare Effekte hervorgerufenen Streulichts sind drei Fälle zu unterscheiden. Zum einen muß man die kohärenten Prozesse und die nicht kohärenten Prozesse auseinanderhalten. Außerdem kommt es durch die intensiven Lichtpulse zu einer explosionsartigen Verdampfung der Tropfen. Das Kapitel schließt daher mit einer Beschreibung des laserinduzierten Durchbruchs und der hierdurch erzeugten Plasmaemission ab. Einen Überblick über das Kapitel 3 gibt die Abbildung 3.1. Die Eigenschaften von ultrakurzen Lichtpulsen werden bei der Darstellung des Lasersystems im experimentellen Teil dieser Arbeit genauer beschrieben.

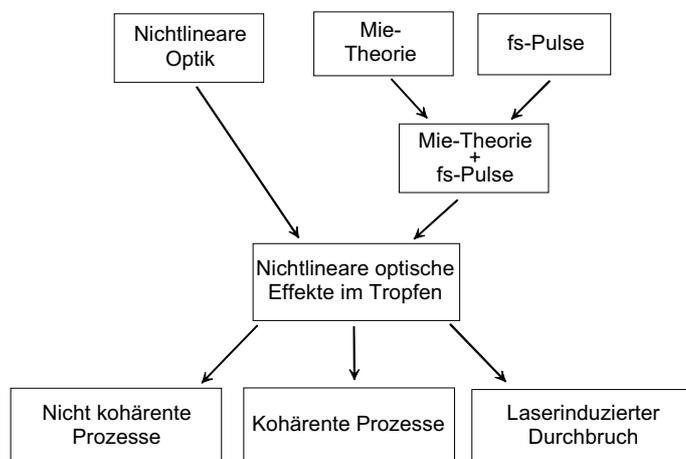


Abbildung 3.1: Überblick über die Struktur des Kapitels „Theoretische Grundlagen“.

### 3.1 Nichtlineare optische Prozesse

Bei relativ geringen Lichtintensitäten, wie sie normalerweise in der Natur vorkommen, sind die optischen Eigenschaften eines Materials unabhängig von der Bestrahlungsstärke. Reflexion, Brechung, Absorption und Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes sind Konstanten, die nur von dem betreffenden Medium und der Frequenz des Lichtes abhängig sind. Die lineare Optik beschreibt einen Bereich in der Physik, in dem Lichtwellen sich nicht gegenseitig beeinflussen und bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie keine neuen Frequenzen entstehen. Wenn die Intensität jedoch hoch genug wird, sind diese Grundprinzipien der linearen Optik – das Superpositionsprinzip und die Erhaltung der Frequenz - nicht mehr gültig und die optischen Eigenschaften können abhängig von der Intensität des Lichtes werden. Erst nach der Entdeckung des Lasers wurde der Bereich der nichtlinearen Optik experimentell zugänglich. Im Jahre 1961 haben Franken und Kollegen Frequenzverdopplung in einem Quarzkristall beobachten können und damit die gegenseitige Beeinflussung von Strahlungsfeldern im optischen Frequenzbereich zum ersten Mal nachgewiesen [Franken et al. 1961].

#### 3.1.1 DIE POLARISATION

Die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von Materie lassen sich im Rahmen eines einfachen quasiklassischen Modells verstehen, in welchem die Elektronen als elastisch an den Kern gebundene Ladungsverteilung betrachtet werden. Die Feldstärke  $\vec{E}$  der Lichtwelle übt auf diese Elektronen eine Kraft aus, unter deren Einfluß die leichten Elektronen gegen den schwereren Kern mit der Frequenz des einfallenden Lichtes oszillieren. Es entsteht ein schwingender Dipol

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}, \quad (3.1)$$

der über die atomare Polarisierbarkeit  $\alpha_0$  mit dem lokalen elektrischen Feld  $\vec{E}$  verknüpft ist. Die Summe aller Dipolmomente in der Volumeneinheit  $V$  des Mediums wird Polarisation  $\vec{P}$  genannt

$$|\vec{P}| = \frac{|\sum_m \vec{p}_m|}{V}. \quad (3.2)$$

Die Polarisation ist im einfachsten Fall direkt proportional zur angelegten Feldstärke. Die schwingenden Dipole sind nun Ausgangspunkt eines neuen elektrischen Feldes (Hertzscher Dipol), dessen Frequenz mit der des anregenden Feldes übereinstimmt, aber deren Phase wegen der Trägheit der elastisch gebundenen Elektronen verschoben ist. Im linearen Medium gilt für die Polarisation

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (3.3)$$

mit der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$  ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ) und einer dimensionslosen Stoffkonstante, der dielektrischen Suszeptibilität  $\chi$ , die bei Kristallen in der Regel durch einen Tensor, bei Gasen und Flüssigkeiten durch einen Skalar dargestellt wird.

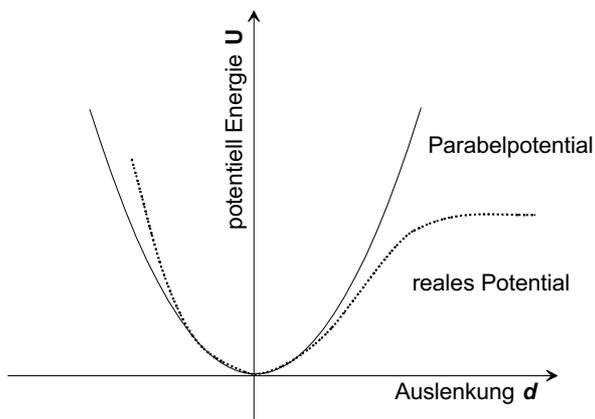


Abbildung 3.2: Vergleich des Potentials eines harmonischen Oszillators mit dem eines real schwingenden Oszillators.

Eine Voraussetzung für die nach Gleichung (3.3) geschilderte Ausbreitung von Licht ist der lineare Zusammenhang zwischen Polarisation und Feldstärke. Die Polarisation ist proportional zur Auslenkung des Elektrons unter dem Einfluß der treibenden elektrischen Feldstärke. Linearität bedeutet somit, daß die Auslenkung  $d$  des Elektrons proportional der angreifenden Kraft ist.

Das setzt voraus, daß das Elektron sich in einem Parabelpotential befindet. Es führt eine harmonische Schwingung aus. Tatsächlich ist das Modell des elastisch gebundenen Elektrons jedoch nur eine Näherung für die realen Bindungszustände. In der Abbildung 3.2 ist das ideale Parabelpotential mit dem typischen Verlauf eines realen Potentials verglichen. Die Abweichungen machen sich bei hohen Schwingungsenergien und damit bei einer hohen Intensität des einfallenden Lichtes bemerkbar.

### 3.1.2 POLARISATION BEI HOHEN FELDSTÄRKEN

Der Zusammenhang zwischen Auslenkung  $d$  des Elektrons und angreifender Feldstärke  $\vec{E}$  kann auch durch die sogenannte Kennlinie des Elektrons dargestellt werden. Für elastisch gebundene Elektronen stellt sie eine Gerade dar. Wenn man aber von einem realen Potential ausgeht, dann weicht sie, wie in der Abbildung 3.3 gezeigt, zu hohen

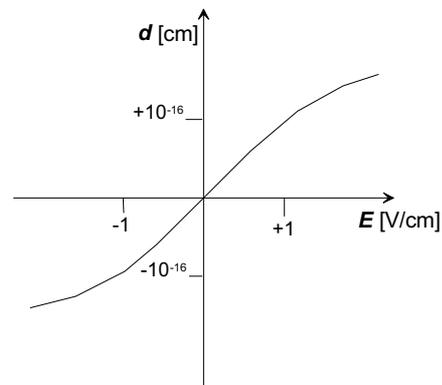


Abbildung 3.3: Kennlinie des Elektrons

Im nichtlinearen Teil der Kennlinie schwingt das Elektron unter Einfluß einer sinusförmigen Feldstärke dann anharmonisch. Das bedeutet, daß in der Auslenkung und damit auch in der Polarisation Oberwellen auftreten. In diesem Fall ist die lineare Beziehung (3.3) nicht mehr gültig. Die Polarisation ist jetzt eine Funktion der Feldstärke, die zusätzlich höhere Ordnungen enthält:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \vec{E} + (\chi^{(2)} \vec{E}) \vec{E} + ((\chi^{(3)} \vec{E}) \vec{E}) \vec{E} + \dots \right]. \quad (3.4)$$

Diese höheren Terme beschreiben nichtlineare optische Effekte. Bei  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  spricht man von der Suszeptibilität der zweiten und dritten Ordnung. Allerdings werden die nichtlinearen Anteile mit zunehmender Ordnung sehr schnell kleiner, und es sind beträchtliche Feldstärken notwendig, um eine merkliche nichtlineare Polarisation zu erreichen. Damit nichtlineare Eigenschaften von Atomen oder Molekülen zu Tage treten können, muß man ein einfallendes Feld annehmen, welches in die Größenordnung des internen Feldes, das die Elektronen an die Rumpfe bindet, kommt. „Normale“ Lichtquellen, wie beispielsweise die Glühlampe, erzeugen eine Feldstärke von etwa 1 V/cm. Damit erreicht man aber nur eine Elektronenauslenkung von ungefähr  $10^{-16}$  cm (Abb. 3.3). Bei einer Atomgröße von typischerweise  $10^{-8}$  cm ist diese Auslenkung vernachlässigbar klein. Erst wenn man sich in einem Feldstärkenbereich von  $3 \cdot 10^4$  V/cm bewegt, kommt es zu einer merklichen Anharmonizität und damit zu nichtlinearen optischen Effekten [Butcher, Cotter 1990]. Ein optisches Feld von einer solchen Stärke erreicht man im sichtbaren Spektralbereich mit einer Intensität von etwa  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, was mit fokussierten Laserpulsen heutzutage kein großes Problem mehr darstellt. (Siehe hierfür auch Kapitel 4.1.)

Für den Fall, daß die elektrische Feldstärke aus einer reinen Sinuswelle

$$\vec{E} = \vec{A} \sin \omega t \quad (3.5)$$

besteht, die sich in z-Richtung in der Materie ausbreitet, ergibt sich für die Polarisation unter Berücksichtigung des linearen und des quadratischen Anteils und unter Anwendung der trigonometrischen Identität  $\sin^2 x = [1 - 2\cos(2x)]/2$ ,

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_0}{2} (\chi^{(2)} \vec{A}) \vec{A} + \epsilon_0 \chi^{(1)} \cos \omega t + \frac{\epsilon_0}{2} (\chi^{(2)} \vec{A}) \vec{A} \cos(2\omega t) + \dots$$

bzw.

$$\vec{P} = \vec{P}^{(0)} + \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(2\omega) + \dots \quad (3.6)$$

Die verschiedenen Polarisationsanteile haben unterschiedliche physikalische Bedeutung. Der Anteil  $\vec{P}^{(0)}$  repräsentiert eine elektrische Gleichfeldstärke, beispielsweise die in einigen Kristallen bestehende statische Polarisation, die Grundwelle  $\vec{P}^{(1)}(\omega)$  führt zu Absorption und Brechung und die höheren, nichtlinearen Terme  $\vec{P}^{(2)}(2\omega)$  usw. führen zur Erzeugung von Höheren Harmonischen mit den Frequenzen  $2\omega$  usw. und anderen nichtlinearen optischen Effekten. Welche Effekte die quadratische  $\vec{P}^{(2)}$  und kubische  $\vec{P}^{(3)}$  Polarisation bewirken können, ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Quadratische Effekte	Kubische Effekte	Effekte höherer Ordnung
Frequenzverdopplung	Frequenzverdreifung	Frequenzvervielfachung
Pockels-Effekt	Selbstfokussierung (Kerr-Effekt) und Selbstphasenmodulation	Multiphotonen-Ionisation/Absorption
Summen- und Differenzfrequenzmischung	Zwei-Photonen-Absorption/Ionisation	
Faraday-Effekt	Induzierte Raman-, Brillouin- und Rayleigh-Streuung	
	Vierwellenmischung	

Tabelle 1.1 : Beispiele für einige nichtlineare Effekte, kategorisiert nach der Ordnung der Polarisation.

