

Struktur-Dynamik Beziehungen in mikrostrukturierten Systemen**Nichtlineare Optik an Oberflächen**

1.	Lineare und Nichtlineare Optik	2
1.1	Vorbemerkungen	2
1.2	Superpositionsprinzip	2
1.3	Nichtlineare Suszeptibilität	3
1.4	Beispiele und Größenordnungen	4
1.5	Intensität und Feldstärke	4
1.6	Pulslaser	5
1.7	Frequenzmischung	6
1.8	Optische Frequenzverdopplung	7
1.9	Prozesse höherer Ordnung	8
1.10	Einfluss der Symmetrie	10
2.	Oberflächeneffekte	12
2.1	Totalreflexion	12
2.2	Resonanter Brechungsindex	13
2.3	Symmetriebrechung : $\chi^{(2)}$ Effekte	14
2.4	Oberflächenwellen	15
2.5	Oberflächenverstärkung	15
3.	Anwendungen	16
3.1	Analyse von Adsorbaten	16
3.2	Wechselwirkung mit Oberflächen	16
3.3	Molekulare Orientierung	17
3.4	Orientierung von Molekülen in einer Flüssigkeitsmonolage	18
3.5	Orientierung einer Polymeroberfläche	20
3.6	Zusammenfassung	22

1. Lineare und Nichtlineare Optik

1.1 Vorbemerkungen

Die nichtlineare Optik gehört zu den wichtigsten und erfolgreichsten Methoden für die Untersuchung von Molekülen an Grenzflächen. Die wichtigsten Gründe für den Erfolg der Methode können in wenigen Stichworten zusammengefaßt werden:

- Sie liefern Informationen über molekulare Orientierung
- Dynamische Eigenschaften können mit einer Zeitauflösung im Femtosekunden Bereich untersucht werden
- In situ Untersuchungen von Grenzflächen zwischen zwei dichten Medien sind möglich
- Es handelt sich um "Tabletop Experimente"

Literatur zum Thema:

Eine sehr gute Übersicht über die nichtlineare Optik bietet das Buch

Y.R. Shen, 'The principles of nonlinear optics', Wiley, New York (1984).

Ein Übersichtsartikel über oberflächenverstärkte Effekte:

A. Wokaun, 'Surface enhancement of optical fields mechanism and applications', Mol.Phys. 56, 1-33 (1985).

1.2 Superpositionsprinzip

Die Ausbreitung von Licht kann in guter Näherung mit Hilfe der Maxwell Gleichungen beschrieben werden, sofern diese durch die Materialgleichungen ergänzt werden. Diese werden im Allgemeinen geschrieben als

$$\vec{D} = \epsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\epsilon} \vec{E} \qquad \vec{B} = \mu_0 \overset{\leftrightarrow}{\mu} \vec{H} .$$

Die Maxwell-Gleichungen sind linear und die hier verwendeten Materialgleichungen ebenfalls. Damit gilt offenbar das Superpositionsprinzip: Jede Linearkombination von zwei Lösungen dieser Gleichungen ist ebenfalls eine Lösung.

Eine Konsequenz dieses Superpositionsprinzips ist, dass jedes optische Element selber auch linear ist: die auslaufende Welle kann durch eine lineare Operation aus der einlaufenden Welle erzeugt werden. Da diese Beziehung für alle Zeiten gilt kann die auslaufende Welle nur Frequenzen enthalten, welche auch in der einlaufenden Welle enthalten sind. Bei einer monochromatischen Welle ist somit die Frequenz der auslaufenden Welle gleich derjenigen der einlaufenden Welle.

Z: $\omega_{in} = \omega_{out}$
--

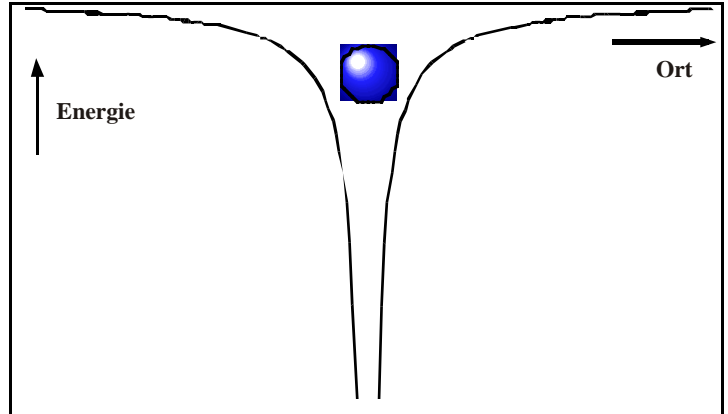
Die obigen Materialgleichungen können bekanntlich auch so interpretiert werden, dass im Material durch das äußere Feld eine Polarisation erzeugt wird, welche selber als Quelle einer elektromagnetischen Welle wirkt. Die Linearität der Materialgleichungen bedeutet auch für diese Polarisation eine lineare Abhängigkeit vom äußeren Feld.

Im Quantenmechanischen Bild entspricht dies einem Energieerhaltungssatz für einzelne Photonen. Dies gilt allerdings nur so lange das System linear ist.

1.3 Nichtlineare Suszeptibilität

Die Proportionalität zwischen dem externen Feld und der Polarisation des Mediums ist eine gute Näherung für schwache Felder. Dass sie nicht für beliebig starke Felder gelten kann folgt schon daraus dass die Elektronen in jedem Material nur von einer endlichen Kraft gehalten werden. Eine Idee von der Größenordnung der Stärke der Felder, welche nötig sind um nichtlineare Effekte zu erzeugen, erhält man aus folgender Abschätzung:

Die parabolische Näherung für das elektrische Potential, welches ein Elektron in der Nähe eines Atoms, Ions oder Moleküls spürt, bricht spätestens dann zusammen wenn die Energie des Elektrons in die Nähe der Bindungsenergie gelangt.



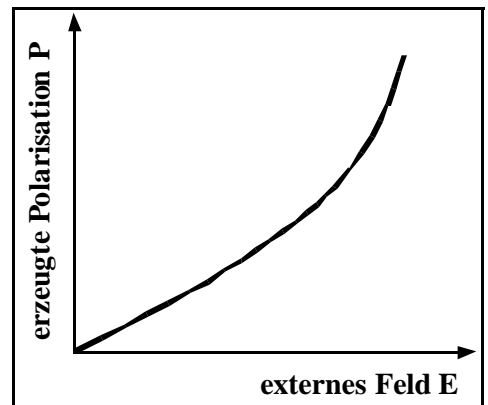
Die Beziehung zwischen dem extern angelegten elektrischen Feld und der Polarisation, welche dadurch im Medium angeregt wird, ist somit im allgemeinen nichtlinear.

Somit ist ein sinnvoller Ansatz für die nichtlineare Polarisation

$$P = \epsilon_0 \chi E \left(1 + \frac{E}{E_1} + \frac{E^2}{E_2^2} + \dots \right),$$

wobei die Koeffizienten E_1, E_2, \dots von der Größenordnung der atomaren Felder sind.

Als einfache Schätzung für die Größenordnung verwenden wir den Wasserstoff: Bei einer Tiefe des elektrostatischen Potentials von ~ 10 V und einer Dimension des Atoms von $\sim 10^{-10}$ m erhalten wir eine Größenordnung von 10^{11} V/m für die relevante Feldstärke.



In der Praxis schreibt man die Entwicklung für die Polarisation des Mediums gerne als Potenzreihe

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$$

Hier wurde angenommen, dass die spontane Polarisation verschwindet, $\vec{P}^{(0)} = 0$. Die Beiträge zur Polarisation sind definiert als

$$P_i^{(1)} = \epsilon_0 \sum_j \chi^{(1)}_{ij} E_j,$$

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi^{(2)}_{ijk} E_j E_k,$$

und entsprechend für die höheren Ordnungen. Die Koeffizienten $\chi^{(n)}$ werden als nichtlineare Suszeptibilitäten n-ter Ordnung bezeichnet.

1.4 Beispiele und Größenordnungen

Aus der obigen Darstellung in Form interner Felder können wir eine Abschätzung für die Größenordnungen dieser Koeffizienten erhalten: Offenbar gilt

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi^{(2)}_{ijk} E_j E_k = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_j E_k / E_1 ,$$

und damit

$$|\chi^{(2)}| \approx \chi^{(1)} / E_1 \approx \chi^{(1)} / 10^{11} \text{V/m} .$$

Die gleiche Abschätzung gilt natürlich für jede weitere Ordnung.

Ein Vergleich der Größenordnung der nichtlinearen Koeffizienten von einigen wichtigen Materialien zeigt, dass die obige Abschätzung der Größenordnung erstaunlich gute Resultate liefert. Sie zeigt auch dass das Material welches für die ersten Experimente verwendet wurde (Quartz), relativ schwach nichtlinear ist. Die Materialien mit den stärksten Nichtlinearitäten (Te, GaP, GaAs) sind allerdings auch nicht optimal, da sie auch absorbieren. Zu den beliebtesten optisch nichtlinearen Materialien gehören KNbO₃, LiNbO₃, BaTiO₃, KDP und BBO (nicht in der Ta-

Kristall	d / (10 ¹¹ m/V)		
Te	d ₁₁	92	
GaP	d ₁₄	+10	
GaAs	d ₁₄	+17.3	
KNbO ₃	d ₃₃	2.7	d ₃₁ 1.5 d ₃₂ 1.8
LiNbO ₃	d ₃₁	-0.62	d ₂₂ +0.4
BaTiO ₃	d ₃₃	-0.88	d ₃₁ -2.3
KH ₂ PO ₄ (KDP)	d ₃₆	+0.06	d ₁₄ +0.06
Quartz	d ₁₁	+0.05	

belle). Eingetragen sind jeweils nur die wichtigsten Koeffizienten $d^{(2)}_{ij} = 1/2 \chi^{(2)}_{ij}$. Außerdem wurde eine Konvention verwendet, welche es unter Verwendung der Symmetriebeziehung $d_{ijk} = d_{ikj}$ erlaubt, die 3 Indizes auf 2 zusammenzuziehen: Die beiden letzten Indizes j, k werden zu einem Index m zusammengefasst:

j	k	m
1	1	1
2	2	2
3	3	3
2	3	4
1	3	5
1	2	6

1.5 Intensität und Feldstärke

Der Bereich optischer Intensitäten erstreckt sich über einen sehr großen Bereich:

Sonnenlicht: $1 \text{ kW} / \text{m}^2 = 10^3 \text{W/m}^2$.

