

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät  
Institut für Physikalische Chemie

**Bachelorarbeit zur Erlangung  
des akademischen Grades B. Sc.**

**Eine Untersuchung der  
Polarisationsabhängigkeit von  
Ramanpektronen**



**FRIEDRICH-SCHILLER-  
UNIVERSITÄT  
JENA**

Jonas Eichhorn

geboren am 16.09.1998 in Bamberg

Matrikel Nr.: 171 273

eingereicht am: *22. Januar 2021*

1. Gutachter: PD Dr. Thomas Bocklitz
2. Gutachter: apl. Prof. Dr. Michael Schmitt



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1. Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Einführung</b>	<b>3</b>
2.1. Ramanstreuung von elektromagnetischen Wellen . . . . .	3
2.2. Polarisation im Ramanstreuoprozess . . . . .	5
2.3. Optische Elemente im Müllerformalismus . . . . .	9
2.4. Aufbau und Anisotropie von Ramanspektrometern . . . . .	11
2.5. Aufbau und Funktionsweise optischer Fasern . . . . .	12
<b>3. Resultate</b>	<b>15</b>
3.1. Charakterisierung optischer Fasern . . . . .	15
3.2. Ramanstreuung von partiell polarisierter Strahlung im Müller-formalismus . . . . .	26
3.3. Anisotropie des Ramanspektrometers . . . . .	35
3.4. Polarisationsabhängige Ramanspektroskopie üblicher Systeme . .	41
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>45</b>
<b>A. Methodik</b>	<b>i</b>
A.1. Charakterisierung optischer Bauteile . . . . .	ii
A.2. Polarisationsabhängige Messung von Spektren . . . . .	viii
A.3. Quantenchemische Berechnungen . . . . .	ix
<b>B. Charakterisierung optischer Bauteile</b>	<b>xi</b>
B.1. Linearpolarisatoren . . . . .	xi
B.2. Halbwellenplatten . . . . .	xiv



# 1. Motivation

Die Ramanspektroskopie ist eine nicht-invasive, zerstörungsfreie Messmethode, die molekulare Informationen liefern kann. Dies macht sie prinzipiell dazu geeignet, in der klinischen Praxis zur Identifikation von Pathogenen, Mikroorganismen oder auch zur Segmentierung von Gewebeschnitten eingesetzt zu werden [1–3]. Da biologische Proben einen sehr komplexen Aufbau haben (variable Zusammensetzung aus Proteinen, Kohlenhydraten, Fetten, Nucleinsäuren, etc.), ist es im Allgemeinen nötig maschinelle Lernmethoden einzusetzen [4]. Zur Verwendung solcher Methoden wird zunächst ein Modell trainiert, in dem ein ausreichend großer Datensatz an Spektren bekannter Proben aufgenommen wird. Das so generierte Modell kann dann auf die Ramanspektren unbekannter Proben angewendet werden und die gewünschte Zielgröße vorhersagen.

Ein Problem dieses Verfahrens ist der Einfluss des Ramanspektrometers auf das aus den Trainingsdaten generierte Modell. Dadurch wird die Einsetzbarkeit des Modells stark eingeschränkt, weil es korrekte Vorhersagen nur mit Spektren treffen kann, die mit dem selben Ramanspektrometer gemessen wurden wie die Trainingsspektren. Eine großflächige klinische Anwendung ist deshalb nur schwer möglich und macht die Anwendung von Modelltransfermethoden nötig [5].

Modelltransfermethoden versuchen dabei die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ramanspektometern anhand von Kalibrationsspektren zu schätzen und so den Geräteeinfluss zu minimieren bzw. idealerweise zu eliminieren. Zur Verbesserung von Transfermethoden ist es nötig die Prozesse, die zu Abweichungen zwischen verschiedenen Spektrometern führen, zu untersuchen, um so bessere, physikalische Modelle zur Kompensation entwickeln zu können.

Weil polarisationsabhängiges Reflexions- und Transmissionsverhalten von optischen Gittern bekannt ist, ist zu vermuten, dass ein solcher Prozess die Abweichung der Polarisation der Anregungslaser oder Gitter verschiedener Anisotropie zwischen zwei Geräten ist [6].

Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb der Einfluss von Polarisationseffekten auf Ramanspektren untersucht. Dabei beschränkt sich ihre Relevanz nicht auf maschinelles Lernen, sondern betrifft allgemein Spektrenauswertung. Hierzu wird die Polarisationsempfindlichkeit der Komponenten eines typischen, fasergekoppelten Ramanmikroskops charakterisiert und das Ausmaß der Pola-

risationsabhängigkeit auf die Ramanspektren einfacher Beispielproben untersucht. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit Simulationen im Rahmen des Müllerformalismus verglichen, der einen Ansatz zur inversen Modellierung des Polarisationseinflusses darstellt und so einen Modelltransfer ermöglichen könnte.