### 3.1.3 INVERSIONSSYMMETRIE

Nichtlineare Suszeptibilitäten können bei Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern vorliegen, wobei sich die räumlichen Symmetrien des Mediums in entsprechenden Symmetrieeigenschaften der Suszeptibilitätstensoren widerspiegeln. So verschwinden bei Medien, die ein Inversionszentrum besitzen, alle Suszeptibilitätstensoren gerader Ordnung. Wenn man die Symmetrie des nichtlinearen optischen Prozesses unter Rauminversion betrachtet, also  $x \rightarrow (-x)$ ,  $y \rightarrow (-y)$ ,  $z \rightarrow (-z)$ , wird deutlich, daß für isotrope Medien die Umgebung der Atome gleich bleibt und sich die Materialeigenschaften bei Rauminversion nicht ändern:

$$\chi^{(2)}(x, y, z) = \chi^{(2)}(-x, -y, -z). \quad (3.7)$$

Polare Vektorgrößen, wie die Feldstärke  $\vec{E}$  und die Polarisation  $\vec{P}$ , wechseln dagegen ihr Vorzeichen bei Rauminversion, so daß man dann für die Polarisation

$$-\vec{P} = \varepsilon_0 \left[ -\chi^{(1)}\vec{E} + (\chi^{(2)}\vec{E})\vec{E} - ((\chi^{(3)}\vec{E})\vec{E})\vec{E} + \dots \right] \quad (3.8)$$

erhält. Diese Gleichung muß aber in entsprechender Weise gültig sein wie die Gleichung (3.4), was ausschließlich möglich ist, wenn die Suszeptibilität der zweiten, vierten, sechsten usw. Ordnung Null ist. Die Polarisation gerader Ordnung kann also nur in Medien ohne Inversionssymmetrie erzeugt werden.

Intuitiv kann dieses Ergebnis auch durch die Elektronenbewegung in einem realen Potential verstanden werden. Für den Fall, daß das Medium linear reagiert, also harmonisch oszilliert, zeigt die Abbildung 3.4a keine Verzerrung der aus der Polarisation des Mediums resultierenden Welle. Bei inversionssymmetrischen Medien ist die Potentialfunktion bezüglich der Symmetrieoperation  $d \rightarrow (-d)$  symmetrisch. Die Kennlinie ist dementsprechend auch symmetrisch und es resultiert eine Polarisation, die nur ungerade Harmonische enthält (Abb. 3.4b). Im Fall der nichtlinearen, unsymmetrischen Kennlinie eines anisotropen Mediums (Abb. 3.4c) wird abschließend deutlich, daß sowohl die geraden als auch die ungeraden Harmonischen angeregt werden.

An Oberflächen besteht ebenfalls keine Spiegelsymmetrie (bezüglich der Oberfläche), so daß auch Effekte mit einer geraden Ordnungsziffer ausgelöst werden können. Bei reinen Wassertropfen ist die Intensität der Zweiten Harmonischen jedoch sehr gering [Goh et al.

1988]. Sie wurde aber erfolgreich in Tropfen untersucht, die ein sich an der Oberfläche ausrichtendes Tensid enthalten, wodurch die Suszeptibilität deutlich erhöht wird [Hartings et al. 1997].

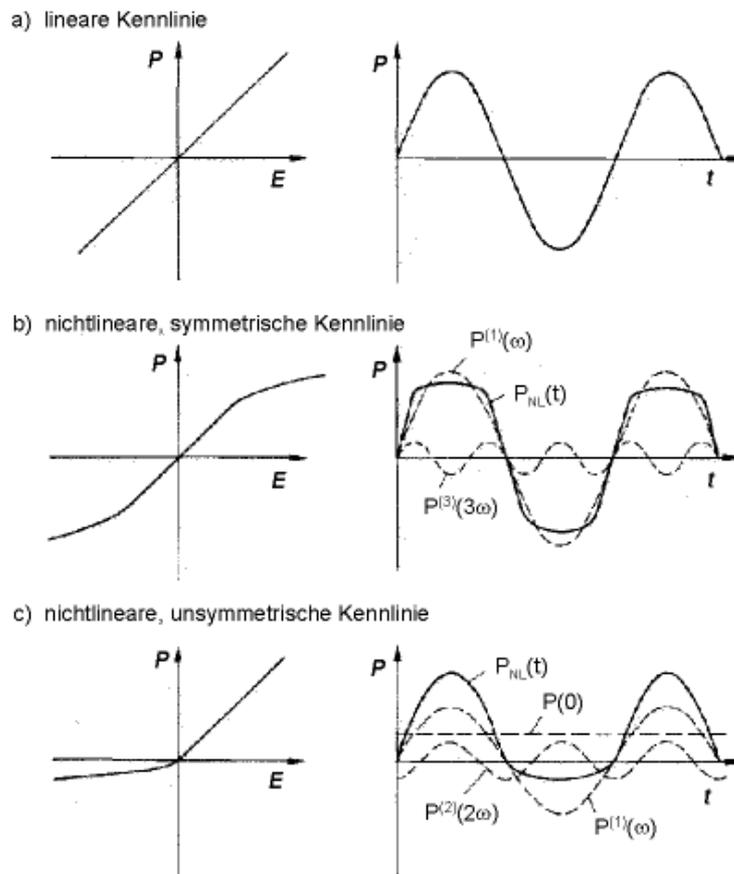


Abbildung 3.4: Auslenkung bzw. Polarisation  $\bar{P}$  in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke  $\bar{E}$  [Bergmann, Schaefer 1993].

### 3.2 Die klassische Mie-Theorie

Es hat sich gezeigt, daß flüssige Mikrotropfen geeignete Systeme sind, um bestimmte Effekte der nichtlinearen Optik zu untersuchen. Gerade die sphärische Form der Tropfen ruft einige Eigenschaften hervor, die sie zu einem interessanten Werkzeug in der Erforschung von nichtlinearen optischen Prozessen werden lassen. Die Intensität, die benötigt wird, um solche Prozesse auszulösen, ist im Mikrotropfen nämlich sehr viel geringer als in einem makroskopischen Probevolumen wie einer Küvette. Der Grund dafür ist die stark gekrümmte sphärische Grenzfläche Flüssigkeit-Luft. Zum einen wirkt der Tropfen als Linse und konzentriert die interne Intensität des einfallenden Laserlichtes an

bestimmten Punkten im Tropfen, den sogenannten hot spots. Zum anderen kann die Intensität bestimmter Wellenlängen durch tangential Lichtumläufe an der Grenzfläche des Tröpfchens erheblich ansteigen, was durch die Mie-Resonanzen, die weiter unten behandelt werden, beschrieben wird.

Für den Fall der Streuung einer ebenen elektromagnetischen Wellen an homogenen sphärischen Partikeln wurde 1908 von Gustav Mie erstmals eine Theorie erarbeitet, die dann in den folgenden Jahrzehnten nur in geringem Maße erweitert werden mußte [Mie 1908]. Für Fälle, bei denen der Durchmesser des sphärischen Streuers ein nicht zu großes Vielfaches der Lichtwellenlänge darstellt, ist seine Theorie besonders geeignet. Dies ist bei unseren Experimenten der Fall. Die vollständige Beschreibung der elektromagnetischen Wellen innerhalb und außerhalb des Teilchens ist sehr umfangreich und soll nachstehend nur skizziert werden. Eine umfassende mathematische Herleitung ist beispielsweise bei [Bohren, Huffman 1983] oder [Barber, Hill 1990] zu finden. Die Diplomarbeit von U. Busolt gibt ebenfalls einen guten Überblick [Busolt1995].

### 3.2.1 ALLGEMEINER LÖSUNGSANSATZ

Der allgemeine Lösungsansatz beschreibt die Streutheorie von ebenen elektromagnetischen Wellen an sphärischen Tropfen. Dafür werden zunächst einfallende Welle, interne Feldstärke im Tröpfchen und gestreute Welle getrennt betrachtet und in Kugelkoordinaten transformiert. Aufgrund der Randbedingung, daß an der Kugeloberfläche die Tangentialkomponenten der Feldvektoren des inneren und äußeren Feldes stetig ineinander übergehen müssen, erhält man die Lösung für das interne und gestreute Feld.

Die Verknüpfung von elektrischen und magnetischen Feldern einer zeitharmonischen elektromagnetischen Welle im ladungsfreien Raum ist über die Maxwellgleichungen gegeben.

Zum einen sind die beiden Felder divergenzfrei, d.h.

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.9)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0. \quad (3.10)$$

Zum anderen wird ihre gegenseitige Abhängigkeit beschrieben durch

$$\nabla \times \vec{E} = -k_2 \vec{H} \quad (3.11)$$

$$\nabla \times \vec{H} = k_1 \vec{E} \quad (3.12)$$

mit  $k_1 = i\omega\varepsilon + \sigma$  und  $k_2 = i\omega\mu$ .

Hierbei ist  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante,  $\sigma$  die Leitfähigkeit und  $\mu$  die magnetische Permeabilität des Mediums. Wir beschränken uns im folgenden auf nicht leitende und nicht magnetische Substanzen, so daß  $\sigma = 0$  und  $\mu = 1$  sind. Die Wellenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  hängen somit von der Frequenz  $\omega$  und der Dielektrizitätskonstante ab. Ein elektromagnetisches Feld in einem homogenen Medium muß dementsprechend den folgenden Wellengleichungen genügen:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \text{und} \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (3.13)$$

mit  $k^2 = \omega^2 \varepsilon$ .

Da es sich bei dem Streuer um eine Kugel handelt, bietet es sich an, die Gleichung in den sphärischen Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z &= r \cos \vartheta \end{aligned} \quad (3.14)$$

zu untersuchen. In diesem Koordinatensystem führen die Wellengleichungen für jede der drei Wellen, nämlich einfallende, interne und gestreute, auf ein System von 6 gekoppelten Differentialgleichungen. Es werden nun Lösungen für die Komponenten  $E_r, E_\vartheta, E_\varphi, H_r, H_\vartheta, H_\varphi$  gesucht. Um diese zu lösen, wählt man eine Superposition von zwei linear unabhängigen Systemen ( ${}^e E, {}^e H$ ) und ( ${}^m E, {}^m H$ ). Die Indizes e und m stehen in diesem Fall für elektrisch und magnetisch. Das eine Feld besitzt keine radiale Komponente des Magnetfeldes und wird daher als transversal magnetische Welle bezeichnet (TM-Mode):  ${}^e E_r = E_r, {}^e H_r = 0$ . Das zweite Feld besitzt dagegen keine radiale elektrische Komponente und wird als transversal elektrische Welle bezeichnet (TE-Mode):  ${}^m E_r = 0, {}^m H_r = H_r$ . Die TE- und TM-Wellen lassen sich durch Hertz-Debye-Potentiale  $\Pi$  ausdrücken, welche der skalaren Gleichung für elektromagnetische Wellen in Polarkoordinaten genügen. Im nächsten Schritt muß diese skalare Wellengleichung

$$\nabla^2 \Pi + k^2 \Pi = 0 \quad (3.15)$$

gelöst werden. Zur Vereinfachung des Problems arbeitet man dabei mit dem Produktansatz

$$\Pi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\varphi)\Phi(\vartheta). \quad (3.16)$$

So hat man es nun mit der Suche nach Lösungen von drei gewöhnlichen Differentialgleichungen zu tun. Über einen Reihenansatz mit den Legendre-Polynomen  $P_n^{(m)}(\cos \vartheta)$  und den Ricatti-Bessel-Funktionen  $\psi_n(kr)$  und  $\chi_n(kr)$  kommt man zu folgender allgemeiner Lösung der Wellengleichung:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \Pi_n^{(m)} \\ \Pi &= \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n P_n^{(m)}(\cos \vartheta) \{c_n \psi_n(kr) + d_n \chi_n(kr)\} \{a_n \cos(m\varphi) + b_n \sin(m\varphi)\}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Die auftretenden Ricatti-Bessel-Funktionen werden aus den Bessel  $I$  – bzw. Neumannfunktionen  $N$  gebildet:

$$\psi_n(kr) = \left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{\frac{1}{2}} I_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (3.18)$$

$$\chi_n(kr) = -\left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{\frac{1}{2}} N_{n+\frac{1}{2}}(kr). \quad (3.19)$$

### 3.2.2 ANPASSUNG AN DIE RANDBEDINGUNGEN

Um die unbestimmten Koeffizienten  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  und  $d_n$  aus den Grenzbedingungen zu ermitteln, benötigt man die Potentialfunktionen  $\Pi$  aller drei Teile, in die das ursprüngliche Feld zerlegt wurde, also das der einfallenden ( $\Pi^e$ ), der internen ( $\Pi^i$ ) und der gestreuten ( $\Pi^s$ ) Welle. Hierbei gilt für

$\Pi^e$ : Das elektrische und magnetische Feld der einfallenden ebenen Welle hat in kartesischen Koordinaten die folgende Form:

$$E_x^e = e^{ikz} e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad H_y^e = -\frac{ik}{k^2} e^{ikz} e^{i\omega t} \quad (3.20)$$

mit  $E_y^e = H_x^e = E_z^e = H_z^e = 0$ .