HeNe Laser : $10 \text{ mW} / 10\text{mm}^2 = 10^3 \text{W/m}^2$.

HeNe Laser fokussiert : $10 \text{ mW} / (10\mu\text{m})^2 = 10^8 \text{W/m}^2$.

Excimer Laser (gepulst) : $(0.1\text{J}/10 \text{ ns}) / 10\text{mm}^2 = 10^7 \text{W} / 10\text{mm}^2 = 10^{12} \text{W/m}^2$.

Kurzpulslaser (modengekoppelt; fokussiert) : $(10^{-8}\text{J}/10^{-14} \text{ fs}) / (10\mu\text{m})^2 = 10^{16} \text{W/m}^2$.

TTT (verstärkter Kurzpulslaser) : $10^{13} \text{W} / (30\mu\text{m})^2 = 10^{22} \text{W/m}^2$.

Die elektrische Feldstärke kann man daraus berechnen indem man die Intensität mit Hilfe des Poyntingvektors ausdrückt:

$$I = S \cdot v = \frac{1}{2} E_0 D_0 c/n = \frac{1}{2} \epsilon_0 n^2 E_0^2 c/n .$$

Somit ist die Feldstärke

$$E_0 = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 n c}} .$$

Diese variiert somit für die oben angegebenen Laser von

$$E_0(\text{HeNe}) \approx \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3}{10^{-11} \cdot 3 \cdot 10^8}} \sqrt{\frac{\text{WVms}}{\text{m}^2 \text{Asm}}} \approx 10^3 \frac{\text{V}}{\text{m}} ,$$

d.h. schwach im Vergleich mit den inneren Feldern von typischen Materialien, bis zu

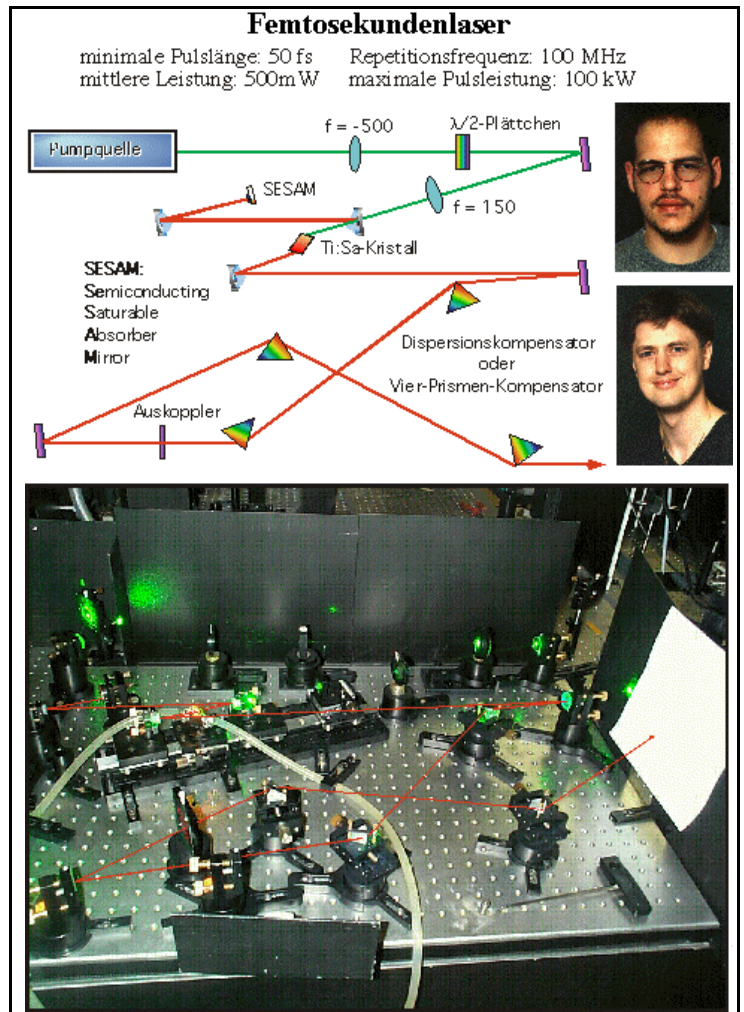
$$E_0(\text{TTT}) \approx 3 \cdot 10^{12} \frac{\text{V}}{\text{m}} ,$$

d.h. deutlich stärker als die inneren Felder von typischen Materialien.

1.6 Pulslaser

Die obigen Zahlen zeigen dass sehr hohe Intensitäten nötig sind um optisch nichtlineare Effekte beobachten zu können. Generell ist es mit kontinuierlich arbeitenden Lasern schwierig, die nötigen Leistungen zu erreichen. Insbesondere würden die Proben dadurch zerstört. Man verwendet deshalb meistens gepulste Laser.

Für unsere Experimente haben Volker Schmidt und Torsten Kalthoff einen gepulsten fsec-Laser aufgebaut. Er basiert auf passiver Modenkopplung und liefert Pulse mit ca. 50 fsec Dauer im Abstand von 10 nsec bei einer mittleren Leistung von 500 mW. Die maximale Pulsleistung liegt damit bei ca. 100 kW. Da die Pulse nur kurz sind wird die Probe aber dadurch nicht beschädigt.



1.7 Frequenzmischung

Man kann leicht zeigen dass durch die Nichtlinearitäten unterschiedliche Frequenzen gemischt werden. Fällt eine ebene Welle

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kr)}$$

auf ein optisch nichtlineares Medium, so wird darin eine Polarisation

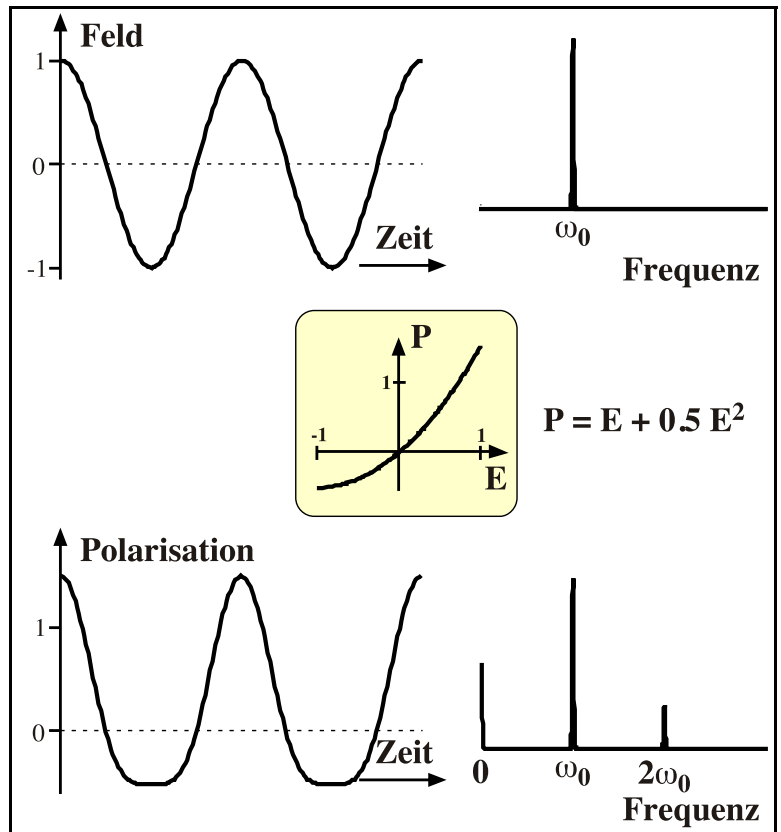
$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \dots) = \\ &= \epsilon_0 (\chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kr) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kr) + \dots) = \\ &= \epsilon_0 (\chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kr) + \chi^{(2)} E_0^2 \frac{1}{2} [1 + \cos(2\omega t - 2kr)] + \dots) \end{aligned}$$

Offensichtlich schwingt die Polarisation zweiter Ordnung mit der doppelten Frequenz der einfallenden Welle. Sie strahlt deshalb selber eine Welle mit der doppelten Frequenz (d.h. der zweiten Harmonischen) der Frequenz der einlaufenden Welle ab.

Der Effekt ist hier illustriert: Im oberen Teil der Figur ist die einlaufende Welle (d.h. der monochromatische Laserstrahl) dargestellt, links im Zeitbereich, rechts im Frequenzbereich. In der Mitte die Kennlinie, d.h. die Funktion $P(E) = E + 0.5 E^2$.