## 2. Einführung

### 2.1. Ramanstreuung von elektromagnetischen Wellen

Die Interaktion von elektromagnetischen Wellen mit Materie lässt sich über induzierte Dipole beschreiben. Das elektrische Feld der Welle  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$  oszilliert mit einer Frequenz von  $\nu$  und induziert einen in Phase schwingenden Dipol  $\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_0 \cos(2\pi\nu t)$  [7]. Dieser Hertzsche Dipol erzeugt selbst elektromagnetische Wellen mit der Frequenz  $\nu$ , die sich in viele Raumrichtungen ausbreiten: Das Licht wird gestreut. Die Intensität der Streustrahlung ist proportional zur der Amplitude des Dipols und hängt von der Amplitude des anregenden Feldes  $|\vec{E}|$  und der Polarisierbarkeit  $\boldsymbol{\alpha}$  des Moleküls ab [8].

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Da Moleküle nicht kugelsymmetrisch sind, hängt die Polarisierbarkeit des Moleküls seiner der Orientierung zum anregenden elektrischen Feld ab. Die anisotrope Polarisierbarkeit wird als  $3 \times 3$ -Tensor  $\boldsymbol{\alpha}$  dargestellt [7]. Dieser Tensor kann durch Multiplikation mit Rotationsmatrizen in beliebige Molekülorientierungen überführt werden.

Die Polarisierbarkeit wird neben der Molekülstruktur auch durch die Schwingung des Moleküls beeinflusst. Zum Beispiel erhöht sich durch Stauchung einer Bindung die lokale Ladungsdichte: Die Polarisierbarkeit sinkt [7]. Wird der Polarisierbarkeitstensor in seiner diagonalisierten Form

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

betrachtet, beschreibt Gleichung 2.3 im Rahmen einer linearen Näherung die schwingungsbedingte Zeitabhängigkeit des  $i$ -ten Tensorelements [8].

$$\alpha_i(t) \approx \alpha_{0,i} + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k(t) \quad (2.3)$$

Die Schwingung des Moleküls wird durch seine Normalmoden dargestellt. Die  $k$ -te Normalmode  $Q_k(t) = Q_{0,k} \cos(2\pi\nu_k t)$  schwingt dabei mit der Amplitude  $Q_{0,k}$  und der Frequenz  $\nu_k$ . Die zeitabhängige Polarisierbarkeit  $\alpha_i(t)$  setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: Die Polarisierbarkeit in der Gleichgewichtslage der Molekülschwingung  $\alpha_{0,i}$  und die Änderung der Polarisierbarkeit für die  $k$ -te Normalmode in der Nähe der Gleichgewichtslage  $(\partial \alpha_i / \partial Q_k)_0$  [8].

Wird in Gleichung 2.1 die Zeitabhängigkeit der Polarisierbarkeit berücksichtigt, lässt sich der Ramanstreuoprozess beschreiben. Dafür wird Gleichung 2.3 in Gleichung 2.1 eingesetzt [8].

$$\begin{aligned} \mu_i(t) &= \alpha_i \cdot E_i(t) \\ \mu_i(t) &= \left[ \alpha_{0,i} + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k(t) \right] \cdot E_i(t) \end{aligned}$$

Mit  $Q_k(t) = Q_{0,k} \cos(2\pi\nu_k t)$  und  $E_i = E_{0,i} \cos(2\pi\nu t)$ .

$$\begin{aligned} \mu_i(t) &= \left[ \alpha_{0,i} + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_{0,k} \cos(2\pi\nu_k t) \right] \cdot E_{0,i} \cos(2\pi\nu t) \\ \mu_i(t) &= \alpha_{0,i} \cdot E_{0,i} \cos(2\pi\nu t) + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_{0,k} \cdot E_{0,i} \cos(2\pi\nu_k t) \cdot \cos(2\pi\nu t) \end{aligned}$$

Mit  $\cos(ax) \cdot \cos(bx) = \frac{1}{2} \cos[(a+b)x] + \frac{1}{2} \cos[(a-b)x]$  [9].

$$\begin{aligned} \mu_i(t) &= E_{0,i} \cdot \alpha_{0,i} \cdot \cos(2\pi\nu t) \\ &+ \sum_k E_{0,i} \cdot \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0,k} \cdot \frac{1}{2} \cos[2\pi(\nu + \nu_k)t] \\ &+ \sum_k E_{0,i} \cdot \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0,k} \cdot \frac{1}{2} \cos[2\pi(\nu - \nu_k)t] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 zeigt, dass mehrere Dipole induziert werden, die mit unterschiedlichen Frequenzen schwingen.