Über die Gleichungen (3.14) wird die ebene Welle in Polarkoordinaten transformiert.

$\Pi^s$ : Eine spezielle Linearkombination der Ricatti-Bessel-Funktion dient zur Beschreibung des Potentials der Streuwelle

$$\zeta_n(kr) = \chi_n(kr) + i\psi_n(kr) = \left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{\frac{1}{2}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(2)}(kr). \quad (3.21)$$

Die in dieser Funktion auftretende Hankelfunktion  $H^{(2)}$  hat die Eigenschaft, im Unendlichen der komplexen  $kr$ -Ebene zu verschwinden und ist daher die geeignete Funktion zur Darstellung der gestreuten Welle.

$\Pi^i$ : Zur Darstellung des Potentials im Inneren des Partikels wird nur die Funktion  $\psi_n(kr)$  benutzt, da sie in der  $kr$ -Ebene regulär ist. Die Funktionen  $\chi_n(kr)$  besitzen im Punkt  $kr = 0$  eine Singularität, d.h. sie werden im Ursprung unendlich, und sind daher für diesen Fall nicht geeignet.

Schlußendlich lassen sich aus allen drei Teilen des Feldes und der Grenzbedingung, daß an der Kugeloberfläche  $r = d/2$  die Tangentialkomponenten der Feldvektoren des inneren und äußeren Feldes stetig ineinander übergehen müssen, die unbestimmten Koeffizienten aus Gleichung (3.17) bestimmen

$$a_n = \frac{\psi_n(x)\psi_n'(mx) - m\psi_n(mx)\psi_n'(x)}{\zeta_n(x)\psi_n'(mx) - m\psi_n(mx)\zeta_n'(x)}$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(x)\psi_n'(mx) - \psi_n(mx)\psi_n'(x)}{m\zeta_n(x)\psi_n'(mx) - \psi_n(mx)\zeta_n'(x)} \quad (3.22)$$

$$c_n = \frac{m\psi_n(x)\zeta_n'(x) - m\zeta_n(x)\psi_n'(x)}{m\psi_n(mx)\zeta_n'(x) - \zeta_n(x)\psi_n'(mx)}$$

$$d_n = \frac{m\zeta_n(x)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\zeta_n'(x)}{\zeta_n(x)\psi_n'(mx) - m\psi_n(mx)\zeta_n'(x)}. \quad (3.23)$$

Zur Beschreibung der Streuwelle reicht die Kenntnis der Streukoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  aus. Die Koeffizienten  $c_n$  und  $d_n$  beschreiben dagegen die Welle im Inneren der Kugel.

Die vier Koeffizienten sind nur abhängig von zwei Variablen:

1. dem relativen Brechungsindex des Mediums

$$m = \frac{m_i}{m_a} = \frac{k_i}{k_a} \quad (\text{Die Indizes } a \text{ und } i \text{ stehen für außen und innen.})$$

2. dem sogenannten Größenparameter  $x$ , der das Verhältnis des Tropfenumfangs und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes wiedergibt

$$x = \frac{\pi d}{\lambda} \quad (\lambda \text{ ist die Vakuumwellenlänge}).$$

Diese beiden Parameter – der Größenparameter  $x$  und der Brechungsindex  $m$  - bestimmen die Intensitätsverteilung in dem Tropfen und die räumliche Verteilung des Streulichts.

### 3.2.3 DIE FERNFELDLÖSUNG

Das gestreute Licht kann man unterteilen in ein Nahfeld und ein Fernfeld. Der Fernfeld-Bereich ist charakterisiert durch eine Distanz zum Tropfen, die sehr viel größer ist als der Tropfendurchmesser  $d$ . Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen handelt es sich durchweg um Fernfeldmessungen. Da die radiale Komponente des Feldes hierbei quadratisch mit  $r$  abnimmt, die Komponente senkrecht zum Radiusvektor hingegen lediglich linear mit  $r$ , vereinfacht sich die Berechnung des Fernfeldes erheblich.  $E_r^s = H_r^s$  wird Null gesetzt. Damit geht die Streuwelle in eine transversale Welle über. Für diese transversalen Feldkomponenten gilt

$$\begin{aligned} E_\varphi &= \frac{H_\vartheta}{m} = -\frac{i \exp(-ikr)}{kr} \sin\varphi S_1 \\ E_\vartheta &= \frac{H_\varphi}{m} = \frac{i \exp(-ikr)}{kr} \cos\varphi S_2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

mit den Streuamplituden

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \frac{P_n^{(1)}(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} + b_n \frac{d}{d\vartheta} P_n^{(1)}(\cos\vartheta) \right\} \\ S_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \frac{d}{d\vartheta} P_n^{(1)}(\cos\vartheta) + b_n \frac{P_n^{(1)}(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} \right\}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die Streuwelle setzt sich aus einer Summe von Partialwellen zusammen, deren winkelabhängigen Amplituden durch die Streukoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  bestimmt werden.

Der Winkel  $\vartheta$  ist der Streuwinkel, wobei  $\vartheta = 0^\circ$  die Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes beschreibt.

### 3.2.4 DIE POLARISATION DES STREULICHTES

Die Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes wird bezüglich der Streuebene definiert, die vom Vektor des einfallenden Lichtes  $-\vec{e}_z$  sowie vom Vektor der Streurichtung  $\vec{e}_r$  aufgespannt wird. Der Azimuth-Winkel  $\varphi$  für parallel ( $\parallel$ ) zur Streuebene polarisiertes Licht ist definiert als  $0^\circ$ . Dementsprechend ist für senkrecht ( $\perp$ ) polarisiertes Licht  $\varphi = 90^\circ$ . Das parallel und senkrecht polarisierte Licht der Streuwelle ist über eine Streumatrix, einem Spezialfall der sogenannten T-Matrix, mit der parallelen und senkrechten Komponente der einfallenden Welle verbunden [Bohren, Huffman 1983]. Für sphärische Streuer gilt dann

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_1 & 0 \\ 0 & S_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel e} \\ E_{\perp e} \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

$S_1$  und  $S_2$  sind die Streuamplituden aus den Gleichungen (3.25). Bei sphärischen Teilchen besitzt diese Streumatrix keine Nebendiagonalelemente. Senkrecht polarisiertes Licht ( $E_{\parallel s} = 0$ ) kann demnach nicht in parallel polarisiertes ( $E_{\perp s} = 0$ ) umgewandelt werden und umgekehrt. Besitzt das einfallende Licht aber beide Polarisationsrichtungen, dann können diese unterschiedlich stark gestreut werden und es findet eine Depolarisation statt.

### 3.2.5 DIE WINKELVERTEILUNG DES STREULICHTES

Betrachtet man die Intensität des gestreuten Lichtes in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\vartheta$ , so beobachtet man eine starke Abhängigkeit vom Größenparameter  $x$  und vom Brechungsindex  $m$ . Die Abbildung 3.5 zeigt die Intensität des parallel polarisierten Streulichtes eines Wassertropfens mit dem Brechungsindex  $m = 1.33$  als Funktion des Streuwinkels. Die Rechnungen wurden durchgeführt mit einem von Barber und Hill vorgestellten Computerprogramm [Barber, Hill 1990]. Die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes beträgt 800 nm. Die Kurven zeigen Rechnungen für unterschiedliche Größenparameter. Der Winkel  $\vartheta = 0^\circ$  ist definiert als die Richtung, in der sich das einfallende Licht ausbreitet. Wie in der Abbildung 3.5 zu sehen ist, kommt es mit zunehmendem Größenparameter zu einer größeren Komplexität in der Winkelverteilung.

Dagegen geht für Größenparameter  $x < 1$  die winkelabhängige Intensitätsverteilung langsam in die Dipolcharakteristik der Rayleigh-Streuung über (oben links).

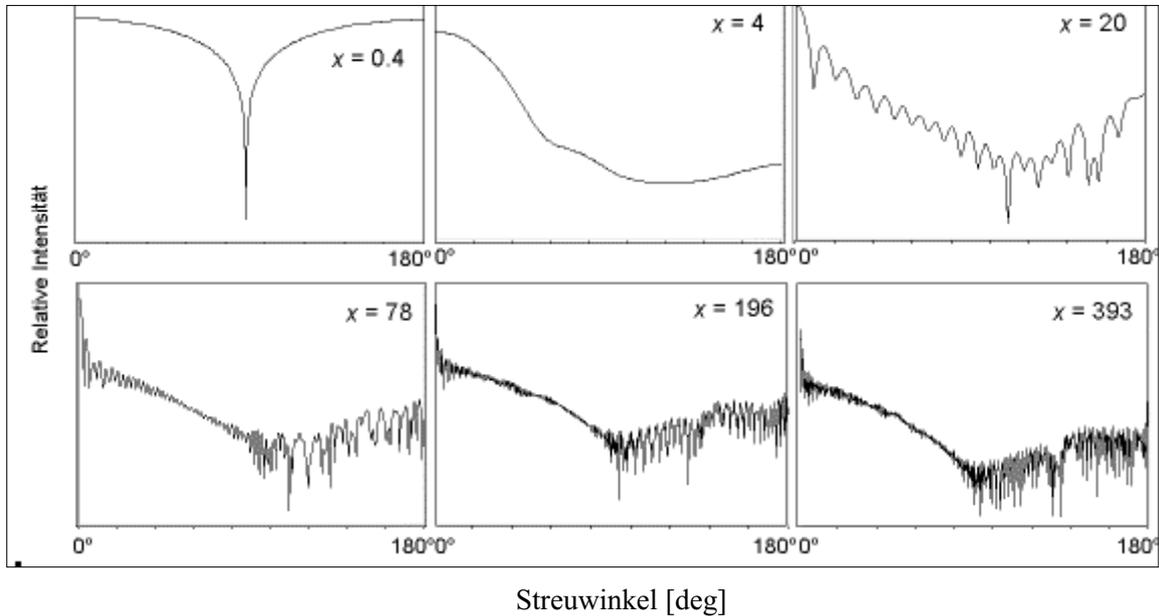


Abbildung 3.5: Berechnete relative Intensität des parallel polarisierten Streulichtes über den Winkelbereich  $\vartheta = 0^\circ$ - $180^\circ$ . Abgebildet sind Berechnungen bei einem Brechungsindex  $m = 1.33$  für einen Tropfendurchmesser  $d = 0.1, 1, 5, 20, 50$  und  $100 \mu\text{m}$  (von oben links nach unten rechts). Das entspricht bei einer Wellenlänge von  $800 \text{ nm}$  einem Größenparameter von  $x = 0.4, 4, 20, 78, 196, 393$ . An der y-Achse ist die Intensität logarithmisch aufgetragen.