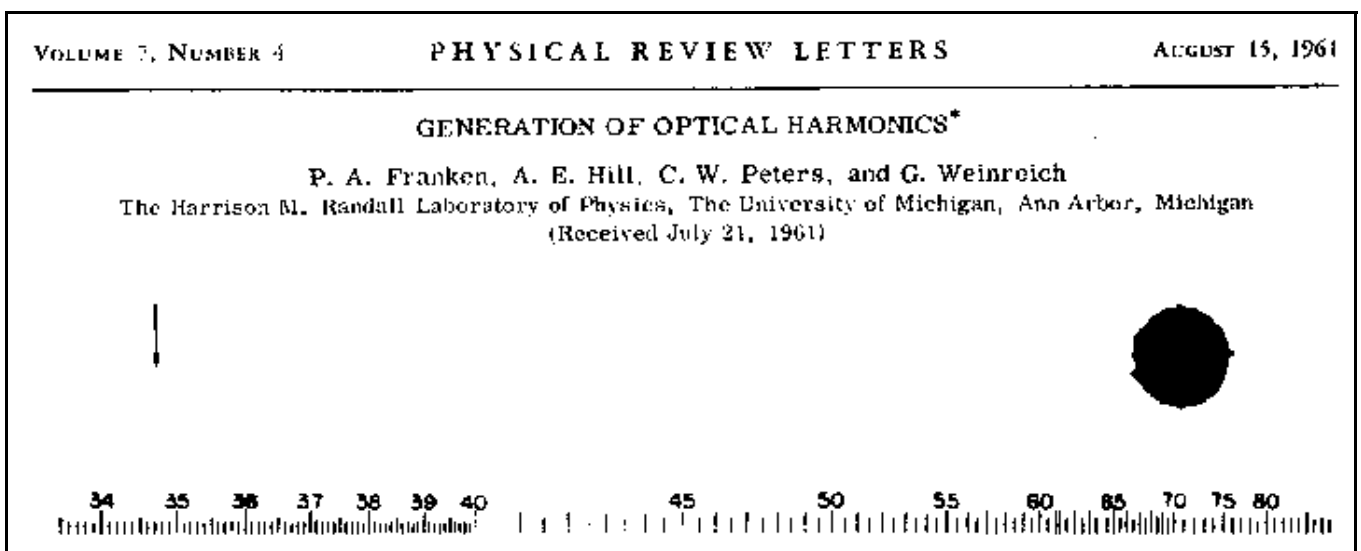
Im unteren Teil der Figur ist die resultierende Polarisation dargestellt, wiederum links als Funktion der Zeit, rechts das zugehörige Spektrum. Man erkennt leicht die Verzerrung, welche die nichtlineare Kennlinie hervorruft. Das Spektrum enthält neben der zweiten Harmonischen auch einen DC Anteil; dies wird als optische Gleichrichtung bezeichnet.

Wie bei der Polarisation zweiter Ordnung führen auch die entsprechenden Terme höherer Ordnung zur Erzeugung von höheren Harmonischen.



1.8 Optische Frequenzverdopplung

Zu den ersten optisch nichtlinearen Experimenten gehörte die Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht (P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich, 'Generation of optical harmonics', Phys. Rev. Lett. 7, 118-119 (1961).).



Sie verwendeten dafür einen Rubinlaser, der bei der Wellenlänge 694.3 nm einen Puls von 3 J Energie und einer Dauer von einer ms erzeugte. Dieser wurde in Quarz frequenzverdoppelt und in einem Prisma spektral analysiert. Hinter dem Prisma wurde das eintreffende Licht mit einer Fotoplatte gemessen, welche für rotes Licht wenig Empfindlichkeit hatte. Der Punkt bei 347 nm wurde leider von den Herausgebern von PRL

wegretouchiert. Die Konversionseffizienz dieses Experimentes lag bei ca. 10^{-12} . Heute erreicht man routinemäßig $> 50\%$ Konversionseffizienz.

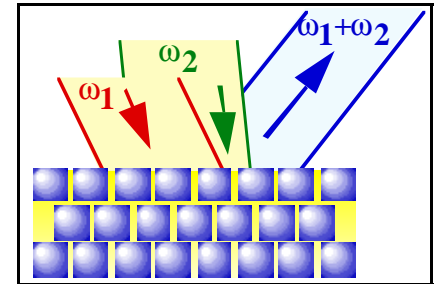
Frequenzverdopplung wird z.B. verwendet um grünes Laserlicht zu erzeugen: Es stehen bei $\lambda = 1064$ (d.h. im nahen IR) nm relativ effiziente Laser zur Verfügung. Mittels optischer Frequenzverdopplung kann man daraus grünes Licht erzeugen.

Natürlich ist die zweite Harmonische nicht die einzige mögliche Anwendung von optischen Nichtlinearitäten.

Eng damit verwandt ist die Summenfrequenzerzeugung, bei der zwei einfallende Wellen unterschiedlicher Frequenz gemischt werden. Auch die Umkehrung davon, die sogenannten parametrischen Prozesse,

$$\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2 \quad \text{mit } \omega_1 + \omega_2 = \omega$$

spielen eine wichtige Rolle bei der Erzeugung von abstimmbarer kohärenter Strahlung.



1.9 Prozesse höherer Ordnung

Bei den sogenannten $\chi^{(3)}$ Prozessen spielt vor allem die Vierwellenmischung eine wichtige Rolle. Sie ist z.B. für verschiedene kohärente Raman Prozesse (CSRS, CARS etc.) wichtig, aber auch für optische Phasenkonjugation.

Für dielektrische Festkörper spielen Prozesse der Ordnung $> \chi^{(3)}$ praktisch kaum mehr eine Rolle, da sie zu schwach sind. In anderen Systemen, vor allem in Gasen wo eine resonante Verstärkung der Nichtlinearitäten möglich ist, hat man aber sehr viel höhere Ordnungen beobachtet. Die wesentliche Bedingung dass hohe Harmonische erzeugt werden können ist dass die optischen Felder vergleichbar sind mit den internen Feldern.

Highly Efficient, Phase-Matched High-Harmonic Generation by a Self-Guided Laser Beam

Yusuke Tamaki,* Jiro Itami, Yutaka Nagata, Minoru Ohara,* and Katsumi Midorikawa†
*Laser Technology Laboratory, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), 2-1 Hirosawa,
Wako, Saitama, Japan. 351-0198
(Received 15 September 1998)*

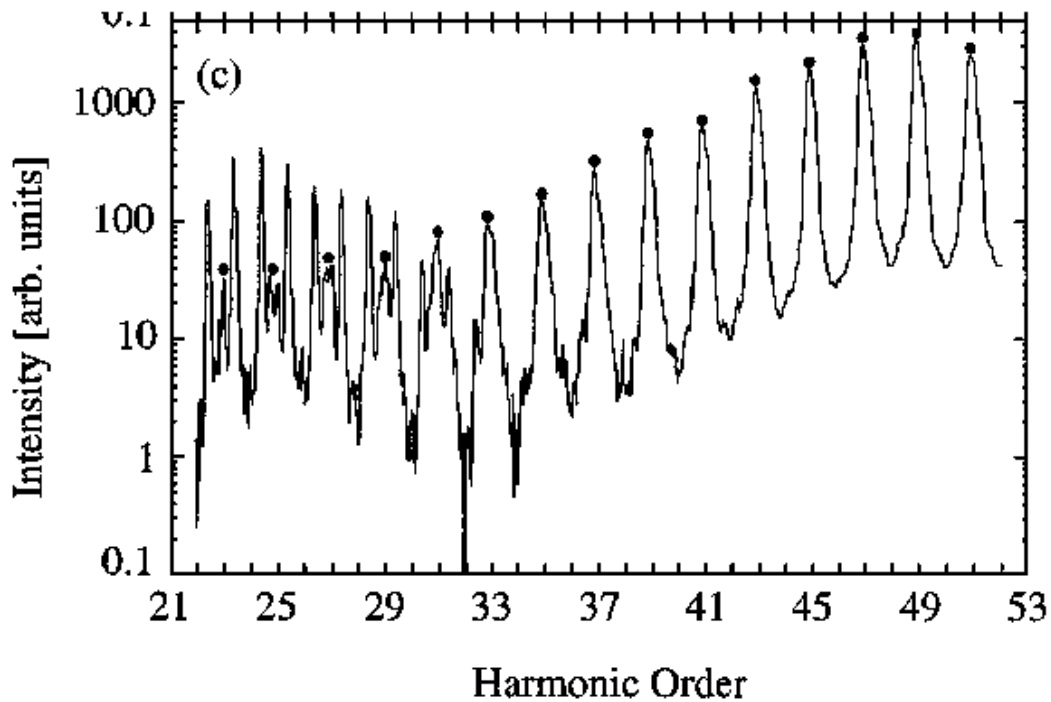
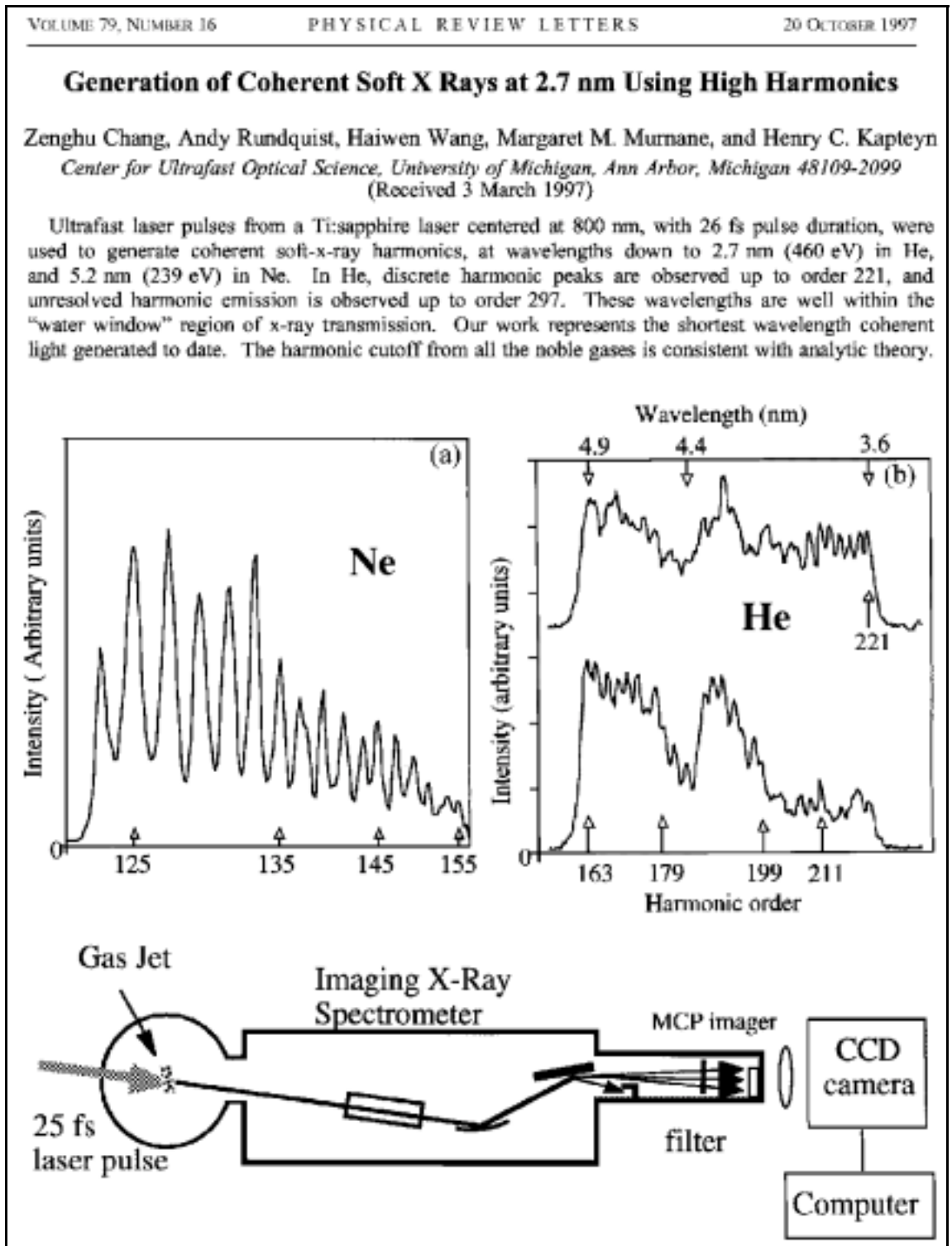