Es wird ein Dipol induziert, der mit der Anregungsfrequenz  $\nu$  schwingt und von der Polarisierbarkeit des Moleküls  $\alpha_{0,i}$  abhängt. Dies entspricht der elastischen Streuung an einem nicht schwingenden Molekül nach Gleichung 2.1 und wird als Rayleighstreuung bezeichnet. [7]

Zwei weitere Dipole werden für jede Normalmode  $Q_k$  induziert. Diese schwingen mit  $\nu \pm \nu_k$  und hängen von der Änderung der Polarisierbarkeit  $(\partial \alpha_i / \partial Q_k)_0 Q_{0,k}$  ab. Dieser inelastische Streuprozess ist der Ramaneffekt. Er erzeugt ein mo-

lekülspezifisches Schwingungsspektrum, indem der induzierte Dipol durch die Molekülschwingungen moduliert wird. Das Spektrum tritt sowohl bei größeren  $\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_k$  (Stokes-Verschiebung) als auch kleineren Wellenzahlen  $\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_k$  (Anit-Stokes-Verschiebung) auf. [7, 8]

Wie bei der Rayleighstreuung wird jede Mode  $Q_k$  durch ihren eigenen Tensor  $\alpha'_k$  beschrieben. Der Ramantensor der Schwingung  $k$

$$\alpha'_k = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (2.5)$$

ist die Ableitung des Polarisierbarkeitstensors  $\alpha$  nach der Normalmode  $Q_k$  in ihrer Gleichgewichtslage [7].

Dadurch ist auch der Ramantensor im Allgemeinen anisotrop, sodass die Orientierung des Moleküls und auch die Polarisation der elektromagnetischen Welle den Streuprozess beeinflussen [7].

## 2.2. Polarisation im Ramanstreuprozess

Elektromagnetische Wellen schwingen transversal [10]. Deshalb können die elektrische Feldvektoren von zwei Wellen mit der gleichen Ausbreitungsrichtung in unterschiedlichen Richtungen oszillieren. Diese Eigenschaft wird durch die Polarisation der Welle beschrieben [10]. Abbildung 2.1 zeigt wie Polarisationszustände durch zwei orthogonale elektrische Felder beschrieben werden können. Im allgemeinen Fall sind die schwingenden Felder phasenverschoben

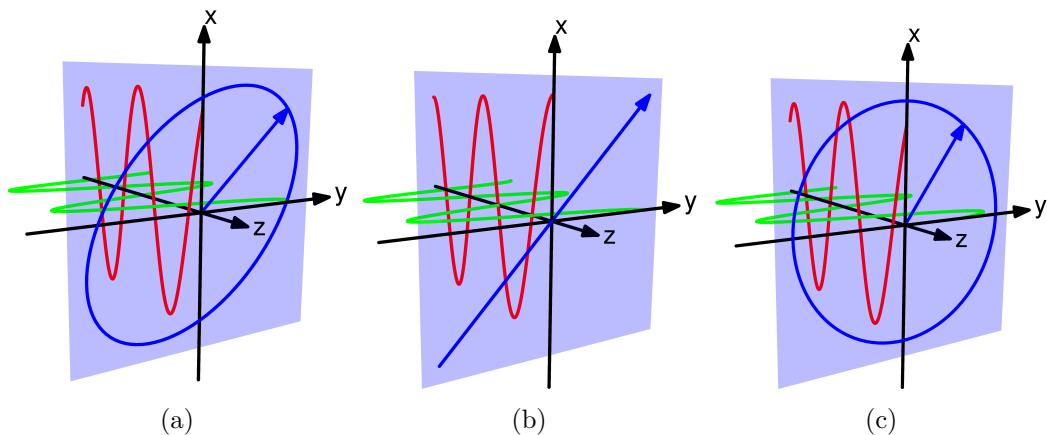


Abbildung 2.1.: Polarisationsarten elektromagnetischer Wellen: Elliptisch (a), linear (b) und zirkular polarisiert (c). Rot und grün zeigen die Oszillation orthogonalen Komponenten des schwingenden elektrischen Feldes. Der elektrische Feldvektor wird in blau dargestellt. Der elektrische Feldvektor (blau) oszilliert mit der Zeit und folgt dabei der blauen Kurve.

und die Strahlung ist elliptisch polarisiert (a): Die Summe der Felder rotiert mit der Zeit und folgt dabei einer elliptischen Bahn [10]. Die Größe der Phasenverschiebung entscheidet über Exzentrizität und Rotationsrichtung; das Amplitudenverhältnis der elektrischen Felder über den Winkel zwischen großer Halbachse und Abszisse [10]. Ist die Phasenverschiebung gleich einem Viertel der Periode, handelt es sich um den Grenzfall der zirkularen Polarisation (c) [10]. Der andere Grenzfall tritt für in Phase schwingende Felder auf: die lineare Polarisation (b) [10]. Der Feldvektor von linear polarisiertem Licht rotiert nicht, sondern schwingt in einer Ebene orthogonal zur Ausbreitungsrichtung [10].