### 3.2.6 MIE-RESONANZEN

Bei bestimmten Größenparametern wird die über alle Winkel integrierte Streuintensität sehr groß. Es handelt sich hierbei um ein Resonanzphänomen. Auch wenn man einen festen Winkel betrachtet, kann man die Resonanzen als scharfe Intensitätsmaxima bei bestimmten Größenparametern (bzw. Wellenlängen bei konstantem Tropfendurchmesser) beobachten (Abb. 3.6).

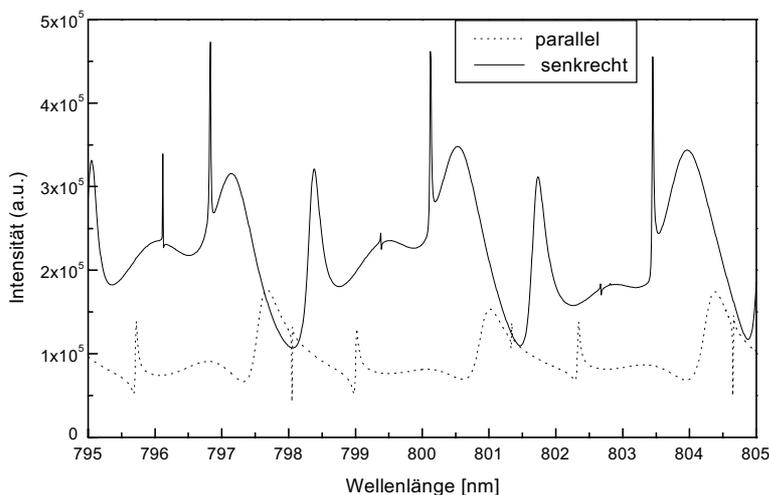


Abbildung 3.6: Darstellung der Streuintensität eines Tropfens ( $d = 50 \mu\text{m}$ ,  $m = 1.33$ ) über einen Wellenlängenbereich von  $795$  bis  $805 \text{ nm}$  für beide Polarisationsrichtungen. Integriert wurde über den Winkelbereich  $85^\circ$ - $86^\circ$  mit einer Auflösung von  $0.05 \text{ nm}$ .

Mathematisch ausgedrückt entsprechen solche Resonanzen den Singularitäten der Streukoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  (Gl. 3.22). Diese treten auf, wenn der jeweilige Nenner eines der beiden Koeffizienten verschwindet. Diese Bedingung ergibt eine charakteristische Gleichung für die transversal magnetischen Moden (TM)

$$\frac{\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)} - m \frac{\zeta_n'(x)}{\zeta_n(x)} = 0 \quad (3.27)$$

und eine für die transversal elektrischen Moden (TE)

$$m \frac{\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)} - \frac{\zeta_n'(x)}{\zeta_n(x)} = 0 . \quad (3.28)$$

Der Index  $n$  ist die Ordnung der Bessel- und Hankelfunktionen, welche das Feld beschreiben. Jede dieser beiden Gleichungen hat einen Satz komplexer Lösungen  $x_{n,l}$ , durch die die jeweilige Resonanz ausgedrückt werden kann. Physikalisch gesehen stellt die Modenzahl  $n$  die Anzahl der Maxima zwischen  $\vartheta = 0^\circ$  und  $\vartheta = 180^\circ$  in der Winkelverteilung der Feldenergie im Inneren des Partikels dar. Die Ordnungszahl  $l$  gibt die Anzahl der Intensitätsmaxima der Mode in der radialen Richtung wieder.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß ein Tropfen mit dem Größenparameter  $x = \pi d/\lambda$  als eine optische Kavität agiert, bei der bestimmte Wellenlängen mit entsprechenden Resonanzen (MDR - morphology-dependent-resonances, auch whispering-gallery-modes genannt) wechselwirken können. Diese MDRs sind bei bestimmten  $x_{n,l}$ -Werten anzutreffen, die für einen Tropfen mit dem Brechungsindex  $m(\omega)$  nach der soeben beschriebenen Mie-Theorie berechnet werden können.

In der geometrischen Optik ist das Resonanzphänomen mit einer Totalreflexion innerhalb des Tröpfchens zu erklären. Im Falle einer Resonanz wird der Strahl so oft reflektiert, daß er genau zu seinem Ausgangspunkt in Phase zurückkehrt und konstruktiv interferiert. Da nur ein kleiner Anteil der Strahlungsenergie aus dem Tropfen austritt, ein Großteil hingegen in ihm „gefangen“ wird, entstehen in den Resonanzmoden große Energiedichten an der Tropfenoberfläche.

### 3.2.7 DER GÜTEFAKTOR EINER RESONANZ

Die Güte einer Resonanz, d. h. die Verstärkung der dazu korrespondierenden Intensität bzw. die Lebensdauer  $\tau$  des Lichtes in dem Tropfen, wird durch den Gütefaktor  $Q$

ausgedrückt. Sie wird definiert über das Verhältnis der gespeicherten Energie zum Energieverlust pro Umlauf im Tropfen und ist gegeben durch [Cheung et al. 1997]

$$Q_{n,l} = \frac{\operatorname{Re}(x_{n,l})}{2 \operatorname{Im}(x_{n,l})} = \frac{\omega_{n,l}}{\Delta\omega_{n,l}} = \omega_{n,l} \tau_{n,l} \quad . \quad (3.29)$$

Die Güte solcher Resonanzen kann sehr hoch sein ( $>10^6$ ). In der Abbildung 3.6 sind Resonanzen besonders hoher Güte den Größenparametern zuzuordnen, bei denen schmale Maxima mit einer hohen Intensität auftreten. Auch an der Verteilung der internen Intensität lassen sich Resonanzen niedriger und hoher Güte unterscheiden. Die Abbildung 3.7 zeigt die ebenfalls nach Barber und Hill berechnete Intensität im Inneren eines Tropfens für einen resonanten Fall und einen nicht resonanten Fall. Das Mie-Feld bei der resonanten Anregung ist sehr symmetrisch verteilt und die Intensität befindet sich vorwiegend an der Oberfläche des Tropfens. Gut zu erkennen sind auch die Intensitätsmaxima, die durch die Modenzahlen  $n$  und  $l$  beschrieben werden. Die hohe Aufenthaltsdauer der resonanten Felder innerhalb der Sphäre setzt so die Schwelle für Laseraktivität und viele nichtlineare optische Prozesse herab [Chang, Campillo 1996]. Bei der nicht resonanten Anregung hingegen wirkt die Kugel hauptsächlich als Linse und fokussiert das einfallende Licht in Vorwärtsrichtung.

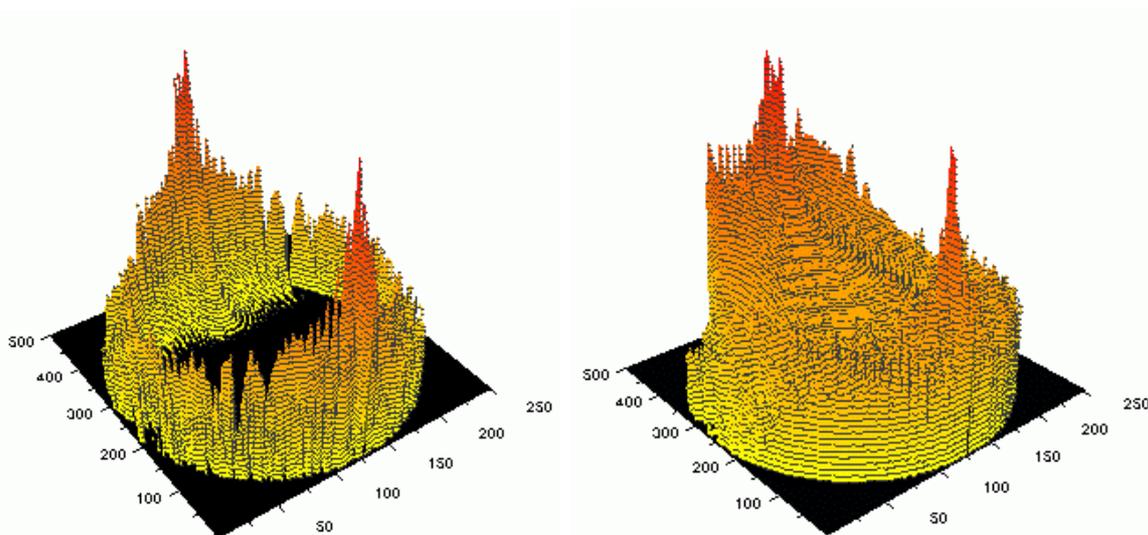


Abbildung 3.7: Dreidimensionale logarithmische Darstellung der relativen, internen Intensität im Schnitt durch die äquatoriale Ebene eines Tropfens, berechnet über die Mie-Theorie mit den Parametern  $d = 50 \mu\text{m}$ ,  $m = 1.329$ ,  $\lambda = 803.4 \text{ nm}$  (links) und  $805.0 \text{ nm}$  (rechts), senkrechte Polarisation. Der Laser kommt von unten rechts und die Achsen beschreiben das diskrete Pixelgitter, auf dem die Berechnungen durchgeführt wurden.

### 3.3 Nichtlineare optische Effekte in Mikrotropfen

Ein Pionier auf dem Forschungsgebiet der Mikrotropfen und ihrer MDRs ist R. K. Chang (Yale University). Er konzentrierte sich bisher wie alle anderen auch bei der Untersuchung der nichtlinearen Optik an Mikrotropfen hauptsächlich auf die Anregung mit zunächst Nano- und dann Pikosekundenlaserpulsen. Eine Vielzahl nichtlinearer Prozesse wurde so experimentell und theoretisch untersucht: Stimulierte Ramanstreuung [Fields et al. 1996], [Roman et al. 1999], stimulierte Brillouinstreuung [Zhang et al. 1989], Frequenzverdopplung [Hartings et al. 1997] oder Summenfrequenzmischung der dritten Ordnung [Leach et al. 1993]. Beachten sollte man aber, daß es sich dabei vor allem um die Untersuchung von schmalbandigen Resonanzen handelt, was im Femtosekundenbereich aus den im folgenden beschriebenen Gründen nicht möglich ist.

#### 3.3.1 WECHSELWIRKUNG VON MIKROTROPFEN MIT ULTRAKURZEN LASERPULSEN

MDRs einer Güte von etwa  $5 \cdot 10^7$  haben eine lange Lebensdauer  $\tau$  von etwa 10 ns. Das bedeutet aber auch, daß das Licht relativ langsam in den Tropfen einkoppelt. Wenn die Dauer des Laserpulses kurz ist im Vergleich mit der Lebensdauer der MDR, dann hat das interne Feld nicht genügend Zeit sich aufzubauen – selbst wenn die Zentralwellenlänge des Lasers genau auf einer Resonanz hoher Güte liegt. Schon bei einem Pikosekundenlaserpuls ist die Wechselwirkung mit MDRs hoher Güte ( $\tau \sim 10$  ns) nicht so effizient wie mit schwächeren Resonanzen ( $\tau \sim 100$  ps) [Cheung et al. 1997]. Der gleiche Sachverhalt kann auch im Frequenzbereich beschrieben werden. Ein kurzer Laserpuls hat eine große spektrale Breite, während eine MDR hoher Güte nur einen sehr schmalen Wellenlängenbereich umfaßt. Selbst wenn die Zentralwellenlänge des Laserpulses direkt auf die Resonanz abgestimmt ist, ist die spektrale Überlappung so schmal, daß nur ein geringer Anteil der Energie des Pulses in die MDR koppelt. Die Abbildung 3.8 zeigt die interne Intensität, die mit der Mie-Theorie ausgehend von einem ebenen, unendlich ausgedehnten und senkrecht polarisierten Femtosekundenpuls berechnet wurde. Die dieser Rechnung zu Grunde gelegten Parameter sind zum einen das Spektrum des in den Experimenten verwendeten Femtosekundenlasers, das einem breiten Größenparameterbereich von  $x = 180$  bis  $x = 230$  entspricht, und zum anderen ein Tropfendurchmesser von  $55 \mu\text{m}$  und ein Brechungsindex von 1.329. Für 593 Punkte des Größenparameterbereichs wurde jeweils die Lichtintensität in der Äquatorialebene auf

einer 500x256 Matrix berechnet, die dann aufsummiert wurde. Starke Resonanzen verschwinden bei der Integration über den spektralen Bereich. Das Feld im Inneren des Tropfens ist vergleichbar mit dem der Abbildung 3.7 (re), die eine nicht resonante Anregung zeigt.