FIG 3. Experimentally observed high-harmonic emission from a self-guided beam as a function of photon energy in units of fundamental frequency. A driving laser formed an 8-mm self-guiding beam in 30 Torr neon gas, and the spectra were obtained at interaction lengths of (a) 1 mm, (b) 4 mm, and (c) 7 mm. Filled dots indicate the first-order diffracted harmonics.

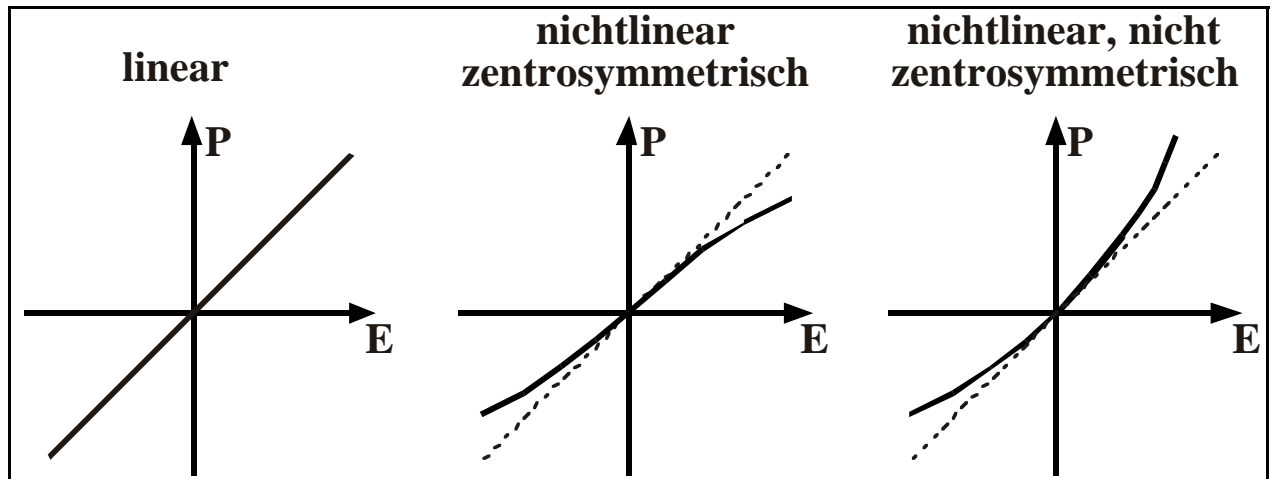
In diesem Beispiel wurden Harmonische bis zur 50. Ordnung detektiert; mit anderen Spektrometern kann man aber zeigen dass mehr als 100 Harmonische entstehen.

Auf diese Weise kann man somit kohärente Strahlung im weichen Röntgenbereich erzeugen.



1.10 Einfluss der Symmetrie

Nicht jedes Material kann jede Art von nichtlinear optischen Effekten unterstützen. Insbesondere für die geraden Harmonischen gilt eine wichtige Symmetriebeziehung: Besitzt ein Material ein Inversionszentrum, so verschwinden die nichtlinearen Suszeptibilitäten gerader Ordnung. Dies kann man relativ leicht anhand der entsprechenden Kennlinien sehen:



In einem linearen Material verschwinden die Suszeptibilitäten höherer Ordnung per Definitionem. Ist das Material nichtlinear aber zentrosymmetrisch ist die positive Richtung gegenüber der negativen nicht ausgezeichnet, so dass gelten muss

$$\vec{P}(-\vec{E}) = -\vec{P}(\vec{E}) .$$

Dies muss für alle Ordnungen gelten, also insbesondere für die geraden:

$$P^{(2n)} = \chi^{(2n)} (-E)^{2n} = \chi^{(2n)} E^{2n} = -P^{(2n)} = 0 .$$

Ein Inversionszentrum findet man in allen isotropen Flüssigkeiten und Gasen, aber auch in vielen Festkörpern. In diesen Materialien werden deshalb keine Harmonischen gerader Ordnung erzeugt. Kristalle, die für die Erzeugung von geraden Harmonischen verwendet werden, sind häufig Ferroelektrika, also Kristalle mit einer elektrischen Polarisierung die auch ohne äußeres Feld nicht verschwindet. Im Gegensatz zu den obigen Bildern geht somit die Funktion $P(E)$ nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems, so dass die Inversionssymmetrie automatisch wegfällt.

2. Oberflächeneffekte

2.1 Totalreflexion

Spezifische Informationen über Regionen in der Nähe einer Grenzfläche kann man auch mit linearen optischen Methoden erhalten. Am bekanntesten ist die sogenannte ATR Spektroskopie (Attenuated Total Reflection).

Sie basiert darauf, dass Licht, **Z: Quergedämpfte Welle, Reflexion** welches an einer Grenzfläche total reflektiert wird, im zweiten Halbraum exponentiell abfällt. Diese evaneszente oder quergedämpfte Welle breitet sich parallel zur Grenzfläche aus und fällt als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche exponentiell ab. Sie "sieht" einen Brechungsindex, der von der Dichte und Polarisation des Mediums abhängt. Die Reflektivität wird bestimmt durch den Brechungsindex der beiden Medien.

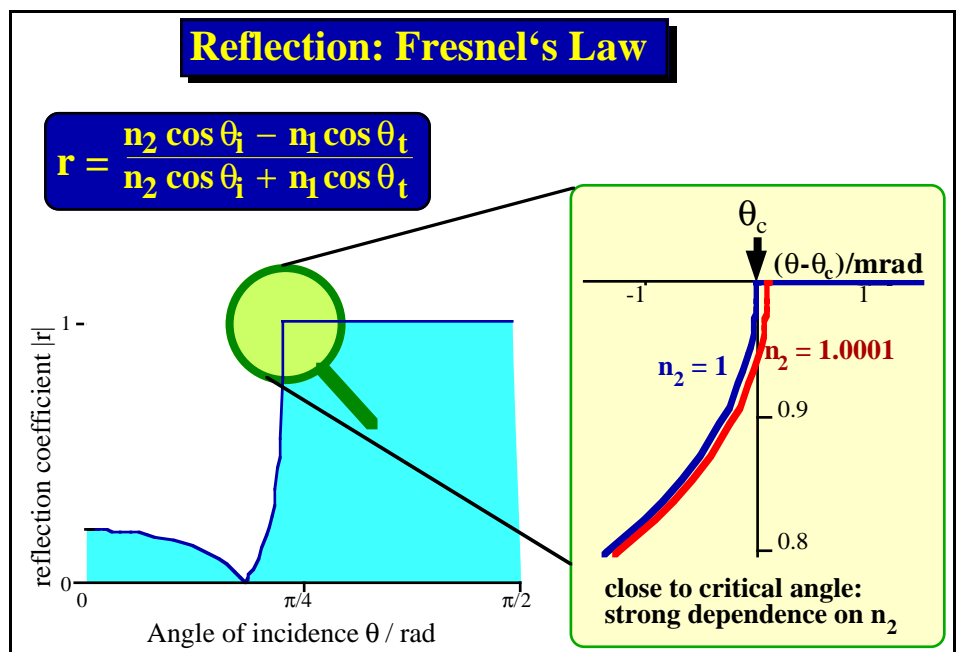
Man kann diesen Effekt relativ leicht berechnen indem man den Reflexionskoeffizienten als Funktion der beiden Brechungsindizes schreibt. Dieser ist bekanntlich durch die Fresnel-Formeln gegeben, also z.B. für p-polarisiertes Licht

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$

In der Figur ist r_{\parallel} als Funktion des Einfallswinkels θ_i aufgetragen, wobei

die Brechungsindizes $n_1 = 1.5$ und $n_2 = 1$ verwendet wurden. Dies sind typische Werte für die Reflexion an einer Glasoberfläche. Für senkrechten Einfall beträgt er etwa 20%; bei einem Winkel von etwa 33 Grad fällt er auf Null. Dies entspricht dem Brewsterwinkel, bei dem Licht, das parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, nicht reflektiert wird. Danach steigt es steil an und erreicht bei etwa 40 Grad den kritischen Winkel, wo der Reflexionskoeffizient eins wird.