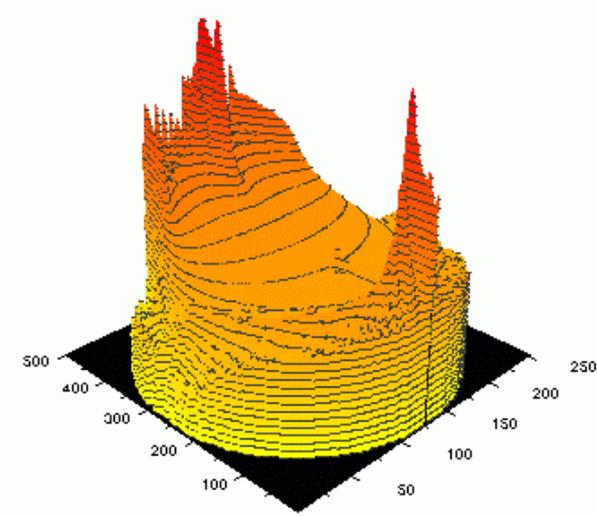


Abbildung 3.8: Dreidimensionale logarithmische Darstellung der relativen, internen Intensität im Schnitt durch die äquatoriale Ebene eines Tropfens mit dem Durchmesser 55  $\mu\text{m}$  und einem Brechungsindex von 1.329. Der Laser kommt von unten rechts. Es handelt sich hierbei um eine Aufsummierung über 593 Berechnungen entlang der spektralen Breite des Laserpulses.

Noch nicht berücksichtigt wurde dabei die zeitliche Ausdehnung der einfallenden Welle, die näherungsweise als ebene Welle betrachtet werden kann. Ein Laserpuls, der senkrecht in x-Richtung polarisiert ist und in z-Richtung propagiert, wird beschrieben durch

$$\vec{E}^e(z,t) = \hat{E}(z,t) \exp\left[-i\omega_0\left(t - \frac{z}{c}\right)\right] \vec{e}_x, \quad (3.30)$$

wobei  $\hat{E}(z,t)$  für die gaußförmige Zeiteinhüllende steht

$$\hat{E}(z,t) = E_0 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{(t - z/c)^2}{\sigma_t^2}\right)\right], \quad (3.31)$$

die eine Breite von  $\sigma_t$  hat [Khaled 1994].  $E^e$  kann als eine Superposition von ebenen Wellen dargestellt werden

$$E^e(z,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E^e(\omega) \exp(ikz - i\omega t) \quad (3.32)$$

Über eine Fourier-Transformation des einfallenden Laserpulses an der Position  $z = 0$  erhält man die Amplitude im Frequenzraum  $E(\omega)$

$$E^e(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt E^e(z=0, t) \exp(i\omega t) \quad (3.33)$$

$$= \frac{E_0}{\sigma_\omega} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\sigma_\omega^2}\right] \quad (3.34)$$

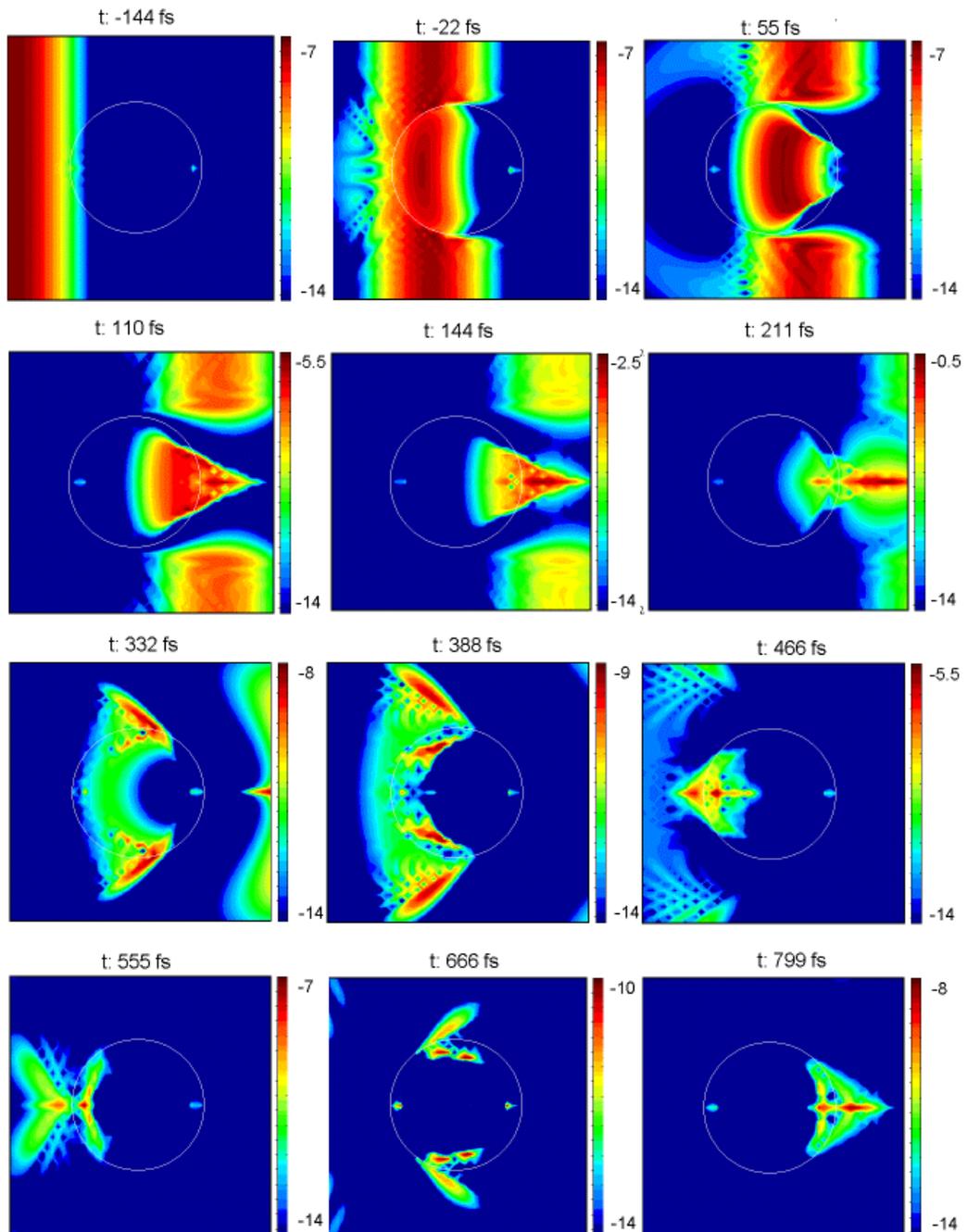


Abbildung 3.9: Wechselwirkung eines 50 fs langen Laserpulses mit einem 50 µm großen Wassertropfen (durch die weiße Linie angedeutet) berechnet von O. Sbanski. Abgebildet im Schnitt durch die Äquatorialebene ist die interne Intensität und die Intensität des Nahfeldes, die logarithmisch in der Farbskalierung berücksichtigt sind. Der Zeitnullpunkt ist der Moment, bei dem das Maximum des Laserpulses in der Tropfenmitte liegt.

Nachdem der Originalpuls in ein Spektrum von ebenen Wellen aufgeteilt wurde, kann die Mie-Theorie auf die verschiedenen Frequenzkomponenten der Gleichung (3.32) angewendet werden, um die interne Intensität zu berechnen. Die Bildsequenz in Abbildung 3.9, die von O. Sbanski von der Universität Würzburg berechnet wurde, gibt den zeitlichen Verlauf einer solchen Wechselwirkung wieder. Ein Laserpuls mit einer Länge von 50 fs und einer Zentralwellenlänge von 810 nm propagiert in Richtung eines Wassertropfens, der einen Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  hat. Der Zeitnullpunkt ist der Moment, bei dem das Maximum des Laserpulses in der Tropfenmitte liegt. Der Großteil der Lichtintensität wird durch die sphärische Form fokussiert und verläßt den Tropfen in Vorwärtsrichtung. Ein Bruchteil verbleibt im Tropfen und propagiert als zwei gegenläufige Wellenpakete in die Richtungen  $\pm \vartheta$ . Bei einem Winkel von etwa  $140^\circ$  verläßt dann die nächste „Portion“ den Tropfen. Dieser Winkel ist bekannt als Regenbogenwinkel. Es sind im Gegensatz zu der Abbildung 3.8 keine Interferenzerscheinungen zu beobachten, da die Ortsauflösung nur bei  $50 \times 50$  Pixel für den gesamten dargestellten Bereich liegt. Eine Erhöhung der zu berechnenden Pixel würde die Rechenkapazitäten des vorhandenen Computersystems überschreiten.

### 3.3.2 DURCH ULTRAKURZE PULSE ANGEREGTE RESONANZEN

J. Popp und Kollegen haben in Würzburg Experimente mit Femtosekundenlaserpulsen durchgeführt, bei denen sie das an Glaskugeln elastisch gestreute Licht spektral aufgelöst untersucht haben [Sbanski et al. 2000]. Unter Verwendung von Pulsen mit einer Länge von 100 fs wurde das Streulicht bei  $90^\circ$  über den Wellenlängenbereich des Pulses aufgenommen. Die Abbildung 3.10 zeigt, daß es zu einer Verstärkung bei bestimmten Frequenzen kommt. Die Form des gestreuten Pulses in dem Frequenzraum wurde analog zur Gleichung (3.32) über inverse Fourier-Transformation unter Verwendung der Verzögerungszeit  $\tau = t - z/c$  berechnet

$$E^s(\tau = t - \frac{z}{c}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E^s(\omega) \exp(-i\omega\tau). \quad (3.35)$$

Die Lebensdauern ( $\tau = Q_{n,l}/\omega$ ) der zugewiesenen MDRs ( $TM^{l=13}_{n=161-165}$ ,  $TM^{l=14}_{n=158-162}$ ,  $TM^{l=15}_{n=154-158}$ ) ergaben für  $l = 13$  etwa 18.0 ps, für  $l = 14$  etwa 2.2 ps und für  $l = 15$  etwa 0.5 ps. Es ist somit durchaus möglich, mit Femtosekundenpulsen MDRs zumindest schwach anzuregen.

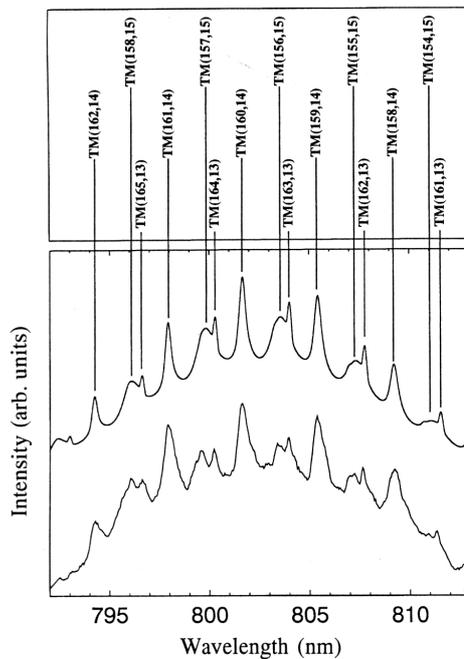


Abbildung 3.10: Spektral aufgelöste Intensität des an einer Glaskugel ( $d = 39.4 \mu\text{m}$ ) in Richtung  $\vartheta = 90^\circ$  gestreuten Lichtes eines Femtosekundenlaserpulses. Die Messung wird durch die untere Kurve dargestellt, die obere repräsentiert die theoretische Berechnung. Zusätzlich sind die angeregten Resonanzen markiert ( $TM(n,l)$ ) [Sbanski et al. 2000].