Interessant wird jetzt die Gegend in der Nähe des kritischen Winkels. Aufgrund des steilen Kurvenverlaufs kann eine geringe Verschiebung des kritischen Winkels die Reflektivität sehr stark beeinflussen. Ich habe deshalb hier einen Ausschnitt in der Nähe des kritischen Winkels vergrößert dargestellt. Der Einfallswinkel variiert um ± 1 mrad um den kritischen Winkel. Eine solche Verschiebung des kritischen Winkels erhält man z.B. dann wenn der Brechungsindex des Mediums im unteren Halbraum variiert. In unserem Experiment wird sich in diesem Medium ein atomares Gas befinden, dessen Brechungsindex in der Nähe einer optischen Absorptionslinie rasch variieren kann, wobei der Betrag des

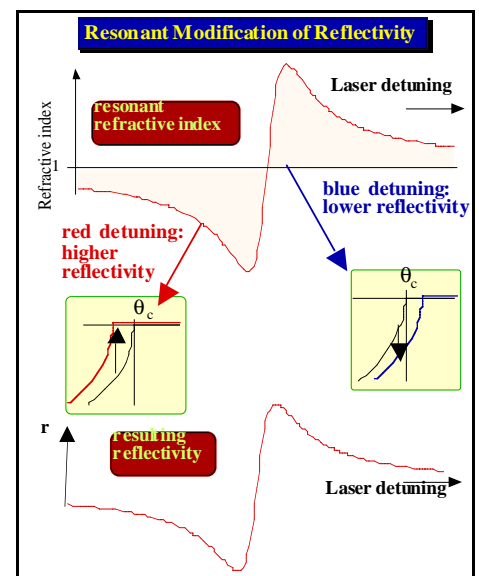


Brechungsindex proportional zur Teilchendichte ist und typischerweise bei etwa 10^{-5} liegt.

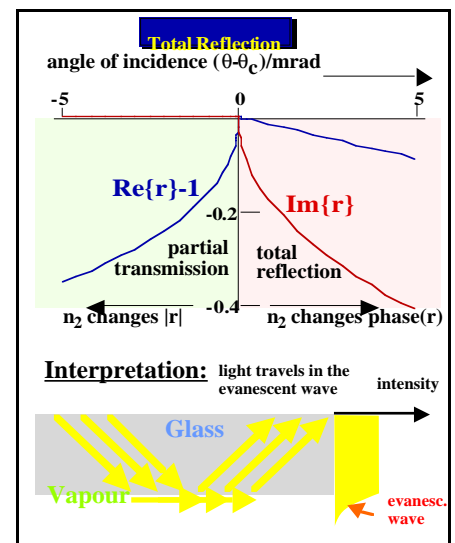
Als Beispiel wurden hier zwei Fälle verglichen, die sich durch den Brechungsindex des zweiten Mediums unterscheiden. Die blaue Kurve entspricht dem Fall des Vakuums; die rote dem Fall daß der Brechungsindex um 10^{-4} höher sei. In diesem Fall ist der kritische Winkel um rund 0.1 mrad verschoben, einen Winkel also, der in der Praxis schon recht schwierig zu messen ist: 1 mm auf 10 m. Die Reflektivität bei konstantem Einfall variiert aber recht stark: sie sinkt von 100 % auf etwa 95 %!. Diese starke Änderung der Reflektivität in der Nähe des kritischen Winkels bildet die Grundlage für eine Reihe von spektroskopischen Experimenten.

2.2 Resonanter Brechungsindex

Dies Möglichkeit kann man anhand eines einfachen Modells diskutieren: bekanntlich wird der Brechungsindex eines Mediums in der Nähe einer Resonanzlinie modifiziert, wobei die Modifikation antisymmetrisch ist. Für negative Laserverstimmungen findet man deshalb einen Brechungsindex, der kleiner als 1 ist, für positive einen solchen der größer als 1 ist. Wenn wir eine Reflexionsmessung in der Nähe des kritischen Winkels machen, bei der die Laserfrequenz in der Nähe einer optischen Resonanz für das optisch dünnere Medium ist, so wird der Grenzwinkel für positive Verstimmung zu größeren Winkeln verschoben. Dadurch sinkt bei gegebenem Einfallswinkel die Reflektivität der Grenzfläche. Bei negativer Laserverstimmung hingegen wird der Brechungsindex und damit der kritische Winkel kleiner. Bei festgehaltenem Winkel findet man deshalb eine erhöhte Reflektivität. Wir können somit zusammenfassen: Wenn wir bei festgehaltenem Einfallswinkel die Laserfrequenz über eine Resonanzlinie stimmen finden wir ein dispersives Verhalten, welches direkt den Brechungsindex, d.h. den Realteil der atomaren Suszeptibilität abbildet.

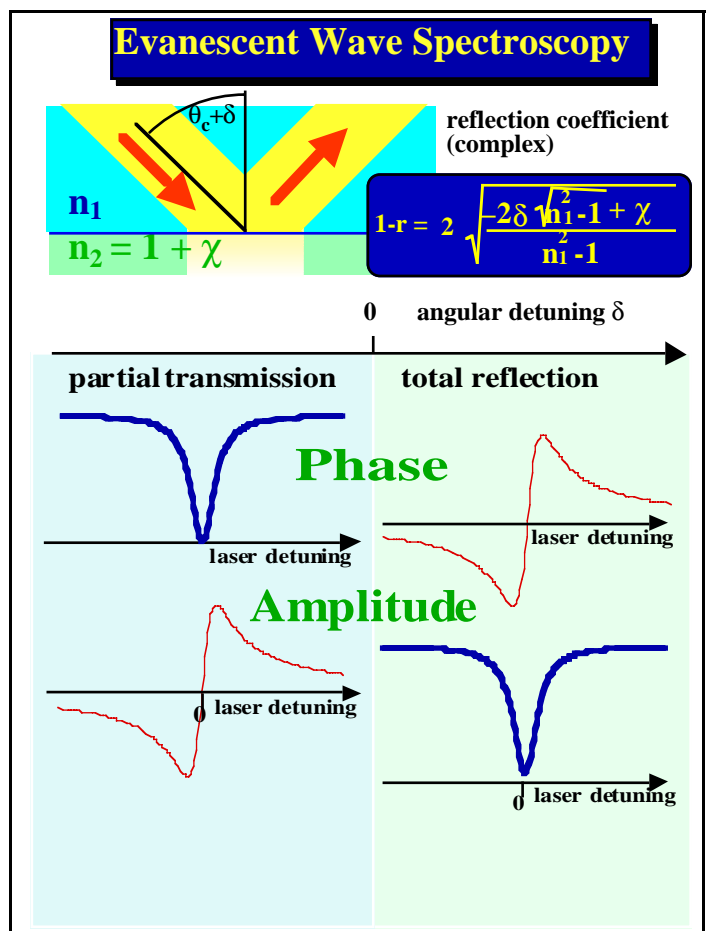


Jetzt betrachten wir den Fall daß der Einfallswinkel größer wird als der kritische Winkel für Totalreflexion. Der Name Totalreflexion bezieht sich darauf, daß das Licht vollständig reflektiert wird, d.h. daß der Betrag des Reflexionskoeffizienten gleich eins wird. Der Reflexionskoeffizient ist aber eine komplexe Größe, d.h. das reflektierte Licht kann nicht nur eine andere Amplitude besitzen als das einfallende Licht, sondern auch eine andere Phase. Während also der Betrag des Reflexionskoeffizienten für Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels konstant bei eins liegt ändert sich die Phase. Realteil und Imaginärteil sind hier getrennt dargestellt. Unterhalb des kritischen Winkels verschwindet der Imaginärteil; oberhalb finden wir einen negativen Imaginärteil, während der Realteil natürlich kleiner als eins werden



muß, damit der Absolutbetrag konstant bei einem bleibt. Auf dieser Seite finden wir offenbar eine schnelle Variation des Imaginärteils oder der Phase, während der Realteil sich nur langsam ändert. Eine Änderung des Brechungsindex n_2 und damit verbunden eine Verschiebung des kritischen Winkels beeinflusst im Bereich der Totalreflexion somit in erster Linie den Imaginärteil des Reflexionskoeffizienten, resp. seine Phase, während es auf der Seite der partiellen Transmission primär den Absolutbetrag, resp. den Realteil beeinflusst. Der Einfluss des Brechungsindex n_2 auf das reflektierte Licht ist somit sehr ähnlich als würde sich das Licht durch das Medium - in diesem Fall ein atomares Gas - ausbreiten. Diese Interpretation erweist sich auch in anderen Fällen als hilfreich: Man kann den Reflexionsvorgang in drei Teile auftrennen. Das einfallende Licht folgt der Grenzfläche für eine gewisse Strecke bevor es reflektiert wird. Dies geschieht in der sog. evaneszenten oder quergedämpften Welle, welche mit exponentiell abfallender Amplitude in den unteren Halbraum eindringt.

Damit haben wir die Möglichkeit, über die Messung des komplexen Reflexionskoeffizienten spektroskopische Informationen über das Medium im unteren Halbraum zu erhalten. Der Reflexionskoeffizient r kann relativ einfach als Funktion der Suszeptibilität χ des atomaren Mediums geschrieben werden. In den meisten Fällen wird diese Suszeptibilität vom Betrag her kleiner sein als die Winkeldifferenz δ zwischen dem Einfallswinkel θ und dem kritischen Winkel θ_c für Totalreflexion. Je nach Vorzeichen von δ wird deshalb die Differenz zwischen r und eins vorwiegend reell, resp. imaginär sein. Damit hat der Real-, resp. Imaginärteil der Suszeptibilität einen starken Einfluß auf den Real-, resp. Imaginärteil des Reflexionskoeffizienten und kann somit als Phasenverschiebung, resp. als Intensitätsänderung des reflektierten Lichtes gemessen werden.