Erste zeitaufgelöste Messungen von in Mikrotropfen umlaufenden ultrakurzen Lichtpulsen wurden mit der 2-Photonen-Fluoreszenz durchgeführt [Wolf 2000]. Ein Tropfen mit einem Radius von  $700 \mu\text{m}$  wurde mit einer Pump- und Probetechnik durch 100 fs lange Pulse zur Fluoreszenz gebracht. Als Farbstoff wurde Coumarin 510 verwendet, der bei  $400 \text{ nm}$  absorbiert. Pump- und Probepuls lagen bei  $\lambda_1 = 600 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 1200 \text{ nm}$ . Die Fluoreszenz, Indikator für einen zeitlichen und örtlichen Überlapp der Pulse, wurde gemessen als eine Funktion der Zeitverzögerung zwischen den beiden Pulsen, die zusätzlich an unterschiedlichen Orten in den Tropfen eingestrahlt wurden. So war es möglich, die von ihnen im Tropfen zurückgelegte Weglänge nachzuvollziehen. Bis zu 1.6 Umläufen an der Tropfenoberfläche konnten gemessen werden. Das entspricht bei den gegebenen experimentellen Bedingungen Resonanzen mit einer Güte von etwa  $4 \cdot 10^4$ . Da die Korrelationszeit der beiden einfallenden Pulse bei etwa 250 fs liegt, kann man davon ausgehen, daß die fs-Pulse im Tropfen keine zeitliche Verbreiterung erfahren.

In Hinblick auf die Lidar-Anwendung interessiert vor allem, welche nichtlinearen optischen Prozesse mit einer signifikanten Stärke in Mikrotropfen durch ultrakurze

Laserpulse auslösbar sind und mit welcher Winkelverteilung das erzeugte Licht emittiert wird. Um der Frage nach der winkelabhängigen Intensitätsverteilung nachgehen zu können, muß man zunächst zwei grundlegend verschiedene Fälle unterscheiden: Die kohärenten Prozesse, bei denen die elektromagnetischen Wellen des emittierten Lichtes in Phase mit der Anregung schwingen, und die nicht kohärenten Prozesse, bei denen es zu einer statistisch verteilten Phasenbeziehung kommt. Hier erfolgt die Streuung meist isotrop, das heißt richtungsunabhängig, während bei kohärenten Prozessen eine Vorzugsrichtung vorhanden sein kann, also anisotrop emittiert wird. Kohärente Prozesse sind die Frequenzvervielfachung, die Summen- und Differenzfrequenzmischung und die Vierwellenmischung. Die Fluoreszenz hingegen, das heißt die durch elektronische Übergänge hervorgerufene Emission, zählt zu den isotrop abstrahlenden Prozessen, da der Emissionsvorgang statistisch erfolgt. Welchen Einfluß nun die sphärische Form des Tropfens auf die Emissionsrichtung hat, soll für diese zwei Fälle im folgenden näher erläutert werden. Die Fluoreszenz, die bereits experimentell und theoretisch weitgehend aufgeklärt wurde, dient als ein nicht kohärentes Beispiel und die Frequenzvervielfachung, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, als ein kohärentes.

### 3.3.3 MULTIPHOTONEN-FLUORESZENZ

Die Fluoreszenz eines Ensembles von frei rotierenden Molekülen ist isotrop. Wenn sich diese Moleküle jedoch in einem Tropfen befinden, kann die Emission anisotrop werden. Da die Kugel die interne Intensität der einfallenden Strahlung an bestimmten Punkten, nämlich den sogenannten hot spots, konzentriert, wird eine winkelabhängige Reemission ausgelöst. Aufgrund der Umkehrbarkeit des Strahlenganges kehrt die Fluoreszenzstrahlung von Bereichen hoher Intensität im Tropfen zur Lichtquelle zurück [Hill et al. 1997]. Die Intensität der Fluoreszenz  $U_n(\mathcal{G}_d)$ , die von einem Detektor bei dem Winkel  $\mathcal{G}_d$  gemessen wird, ist die Summe der Beiträge von allen Molekülen in einem Volumen  $V$

$$U_n(\mathcal{G}_d) = \int_V \sigma_n I_{\text{int}}^n(\vec{r}) \rho_0 [F(\vec{r}, \mathcal{G}_n)] dV \quad (3.36)$$

mit dem  $n$ -Photonen-Absorptionsquerschnitt  $\sigma_n$ , der internen Intensität der einfallenden Welle  $I^{\text{int}}(\vec{r}) = \vec{E}^{\text{int}}(\vec{r}) \vec{E}^{\text{int}*}(\vec{r})$ , der Moleküldichte  $\rho_0$  und der Wahrscheinlichkeit  $F(\vec{r}, \mathcal{G}_n)$ , daß ein Photon, das von einem Molekül an der Position  $\vec{r}$  emittiert wird, die Detektion erreicht [Hill et al. 1996].  $F(\vec{r}, \mathcal{G}_n)$  und  $I^{\text{int}}(\vec{r})$  müssen sowohl über die

Bandbreite des einfallenden Pulses als auch über die spektrale Breite der Fluoreszenz integriert werden.

Die Messungen wurden an Ethanol- und Methanoltropfen, versetzt mit dem Farbstoff Coumarin 510, durchgeführt [Hill et al. 2000]. Die Zentralwellenlängen des Lasers lagen bei 400 nm, 850 nm und 1200 nm, was für Coumarin einer 1-, 2- und 3-Photonenanregung entspricht. Als ein Beispiel zeigt die Abbildung 3.11 die 3-Photonen-Fluoreszenz. Sowohl die nach Gleichung (3.36) berechneten als auch die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß das Maximum des nicht kohärent emittierten Lichtes in Richtung der Lichtquelle, also des Lasers, geht, wobei die Verstärkung in Rückwärtsrichtung mit der Anzahl der absorbierten Photonen stark zunimmt [Hill et al. 2000].

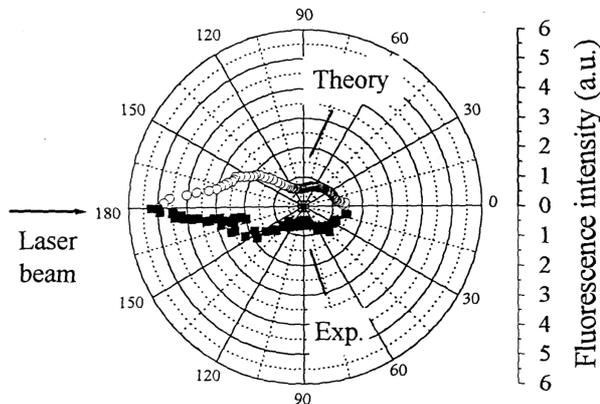


Abbildung 3.11: Experimentelle und theoretische Winkelverteilung der Emission eines Drei-Photonen-Fluoreszenz-Prozesses ausgelöst in einem Mikrotropfen, der Coumarin 510 enthält [Hill et al. 2000].

### 3.3.4 FREQUENZVERVIELFACHUNG IN MIKROTROPFEN

Ganz anders liegt die Sache bei der Frequenzvervielfachung. Im Gegensatz zu der Fluoreszenz handelt es sich hierbei um einen richtungsabhängigen Prozeß, bei dem auch die Phasenbeziehung des erzeugten Lichtes eine wichtige Rolle spielt.

Die Intensität der  $j$ -ten Harmonischen  $I_{j\omega}$  für ein Material ist gegeben durch

$$I_{j\omega} = \kappa (\chi^{(j)})^2 (j\omega)^2 I_{\omega}^j \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k}{2}\right)^2} \quad (3.37)$$

mit der Intensität der Fundamentalen  $I_{\omega}$ , der Strecke der Wechselwirkung  $L$  und einer Konstanten  $\kappa$  [Zürl, Graener 1998].  $\Delta k$  bezeichnet die Wellenvektordifferenz, besser bekannt unter dem englischen Ausdruck phase mismatch. Durch die unterschiedliche Phasengeschwindigkeit  $c_1$  und  $c_2$  von der Fundamentalen  $\omega$  und der Höheren Harmonischen  $j\omega$  kommt es zu einer Intensitätsmodulation. Nach einer gewissen

Wegstrecke ist die Fundamentale nicht mehr in Phase mit der Höheren Harmonischen. Die zu diesem Zeitpunkt erzeugte Harmonische interferiert dann negativ mit den bereits vorhandenen, es kommt zu einer Auslöschung. Danach kann der ganze Vorgang von Neuem einsetzen. In einem Medium nimmt also die Intensität der Höheren Harmonischen periodisch zu und ab. Die Strecke, nach der die Intensität des erzeugten Lichtes erstmals wieder auf Null gefallen ist, nennt man Kohärenzlänge

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi c}{j\omega(m_j - m_1)} \quad (3.38)$$

mit der Wellenvektordifferenz

$$\Delta k = k_j - k_1 = \frac{j\omega}{c}(m_j - m_1) \quad (3.39)$$

und den Brechungsindizes  $m_1$  und  $m_j$  der Fundamentalen und der  $j$ -ten Harmonischen.

Bei der Betrachtung der Erzeugung der Dritten Harmonischen (THG) in einem Mikrotropfen hängt also nach Gleichung (3.37) die Intensität des erzeugten Lichtes sowohl von der dritten Potenz der Intensität des eingestrahnten Lichtes ab als auch von der Strecke, die das Licht im Tropfen zurücklegt. Beides sind Parameter, die durch Mie-Resonanzen eines Tropfens beeinflusst werden können und damit abhängig von dem Tropfendurchmesser, dem Brechungsindex, der Laserwellenlänge und der Wellenlänge der Dritten Harmonischen sind. Prinzipiell wäre es für eine optimale Frequenzvervielfachung im Mikrotropfen nötig, daß sowohl die eingestrahlte als auch die erzeugte Wellenlänge auf einer Resonanz liegen und zudem noch die Phasen Anpassung nach Gleichung (3.39) erfüllt ist. Hill und Kollegen geben die hierfür nötigen Bedingungen als Funktion der angeregten Mie-Moden an [Hill et al. 1993], die experimentell mit der Anregung durch Pikosekundenlaserpulse verifiziert wurde [Leach et al. 1993].

Die Erzeugung der Dritten Harmonischen unter Anwendung von Femtosekundenlaserpulsen ist erstmals von J. Kasparian in Zusammenarbeit mit unserer Arbeitsgruppe beobachtet worden [Kasparian et al. 1997]. Auffällig war zunächst, daß die winkelaufgelösten Messungen in starkem Gegensatz zu der linearen Mie-Streuung stehen. Gemessen wurden zwei Intensitätsmaxima der Dritten Harmonischen bei etwa  $26^\circ$  und  $140^\circ$ . Die Winkelverteilung variierte nur geringfügig mit dem Tropfendurchmesser. Die Messung war auf zwei Winkelbereiche von  $18^\circ$ - $90^\circ$  und von  $90^\circ$ - $160^\circ$  begrenzt, wobei die Intensitäten dieser beiden Teile nicht direkt korreliert werden konnten. Diese Messungen

sind damals nach dem Oberflächenladungsmodell (surface charge model) analysiert worden. Es handelte sich hierbei um eine Näherung, da dieses Modell in seinem Ursprung metallische Teilchen beschreibt. Nur die zeitlich veränderlichen Ladungen und Ströme auf der Tröpfchenoberfläche wurden als Quellen für die Dritte Harmonische herangezogen. Dies erlaubt es, die gesamte spektrale Breite des Laserpulses zu berücksichtigen [Dewitz et al. 1996]. D. Carroll und X. H. Zheng haben unter Anwendung der Standard-Green-Funktion eine Methode entwickelt, die Winkelverteilung der Frequenzverdreifachten zu modellieren und zwar unter der Annahme, daß die Dritte Harmonische von beidem – der Oberfläche und dem Inneren des Tropfens – erzeugt wird [Carroll, Zheng 1998]. Sie verwenden das mit der Mie-Theorie berechnete interne elektrische Feld als Quelle für die Dritte Harmonische, so daß über das ganze Volumen der Kugel integriert werden muß. Es wurde für drei verschiedene Größenparameter die Stärke des elektrischen Feldes der Dritten Harmonischen im Tropfen sowie ihr Fernfeld berechnet. Dabei unterscheiden sie die Fälle für eine nicht resonante, eine schwach resonante und eine resonante Anregung mit den Größenparametern 81.0000, 79.1473 und 80.9943. Das entspricht bei einer Laserwellenlänge von 800 nm einem Tropfendurchmesser von etwa 20  $\mu\text{m}$ . Wenn es sich um eine nicht resonante Anregung handelt, dann weist die winkelabhängige Intensität der Dritten Harmonischen im Fernfeld hauptsächlich Vorwärtsstreuung auf. Bei etwa  $30^\circ$  ist ein weiteres, kleines Maximum zu sehen (Abb. 3.12 a). Wenn die einfallende Welle jedoch in Resonanz mit der Sphäre ist (Abb. 3.12 c), dann kommt es bei Ansicht der Mittelebene zu einer Ringstruktur des internen THG-Feldes, ähnlich wie sie bei der linearen Mie-Berechnung in der Abbildung 3.7 links zu sehen war. Die Dritte Harmonische wird zu gleichen Teilen vorwärts und rückwärts emittiert. Auch hier sind zusätzliche Maxima zu beobachten, welche bei  $25^\circ$  und  $155^\circ$  auftreten und viel ausgeprägter sind als im nicht resonanten Fall. Die schwach resonante Anregung stellt eine Mischung des resonanten und des nicht resonanten Falls dar (Abb. 3.12 b). Dominiert wird das Fernfeld von einer starken Vorwärtsstreuung, die sehr strukturiert ist und zu etwa  $50^\circ$  hin abnimmt. In Rückwärtsrichtung ergab diese Berechnung nur vereinzelte, schwache Peaks. Da das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Wechselwirkung von Mikrotropfen mit Femtosekundenpulsen ist, liegt das Hauptaugenmerk auf der nicht resonanten und der schwach resonanten Anregung. Die Dritte Harmonische sollte, wenn die Berechnungen von

Carroll und Zheng zugrunde gelegt werden, somit hauptsächlich in Vorwärtsrichtung emittiert werden.

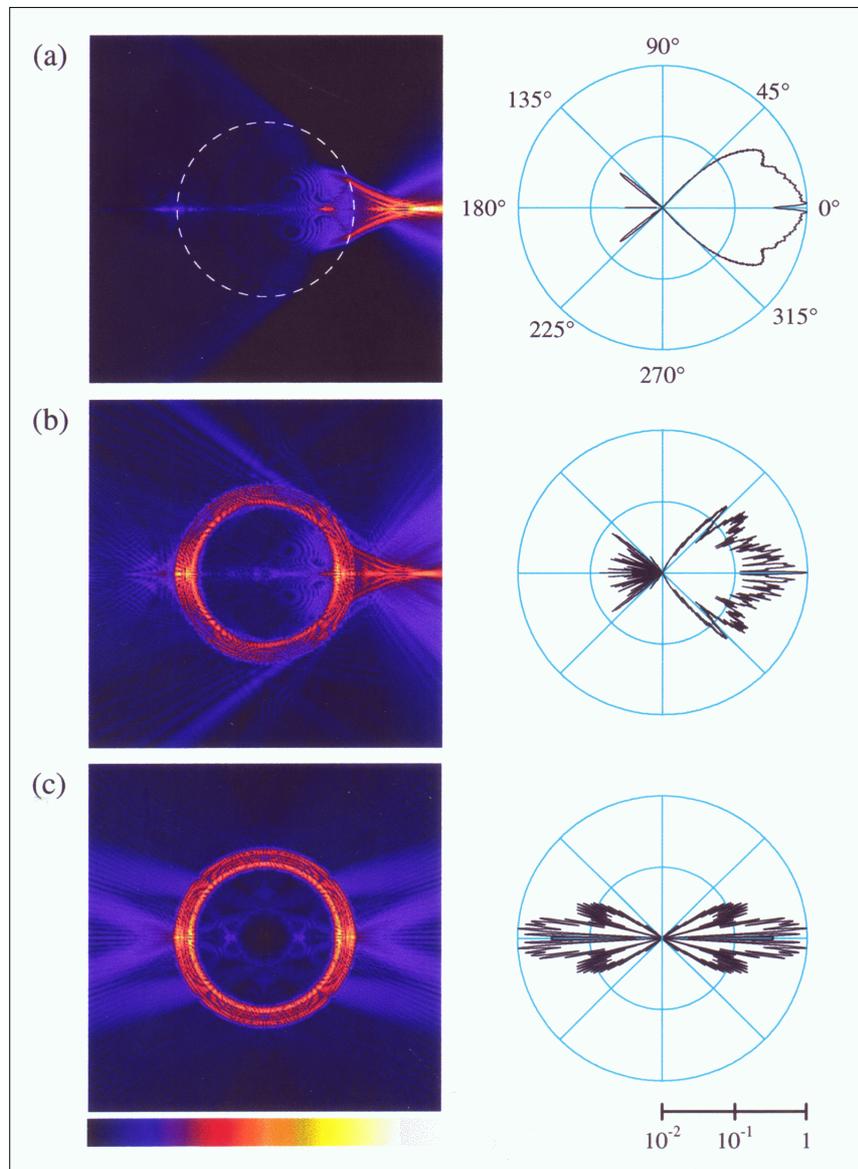


Abbildung 3.12 Amplitude des elektrischen Felds der Dritten Harmonischen in einem Tropfen und seiner nahen Umgebung als Schnitt durch die äquatoriale Ebene (links). Rechts ist die Winkelverteilung der Intensität der Dritten Harmonischen im Fernfeld in Polarkoordinaten dargestellt. Gezeigt sind drei verschiedene Größenparameter,  $x = 81.0000$  – nicht resonant (a),  $x = 79.1475$  – schwach resonant (b),  $x = 80.9943$  - resonant (c) [Carroll 1999].

### 3.4 Laserinduzierter Durchbruch

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnt, kommt es bei der Wechselwirkung von Laserpulsen mit Mikrotropfen bei ausreichender Leistung zu einer explosionsartigen Verdampfung. Auf dem Titelblatt dieser Arbeit ist exemplarisch abgebildet, was dabei mit

dem Tropfen passiert. Der auslösende Prozeß und seine Folgen sind das Thema des kommenden Abschnitts.

Im Bereich von 805 nm ist der Imaginärteil des Brechungsindex von Wasser ( $m = m_0 + ik$ ) mit  $k = 1.25 \cdot 10^{-7}$  sehr gering. Durch lineare Absorption des Lasers mit einer Zentralwellenlänge von 805 nm und einer Intensität von  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> wird ein Temperaturanstieg von weniger als  $10^6$  K in dem Punkt höchster Intensität im Tropfen hervorgerufen [Armstrong 1984]. Direktes Erhitzen durch lineare Absorption kann damit als Erklärung für die explosionsartige Verdampfung eines Wassertropfens ausgeschlossen werden. Beobachtet werden kann ein zur Explosion führendes Aufheizen durch lineare Absorption beispielsweise bei Verwendung eines gepulsten CO<sub>2</sub>-Lasers mit einer Wellenlänge von 10.6 µm, bei der H<sub>2</sub>O einen starken Absorptionskoeffizienten besitzt [Kafalas, Ferdinand 1973]. Als eine weitere Möglichkeit den Tropfen aufzuheizen, könnte die stimulierte Stokes-Ramanstreuung in Betracht gezogen werden. Bei diesem Prozeß wird das einfallende Licht mit der Energie  $h\omega_0$  umgewandelt in Licht mit der Energie  $h\omega_s$ . Das Molekül besetzt den Schwingungszustand  $\nu = 1$  und die Relaxation könnte eine Ursache für ein Ansteigen der Temperatur im Tropfen darstellen. Allerdings haben Experimente gezeigt, daß eine Verdampfung des Tropfens noch nicht zu beobachten war, obwohl der Leistungsgrenzwert für die stimulierte Ramanstreuung bereits erreicht wurde [Eickmans et al. 1987].

Nachdem die lineare Absorption und die Ramanstreuung als mögliche Erklärungen für das Explodieren des Tropfens ausgeschlossen werden können, bleibt als Prozeß der laserinduzierte Durchbruch. Ein dielektrischer Durchbruch ist eine teilweise oder komplette Ionisierung eines gasförmigen, flüssigen oder festen Mediums, hervorgerufen durch die Aufnahme von thermischer oder elektromagnetischer Energie. Die Ionisation erzeugt eine Art „Gas“ von geladenen Partikeln, ein Plasma. Plasmen können in der Natur durch zwei Mechanismen hervorgerufen werden. Bei einem thermischen Durchbruch, wie er in der Sonne vorkommt, wird die Materie durch sehr hohe Temperaturen über thermische Zusammenstöße zum Schmelzen, Verdampfen und Ionisieren gebracht. Der elektrostatische Durchbruch, wie er bei Blitzen beobachtet werden kann, ist die Erzeugung eines Plasmas durch Elektronenkaskadenionisation in einem sehr starken elektrischen Feld. Seit der Entwicklung des Lasers ist ein dritter Mechanismus beobachtbar, nämlich der dielektrische Durchbruch durch Absorption von Laserstrahlung. Der laserinduzierte

Durchbruch (in der Literatur mit LIB - Laser Induzierter Breakdown - abgekürzt) ruft eine Folge von Prozessen hervor, die nachfolgend genauer beschrieben werden. Einen Überblick gibt die Abbildung 3.13.

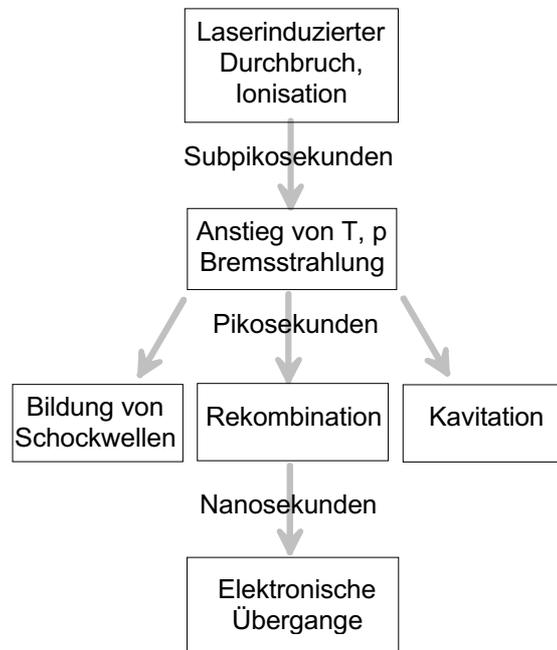


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Zeitablaufs der durch den laserinduzierten Durchbruch hervorgerufenen Prozesse.

### 3.4.1 MECHANISMUS ZUR AUSLÖSUNG DES LASERINDUZierten DURCHBRUCHS

Es gibt zwei Mechanismen, die zu einem laserinduzierten Durchbruch in für die Laserwellenlänge transparenten Tropfen führen können: Kaskadenionisation oder reine Multiphotonenionisation [Kennedy et al. 1997]. Kaskadenionisation benötigt ein oder mehrere freie Seed-Elektronen im fokalen Volumen, die dann eine lawinenartige Vervielfachung der Anzahl freier Elektronen (avalanche multiplication process) auslösen. Das ruft ein schnelles Ansteigen (im Subnanosekundenbereich) der Plasmadichte hervor. Dieser Prozeß benötigt aber eine möglichst lange Pulsdauer, um genügend viele Zusammenstöße hervorzurufen. Mit einer Laserpulsdauer im Femtosekundenbereich findet deshalb nur eine reine Multiphotonenionisation in dem Medium statt, wobei jedes Molekül unabhängig von den anderen ionisiert wird. Eine Partikel-Partikel-Wechselwirkung oder Seed-Elektronen werden hierbei nicht benötigt. Sowohl theoretisch als auch experimentell wurde nachgewiesen, daß in Wasser unter der Verwendung von Femtosekundenlaserpulsen LIB ausschließlich über die nichtlineare optische Multiphotonenionisation initiiert wird

[Hammer et al. 1996]. Mit einem Ionisationspotential für dreifach destilliertes Wasser von 6.5 eV (Übergang von  $1b_1$  in das Exitonband) und Photonen mit einer Energie von 1.54 eV (entsprechend 805 nm), benötigt man eine 5-Photonen-Absorption (genauer: 4.2), um freie Elektronen zu erzeugen. Sobald die Elektronendichte einen Wert von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erreicht hat, spricht man dann von einem Plasma [Hammer et al. 1997].