2.3 Symmetriebrechung : $\chi^{(2)}$ Effekte

An einer Oberfläche kann nie ein Symmetriezentrum existieren. Damit fällt die Bedingung weg, dass die Suszeptibilitäten gerader Ordnung verschwinden. Dies ist der wichtigste Grund dafür, dass nichtlineare Optik eine interessante Technik zur Untersuchung von Oberflächeneffekten ist: Untersucht man eine Grenzfläche zwischen zwei Materialien die ein Symmetriezentrum enthalten, so sind Signale, welche von einer Suszeptibilität gerader Ordnung stammen, automatisch oberflächenempfindlich. Dazu gehören insbesondere die

Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG; Second Harmonic Generation) und die Erzeugung der Summenfrequenz (SFG; Sum Frequency Generation).

Sind die beiden Materialien transparent, so kann die Grenzfläche auch vergraben sein, d.h. es muss nicht eine Oberfläche sein.

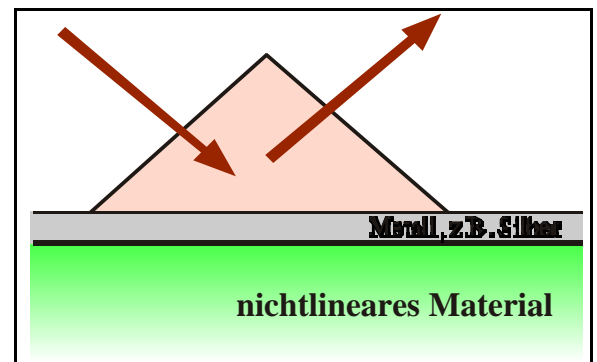
2.4 Oberflächenwellen

Ist für eines der beiden Materialien die Dielektrizitätskonstante negativ (z.B. für Metalle unterhalb der Plasmafrequenz), so können sich zusätzliche elektromagnetische Wellen entlang der Oberfläche ausbreiten. Man spricht in diesem Fall von Oberflächenwellen. Diese müssen TM-Wellen sein. Da die Oberflächenwellen bis auf einen Bereich von der Größenordnung der optischen Wellenlänge auf die Oberfläche beschränkt sind sind sie einerseits geeignet zur selektiven Untersuchung von Oberflächen. Außerdem ist durch das relativ geringe Volumen der Oberflächenmoden die Intensität entsprechend groß, so dass leicht optisch nichtlineare Prozesse angeregt werden können.

Weil diese Wellen einen größeren Wellenvektor besitzen als entsprechende Volumenwellen mit der gleichen Frequenz können sie aber nicht direkt angeregt werden (und umgekehrt auch nicht ins Volumen abstrahlen).

Man kann sie aber anregen indem man das Licht über ein Prisma einkoppelt. Die resultierende Strahlung (z.B. ein Raman-Seitenband) wird ebenfalls wieder über das Prisma ausgekoppelt.

Außerdem können mehrere Volumenwellen über nichtlineare Wechselwirkungen Oberflächenwellen anregen.



2.5 Oberflächenverstärkung

In einer Reihe von Systemen findet man, dass die Signale von der Oberfläche deutlich stärker sind als man es aufgrund einer einfachen Extrapolation von Experimenten an Volumenmaterialien erwarten würde.

Die ist insbesondere bei unebenen metallischen Oberflächen der Fall und kann bei diesen Systemen im Wesentlichen auf Oberflächen-Plasmonen zurückgeführt werden. Am effizientesten sind dies Prozesse wenn es sich um sphäroide Partikel von der Größenordnung von 10-100 nm handelt. Bekannt sind diese Effekte vor allem bei der Ramanspektroskopie von Molekülen auf Oberflächen. Hier ist er als SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) bekannt.

Z: Plasmonen

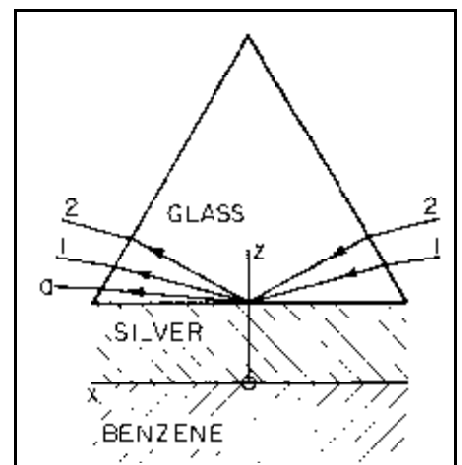
3. Anwendungen

3.1 Analyse von Adsorbaten

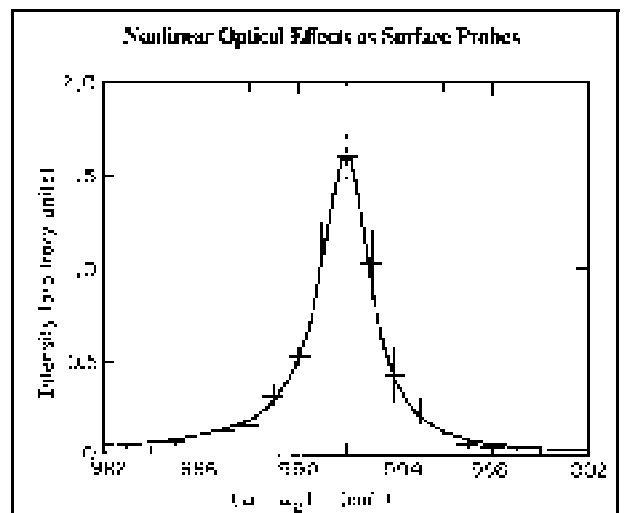
$\chi^{(3)}$ Prozesse können eine hohe Spezifität für Grenzflächen wenn die Materialien auf beiden Seiten der Grenzfläche zentrosymmetrisch sind. SHG und SFG sind dann sehr selektive Methoden für die Untersuchung der Grenzfläche und können für spektroskopische Analysen von Adsorbaten verwendet werden, wobei eine Empfindlichkeit von weniger als einer Monolage erreicht werden kann. Die Technik ist spezifisch für verschiedene Moleküle wenn resonante Verstärkung der nichtlinearen Suszeptibilität verwendet wird.

Dafür können sowohl eine der beiden Grundwellen wie auch die zweite Harmonische verwendet werden.

Im Fall der Summenfrequenzerzeugung stammen die beiden Grundwellen von unterschiedlichen Lasern. Sie können damit in unterschiedlicher Weise auf die Grenzfläche eingekoppelt werden. Die resultierende Summenfrequenz wird i.a. unter einem dritten Winkel abgestrahlt und kann dadurch räumlich von den beiden Grundwellen getrennt werden. Für spektroskopische Anwendungen ist es nützlich, eine der beiden Grundwellen in den infraroten Bereich zu legen. Damit erhält man die Möglichkeit, Vibrationsschwingungen von Molekülen anzuregen.



Eine resonante Verstärkung der Summenfrequenzerzeugung erfolgt dann wenn die infrarote Grundwelle mit einer Vibrationsschwingung des Moleküls resonant ist. In diesem Beispiel (C.K. Chen, A.R.B.d. Castro, Y.R. Shen, and F. DeMartini, Phys. Rev. Lett. 43, 946 (1979).) wurde eine ramanaktive Mode des Benzols angeregt.



3.2 Wechselwirkung mit Oberflächen

Man kann nicht nur über die Gegenwart von bestimmten Substanzen etwas lernen, auch die Wechselwirkung mit der Oberfläche kann spektroskopisch abgefragt werden.

F: Exp. Aufbau, Relaxation an der Oberfläche

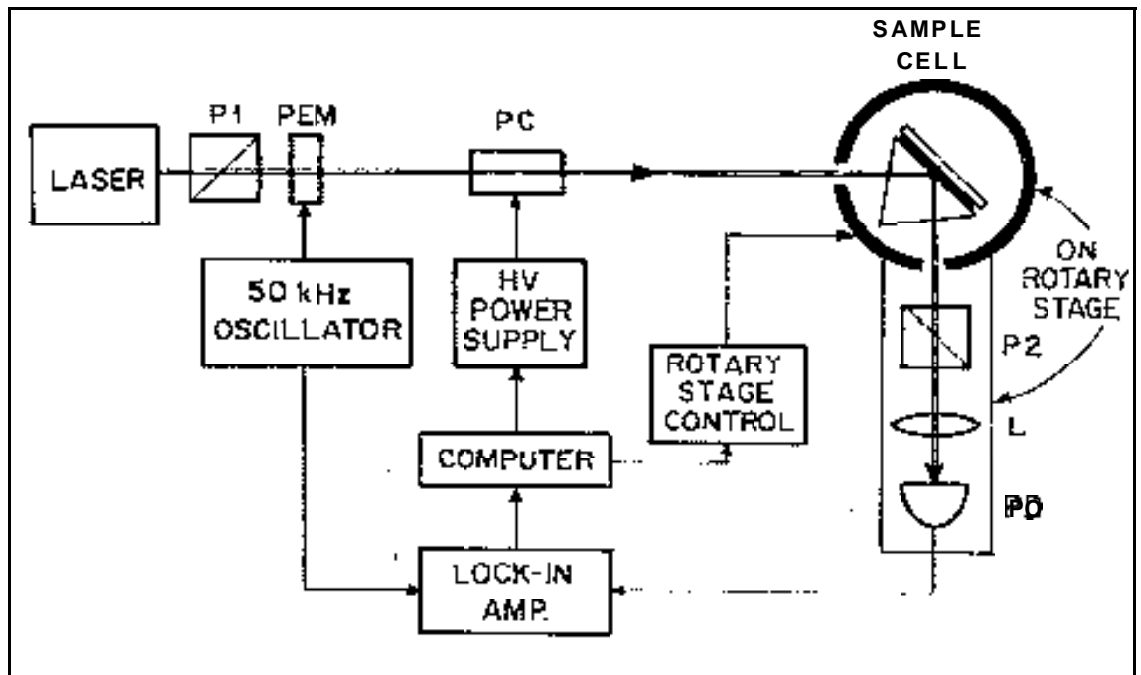
3.3 Molekulare Orientierung

Da die nichtlineare Suszeptibilität ein Tensor ist, welcher von den Eigenschaften des Materials abhängt kann er auch Informationen über das Material liefern. Bei einem molekularen Material ist der Tensor an das Molekül gekoppelt. Optische Messungen erlauben deshalb eine Analyse der molekularen Orientierung.