Der Ort des laserinduzierten Durchbruchs ist zunächst nicht unbedingt offensichtlich. Wie wir in dem Abschnitt 3.2 gesehen haben, kommt es im Tropfen zu einer inhomogenen Intensitätsverteilung. Der Punkt mit der höchsten Intensität liegt dabei kurz vor Austritt der einfallenden Strahlung innerhalb der sogenannten Schattenseite des Tropfens. Die Intensität an diesem Punkt kann je nach angeregter MDR bis zu einem Faktor 100 größer sein als die Intensität des einfallenden Lichtes (vgl. Abb. 3.14). Ein zweites Intensitätsmaximum liegt direkt hinter dem Tropfen. Der einfallende Laserstrahl wird durch den Tropfen fokussiert, wobei die Intensität sogar das Tausendfache der eingestrahlten Intensität betragen kann. Die Plasmabildung kann man also entweder hinter dem Tropfen in der Gasumgebung erwarten oder aber im Tropfen in der Flüssigkeit. Das ist abhängig von der Laserintensität, der Flüssigkeit und dem umgebenden Gas. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Laserintensitäten findet

LIB bei luftgetragenen Wassertropfen in der Flüssigkeit statt [Hsieh et al. 1987]. Selbst wenn die Vorderfront des Laserpulses einen Durchbruch im Gas auslöst, wird der Hauptteil des Pulses im Tropfen absorbiert, nachdem dort bei höherer Intensität ebenfalls der Durchbruch erfolgte.

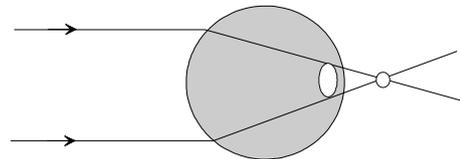


Abbildung 3.14: Mögliche Orte für einen laserinduzierten Durchbruch.

Hierzu muß die Elektronendichte  $n_e$  so hoch sein, daß die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{m_e}} \quad (3.40)$$

sich der optischen Frequenz annähert.  $m_e$  bezeichnet die Masse des Elektrons und  $e$  dessen Ladung. Dieser Absorptionsprozeß wird als inverse Bremsstrahlung bezeichnet. Dadurch kommt es sehr schnell zu hohen Temperaturen und Drücken. Plasmatemperaturen von 30000 K und Drücke bis zu 500000 atm im Tropfen sind gemessen und berechnet worden [Carls et al. 1991]. Dies führt zu einer thermischen Expansion des Plasmas mit Überschallgeschwindigkeit, welches ein akustisch erfaßbares Signal und die Bildung von

Schockwellen und kleinen Gasbläschen auslöst. Der Rest der Pulsenergie, der nicht für die Plasmabildung benötigt wird, wird direkt an der Plasmafront absorbiert, die in Laserrichtung zeigt, und breitet sich so durch den Tropfen zur beleuchteten Seite hin aus. Dieses Phänomen nennt man in der Literatur auch den sich bewegenden Durchbruch (moving breakdown) [Docchio et al. 1988]. Wie in der Abbildung 3.15 dargestellt, tritt dies vor allem bei höheren Intensitäten auf, wenn noch viel Lichtenergie zur Plasmaheizung zur Verfügung steht (schraffierter Bereich). Bei sehr hohen Intensitäten kann der Durchbruch bereits vor Erreichen des hot spots ausgelöst werden. Dies ist bei einigen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Fall. Dann breitet sich das Plasma von einem Ort nahe der beleuchteten Seite des Tropfens nach der oben beschriebenen Methode zur Lichtquelle hin aus (Kapitel 5.3.2).

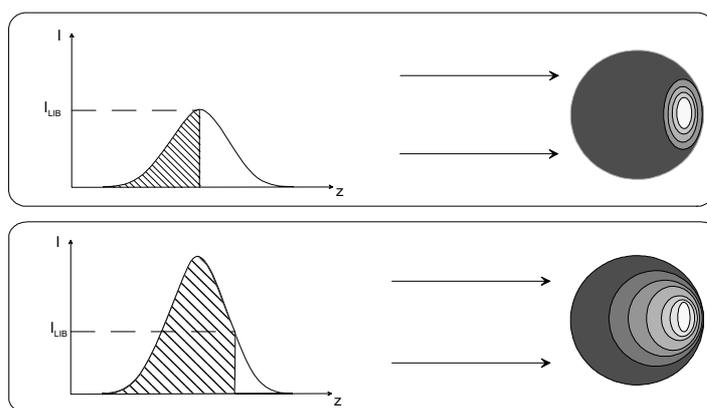


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des laserinduzierten Durchbruchs für eine gemäßigte Laserintensität (oben) und eine hohe Laserintensität (unten). Der schraffierte Bereich kann vom Plasma absorbiert werden, so daß es bei einer hohen Intensität des einfallenden Lichtes zu einer Ausbreitung des Plasmas in Richtung der Lichtquelle kommt (moving breakdown).

### 3.4.2 PLASMALUMINESZENZ

Das heiße Plasma produziert ein Lumineszenzspektrum, welches zweierlei Herkunft sein kann. Es wird ein Plasmakontinuum erzeugt, hervorgerufen durch die Bremsstrahlung der freien Elektronen und Elektron-Ion-Rekombination. Der Rekombination folgend produzieren die elektronisch angeregten Übergänge der gebundenen Zustände zusätzlich Emissionslinien, die charakteristisch sind für die Substanz, in der das Plasma entstanden ist.

Durch die Brems- und Rekombinationsstrahlung kann es zur Emission eines Weißlichtkontinuums kommen. Experimentell beobachtete Spektren für LIB in wäßrigen Systemen zeigen große Ähnlichkeit mit dem Spektrum eines schwarzen Strahlers [Barnes, Rieckhoff 1968]. Die Planck'sche Gleichung

$$I_{\lambda S}(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (3.41)$$

kann dementsprechend genutzt werden, um die Plasmatemperatur  $T$  über die Kontinuumsmission näherungsweise zu berechnen.  $h$  bezeichnet die Planck'sche Konstante,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die Plasmatemperatur variiert zusätzlich zeitlich und örtlich. Die Oberflächentemperatur macht einen größeren Anteil des gemessenen Spektrums aus, da die im Inneren des Plasmas emittierte Strahlung auf ihrem Weg zur Oberfläche zum Teil wieder absorbiert wird.

Im Vergleich zur Plasmabildung mit langen Laserpulsen hat das Plasma, das durch Femtosekundenpulse erzeugt wird, relativ geringe Energie und seine Emission liegt bei mittleren Laserintensitäten im infraroten Spektralbereich. Die Plasmabildung ist dann mit dem bloßen Auge nicht zu beobachten [Abraham et al. 2000].

Nachdem der Puls vorbeigelaufen ist, beginnt das Plasma abzukühlen. Die Energieabgabe erfolgt in Form von Schockwellenbildung, Emission durch Bremsstrahlung und durch Wärmeleitung in die umgebende Flüssigkeit. Es kommt zu Rekombinationsprozessen und zu einem Abklingen des Plasmas. Bei einer Pulslänge von 60 ps wurde experimentell eine Abklingzeit von weniger als 1.5 ns bestimmt [Zysset et al. 1989].

### 3.4.3 PLASMAFLUORESZENZ

Die Emission von elektronischen Übergängen hat in der Regel eine ganz andere zeitliche – und natürlich auch spektrale – Charakteristik als die Kontinuumsstrahlung. Sie erzeugt spektral schmale Peaks, deren Frequenz und Lebensdauer bezeichnend für die angeregte Spezies sind. Die Lebensdauer der angeregten Zustände ist um Größenordnungen länger als die Dauer eines Femtosekundenpulses. Zur substanzspezifischen Emission kommt es erst, nachdem die Hintergrundstrahlung in Form des Kontinuums abgeklungen ist [Cremers et al. 1984]. Die relativ schwachen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Balmerlinien des Wasserstoffs konnten im ns-Regime erfolgreich in Wassertropfen beobachtet werden [Eickmans et al. 1987]. Die durch den linearen Stark-Effekt verbreiterte  $H_{\alpha}$ -Linie wurde zur Elektronendichtebestimmung nach Griem herangezogen und über das Intensitätsverhältnis der beiden Wasserstofflinien konnte zusätzlich die Plasmatemperatur bestimmt werden [Griem 1968], [Chang et al. 1988]. Die Beobachtung von elektronischen Übergängen macht die auch als Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) bekannte Methode zu einer besonders interessanten

Technik bei der Untersuchung atmosphärischer Aerosole, da diese oft aus Wasser bestehen, das mit bestimmten Substanzen angereichert ist [Poulain, Alexander 1995]. Sie lassen sich über ihre Plasmalinien identifizieren. So enthält beispielsweise das Seesalzaerosol einen großen Anteil Natriumchlorid. Natrium besitzt eine starke Emissionsbande bei etwa 589 nm – ein Grund dafür, daß ein Lagerfeuer am Meer eine intensiv orange-gelbe Farbe besitzt. Die Farbe resultiert aus dem Übergang des Natriumatoms von dem angeregten P-Zustand in den Grundzustand. Durch Spin-Bahnwechselwirkungen kommt es zu einer Aufspaltung in die Niveaus  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{1/3}$ , deren Energiedifferenz der Aufspaltung der Natrium-D-Linie von 0.6 nm entspricht. Aufgrund der elektrischen Felder der geladenen Plasmateilchen im Tropfen kommt es jedoch zu einer Starkverbreiterung der Spektrallinien und das Dublett ist nicht zu beobachten [Eickmans et al. 1987].

#### 3.4.4 MECHANISCHE AUSWIRKUNGEN

Die hohen Temperaturen und Drücke in dem lokal begrenzten Plasma lösen eine thermische Expansion des Plasmavolumens in alle Richtungen aus. Diese Ausdehnung erfolgt adiabatisch und mit Überschallgeschwindigkeit, so daß die Flüssigkeit komprimiert wird und sich eine Schockwellenfront ausbildet, die das Plasma umgibt. Die Anfangsgeschwindigkeit einer solchen Schockwelle in einer Wasserküvette wurde für einen 100 fs-Puls auf 30 km/s geschätzt [Glezer et al. 1997]. Während das Plasma sich ausbreitet, abkühlt und abklingt, kommt es zur Ausbildung von Kavitation, also von Gasblasen. Beobachtet werden kann eine Explosion des Tropfens, die asymmetrisch in Bezug zum Tropfenzentrum ist, da LIB an dem Ort höchster Lichtintensität – demnach in der Regel im hinteren Bereich – stattfindet [Zhang et al. 1987]. Da Durchbruch und Kavitation in der Nähe einer Grenzfläche entstehen, kann es beim Zusammenbruch (Kollaps) der Gasblase zu einer Formation eines Strahls kleiner Wassertröpfchen direkt in Richtung der Grenzschicht, also vom Tropfen weg in Richtung  $\vartheta = 0^\circ$  kommen. Die Verformung des Tropfens und die ausgestoßene Materiefahne werden beherrscht von thermodynamischen und hydrodynamischen Prozessen, die auf einer Zeitskala im Bereich von Nano- bis hin zu Millisekunden eingeordnet werden können. Auf dem Titelblatt dieser Arbeit ist ein solches explosionsartiges Zerplatzen eines Mikrotropfens dargestellt. Es wird mit zwei weiteren Beispielen in dem Kapitel 5.2 diskutiert.