Als erstes Beispiel betrachten wir die Bildung einer orientierten Schicht in einem Flüssigkristall. Flüssigkristall bestehen aus Molekülen deren gegenseitige Wechselwirkung dazu führt, dass sie sich bevorzugt parallel zueinander orientieren. In einem Volumenmaterial ohne äußere Felder bilden sich Domänen mit unterschiedlicher Orientierung. Der Direktor, ein Vektor welcher die lokal bevorzugte Orientierung beschreibt, verschwindet jedoch wenn man über das gesamte Volumen mittelt. Bei LCD Displays wird eine bevorzugte Orientierung auf der Oberfläche erreicht indem man diese einer geeigneten Behandlung unterzieht, so dass die Moleküle an der Grenzfläche sich in eine Vorzugsrichtung orientieren. Man kann diese Vorzugsrichtung optisch messen weil orientierte Flüssigkristall doppelbrechend sind.

Unterschiedliche Brechungsindizes im **Z: Reflexion / Brechung für polarisiertes Licht** Flüssigkristall äußern sich in einer Verschiebung des Winkels für Totalreflexion wie auch in einer Phasendifferenz für das reflektierte Licht.

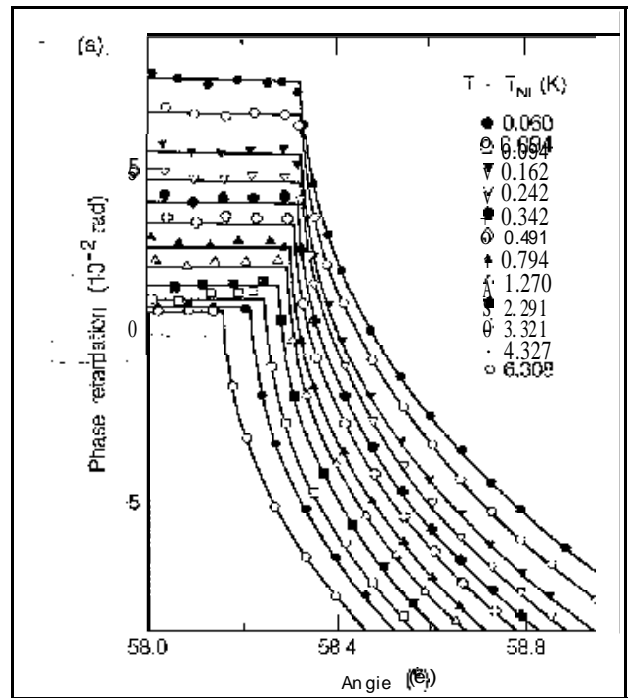
Die Figur zeigt einen experimentellen Aufbau für diese Messung (H. Hsiung, T. Rasing, and Y.R. Shen, 'Wall-Induced Orientational Order of a Liquid Crystal in the Isotropic Phase- an Evanescent-Wave-Ellipsometry Study', Phys. Rev. Lett. 57, 3065-3068 (1986).). Ein Laserstrahl



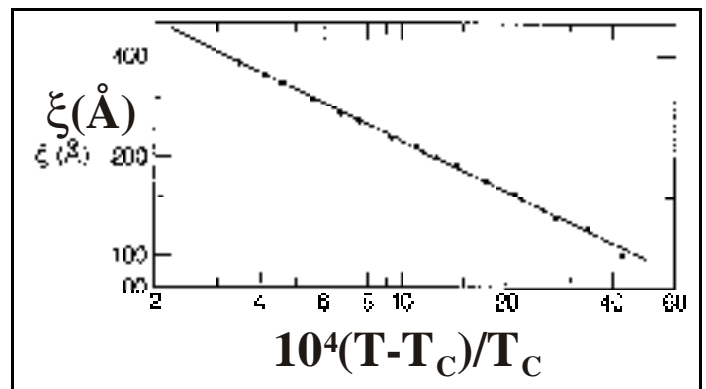
fällt durch ein Prisma unter dem kritischen Winkel für Totalreflexion auf die Probe. Die Polarisation des Laserstrahls wird moduliert und die reflektierte Leistung hinter einem Analysator gemessen. Ein Lock-in Verstärker misst den Unterschied zwischen den beiden orthogonalen Polarisationen. Der Detektor und die Probenzelle sind auf einer Drehstufe montiert, so dass die Messung als Funktion des Einfallswinkels durchgeführt werden kann.

Die Messresultate zeigen das typische Verhalten des Reflexionskoeffizienten in der Nähe des kritischen Winkels. Aufgetragen ist hier die Phasendifferenz zwischen zwei senkrechten Polarisationen als Funktion des Einfallswinkels. Die verschiedenen Kurven stellen Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen dar. Es zeigt sich klar ein kritisches Verhalten, d.h. ein Phasenübergang. Unterhalb der kritischen Temperatur ist das System nematisch, oberhalb isotrop.

Da die Eindringtiefe vom Einfallswinkel abhängt enthält die Abhängigkeit vom Einfallswinkel Informationen über die Ortsabhängigkeit der Orientierung. Man kann somit aus einem Scan die Korrelationslänge des Direktors bestimmen.



Wenn man die gemessene Korrelationslänge gegen die Temperatur aufträgt findet man ein kritisches Verhalten. Der kritische Exponent beträgt $-1/2$. Dies ist charakteristisch für einen Phasenübergang bei dem die Oberfläche von den Flüssigkristallmolekülen benetzt wird.



3.4 Orientierung von Molekülen in einer Flüssigkeitsmonolage

Die bisher diskutierten linearen Experimente sind oberflächensensitiv auf der Skala der optischen Wellenlänge, also typischerweise ~ 1 μm . Bei optisch nichtlinearen Experimenten reduziert sich diese Distanz bis auf etwa eine Monolage.

Z: Schichten

Auch bei diesen Experimenten besteht eine erhebliche Abhängigkeit von der Orientierung der Moleküle an der Oberfläche. Man kann dies relativ leicht nachvollziehen für den Fall dass der Tensor $\alpha^{(2)}$ der molekularen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von einem einzelnen Element $\alpha^{(2)}_{\xi\xi\xi}$ dominiert wird.

Dies kann z.B. dann der Fall sein wenn sie durch eine molekulare Schwingung resonant verstärkt wird. Die nichtlineare Suszeptibilität $\chi_s^{(2)}$ der Oberfläche ist bestimmt durch die Mittelung über die unterschiedlichen molekularen Orientierungen

Z: Schwingung

$$\chi_s^{(2)} = N_s \langle \alpha^{(2)} \rangle ,$$

wobei N_s die Oberflächendichte der Moleküle darstellt.

Sind die Moleküle bezüglich der azimuthalen Orientierung nicht bevorzugt ausgerichtet, so kann man die Elemente des Suszeptibilitätstensors ausrechnen als

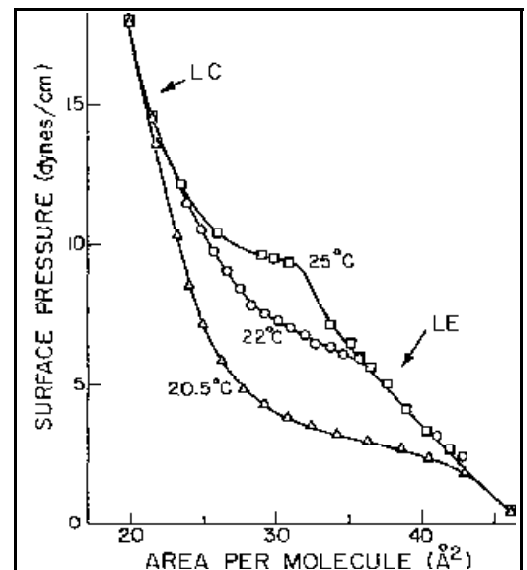
$$\chi_s^{(2)}_{zzz} = N_s \langle \cos^3 \theta \rangle \langle \alpha^{(2)}_{\xi\xi\xi} \rangle .$$

$$\chi_s^{(2)}_{zxx} = \chi_s^{(2)}_{zyy} = \chi_s^{(2)}_{xzx} = \chi_s^{(2)}_{yzy} = \frac{1}{2} N_s \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle \langle \alpha^{(2)}_{\xi\xi\xi} \rangle ,$$

wobei θ den Winkel zwischen der ξ -Achse des Moleküls und **Z: Orientierung** Oberflächennormale darstellt. Eine Messung von zwei unterschiedlichen Polarisierungen kann somit die mittlere Orientierung der Moleküle bestimmen.

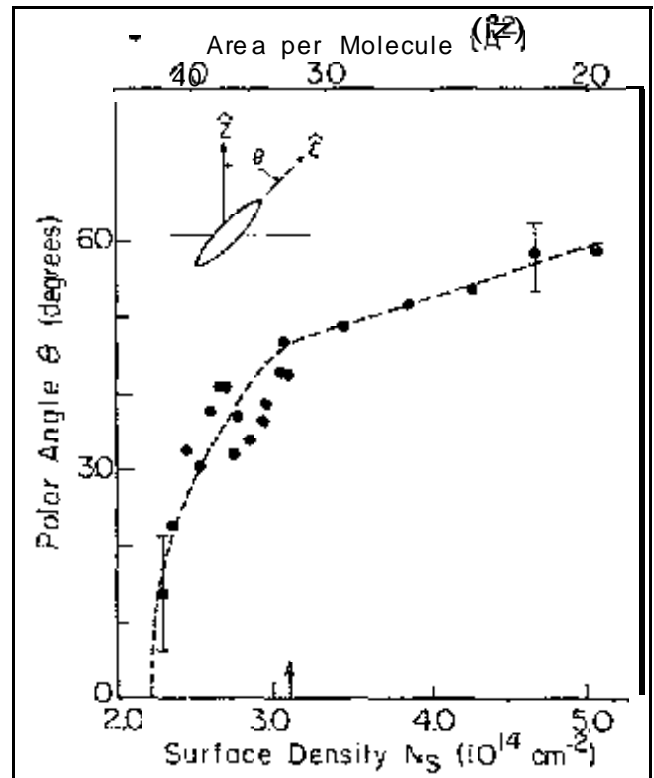
Eine solche Messung wurde am System pentadecanoic acid (PDA) durchgeführt (T. Rasing, Y.R. Shen, M.W. Kim, and S. Grubb, 'Observation of Molecular Reorientation at a Two-Dimensional-Liquid Phase Transition', Phys. Rev. Lett. 55, 2903-2906 (1985)). Diese Moleküle bilden auf der Oberfläche einen zweidimensionalen Flüssigkristall. Über eine Änderung der Temperatur und der Fläche, welche pro Molekül zur Verfügung steht, kann das System in unterschiedliche Phasen gebracht werden. **Z: Moleküle auf Wasser**

Bereits anhand einer Messung des Oberflächendrucks kann das Phasendiagramm errahnt werden. Im Bereich um 30 \AA^2 pro Molekül findet man eine Koexistenzregion.



Die Richtung von θ ist in diesem System durch die Richtung der OH-Bindung gegeben, welche den Tensor der Polarisierbarkeit dominiert. Bei niedrigen Dichten sind die Moleküle unabhängig voneinander und die O-H Bindung ist bevorzugt ins Wasser orientiert. Der gemittelte Wert von θ geht deshalb gegen Null.

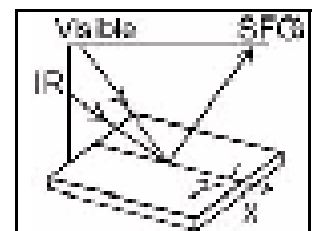
Mit zunehmender Dichte findet man dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen dazu führt dass sie sich aufrichten. Der Polarwinkels θ steigt bis zu einem Winkel von 60° . Dies entspricht dem Wert den man erwartet wenn die Moleküle sich vollständig aufrichtet haben, da die O-H Gruppe gegenüber der Molekülachse gebogen ist.



3.5 Orientierung einer Polymeroberfläche

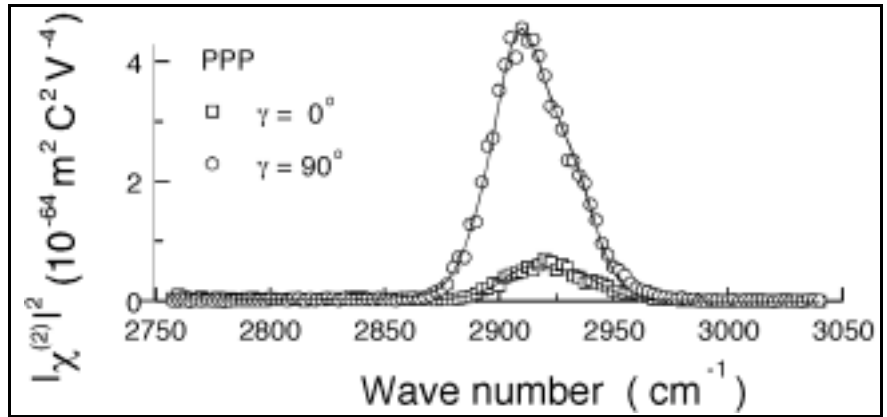
Man kann mit dieser Methode nicht nur die Orientierung von Molekülen in einer Flüssigkeit bestimmen, sondern auch von Molekülen an der Oberfläche eines Festkörpers. Ein schönes Beispiel dafür ist die Orientierung von Molekülen eines Polymers durch Reiben (X. Wei, X. Zhuang, S.-C. Hong, T. Goto, and Y.R. Shen, 'Sum-Frequency Vibrational Spectroscopic Study of a Rubbed Polymer Surface', Phys. Rev. Lett. 82, 4256-4259 (1999)). Diese Technik wird benutzt um die Vorzugsrichtung der Flüssigkristallmoleküle an der Oberfläche des Glases eines LCD Displays zu erzeugen.

In diesem Beispiel wurde für die Messung der Orientierung Summenfrequenzerzeugung verwendet, wobei der eine Laser im Sichtbaren arbeitete (532 nm), der andere im Infraroten. Der sichtbare und der IR Laser werden unter leicht unterschiedlichen Winkeln auf die Grenzfläche fokussiert. Die abgestrahlte SFG kann damit räumlich von den beiden Grundwellen getrennt werden. Das Signal wird anschließend für verschiedene Orientierungen der Probe gemessen.

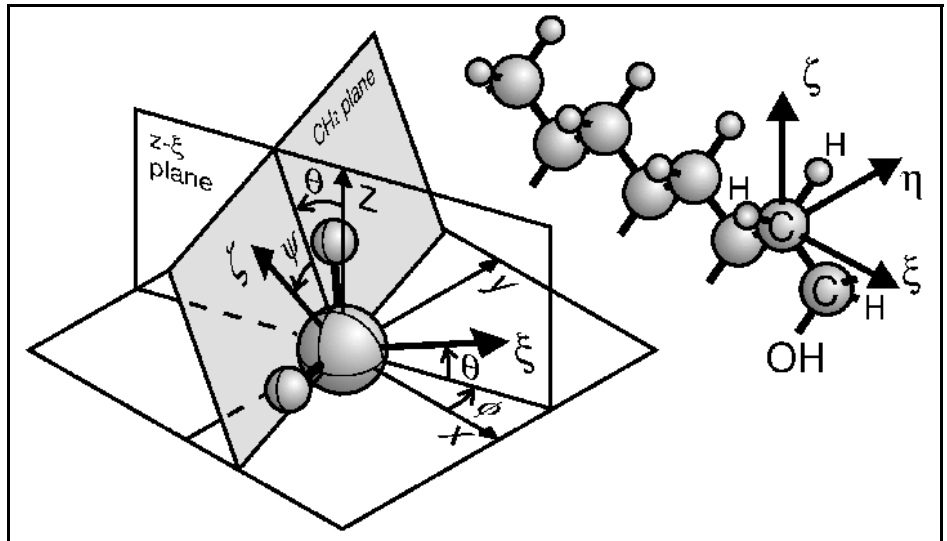


Die Wellenlänge des IR Lasers wird so abgestimmt dass er mit einer Schwingungsmode des Polymers resonant ist, was zu einer Verstärkung des SFG Signals führt. Diese Selektivität auf die Wellenlänge bietet verschiedene Vorteile:

- Dadurch eine höhere Umsetzung erreicht (resonante Verstärkung)
- Sie erlaubt die Identifizierung der Oberflächenspezies
- Unterschiedliche Moden sind an unterschiedliche molekulare Orientierungen gekoppelt. Durch Messungen im Bereich unterschiedlicher Moden wird es damit möglich, eine ausreichende Zahl von Parametern zu messen dass eine vollständige Charakterisierung der molekularen Orientierung möglich wird.



Die molekulare Orientierung kann bestimmt werden indem die Abhängigkeit des SFG Signals von der Polarisation des einfallenden Lichtes und von der IR Frequenz gemessen wird. Ist die IR Frequenz mit der symmetrischen Streck-schwingung resonant, so liegt die Polarisation des Übergangs vom C Atom in der Richtung der Winkelhalbierenden der CH₂

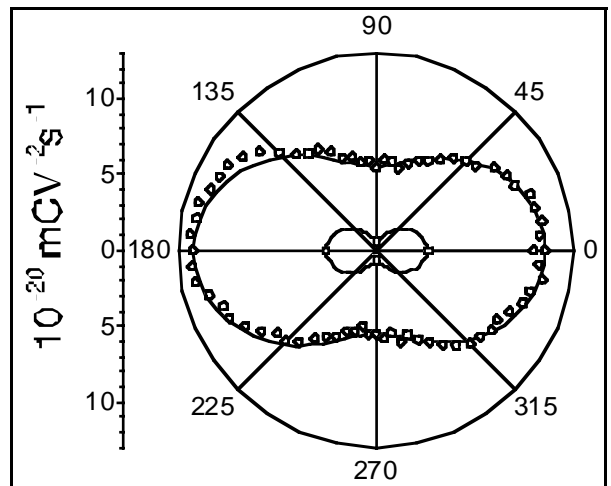


Gruppe. Für die antisymmetrische Streck-schwingung liegt die Polarisation senkrecht dazu.

Wird die SFG gegen den Rotationswinkel γ aufgetragen so findet man eine ausgeprägte Anisotropie. Ein Vergleich mit einem theoretischen Modell für die Abhängigkeit der SFG von der molekularen Orientierung ergibt dass diese durch eine gaußförmige Verteilungsfunktion beschreiben werden kann. Als Parameter wurden die folgenden Werte gefunden:

$$\theta_0 = 2.5^\circ, \quad \sigma_\theta = 26^\circ, \quad \sigma_\phi = 27^\circ, \quad \sigma_\psi = 35^\circ.$$

Messungen dieser Art können natürlich auch verwendet werden, um Änderungen der molekularen Orientierung in situ zu beobachten. Dies wurde z.B. verwendet um zu zeigen dass



polarisiertes Laserlicht Moleküle orientieren kann (I.D. Olenik, M.W. Kim, A. Rastegar, and T. Rasing, '*Probing photo-induced alignment in poly(vinyl cinnamate) films by surface second-harmonic generation*', Appl. Phys. B 68, 599-603 (1999).).

3.6 Zusammenfassung

Nichtlineare optische Prozesse für die Analyse von Oberflächen haben gewisse Vorteile, welche in dieser Kombination von keiner anderen Technik geboten werden. Dazu gehören

- Es handelt sich um ein "Tabletop Experiment"
- Sie liefern Informationen über molekulare Orientierung
- Dynamische Eigenschaften können mit einer Zeitauflösung im fsec Bereich untersucht werden
- In situ Untersuchungen von Grenzflächen zwischen zwei dichten Medien sind möglich