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits dargelegt, dass die Orientierung des Moleküls den Streuprozess beeinflusst [7]. Abbildung 2.2 illustriert, dass die Orientierung der Polarisationsebene einer linear polarisierten anregenden Welle denselben Effekt hat wie eine Molekülrotation. Um den Einfluss der Streuung auf die Polarisation der Streustrahlung bei frei rotierbaren Systemen makroskopisch zu quantifizieren wird üblicherweise der Depolarisationsgrad  $\rho$  verwendet. Wird die Probe mit linear polarisierter Strahlung angeregt, ist der Depolarisationsgrad

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (2.6)$$

das Verhältnis der Intensität der Strahlung  $I_{\parallel}$ , die parallel, und der Strahlung  $I_{\perp}$ , die orthogonal zur ursprünglichen Polarisationsebene ausgerichtet ist [11]. Weil der Depolarisationsgrad ein makroskopische Stoffeigenschaft ist, wird sie

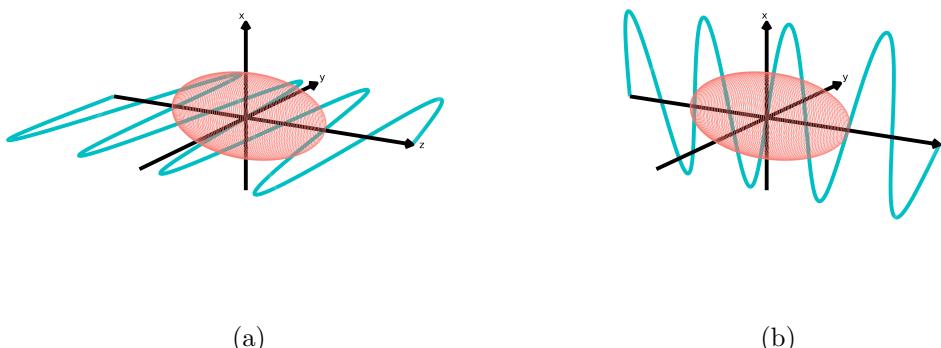


Abbildung 2.2.: Der rote Ellipsoid demonstriert die räumliche Abhängigkeit der Polarisierbarkeit eines Moleküls. Die Änderung der Polarisationsebene des elektrischen Feldes (blau) von  $0^\circ$  (a) nach  $90^\circ$  (b) hat den gleichen Effekt auf den induzierten Dipol wie die Rotation des Moleküls.

nicht durch den molekularen Streutensor  $\alpha'$  beschrieben. Analytisch wird der Depolarisationsgrad ausgehend von einem Streutensor der Form

$$\alpha' = \begin{pmatrix} \alpha'_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_z \end{pmatrix}$$

gemittelt über alle Raumrichtungen bestimmt. Gleichung 2.7 verknüpft den molekularen Streutensor mit dem makroskopischen Depolarisationsgrad der Schwingung [11].

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{3\gamma^2}{45a^2 + 4\gamma^2} & (2.7) \\ a &= \frac{\alpha'_x + \alpha'_y + \alpha'_z}{3} \\ \gamma^2 &= \frac{(\alpha'_x - \alpha'_y)^2 + (\alpha'_y - \alpha'_z)^2 + (\alpha'_z - \alpha'_x)^2}{2} \end{aligned}$$

Der Depolarisationsgrad nimmt Werte im Intervall  $[0; 3/4]$  an. Die Streuung an einer Probe kann folglich nur maximal 75 % der Polarisation erhalten. Eine vollständige Depolarisation der Strahlung kann für ausgewählte Molekülschwingungen auftreten [7].

Unpolarisiertes und partiell polarisiertes Licht lässt sich mit elektrischen Feldern nur schwer beschreiben. Eine einfache Möglichkeit beliebige Polarisationszustände zu diskutieren ist der Müllerformalismus. Der Polarisationszustand wird als vierdimensionaler Stokesvektor

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{x'} - I_{y'} \\ I_{RZ} - I_{LZ} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

dargestellt und jede Licht-Materie-Wechselwirkung als Matrixmultiplikation  $\mathbf{M} \cdot \vec{S}$  mit einer  $4 \times 4$ -Matrix, welche die polarisierenden und depolarisierenden Eigenschaften der Materie beschreibt. [10].

Der erste Stokesvektor  $S_0$  beschreibt die Intensität der Strahlung. Häufig werden Stokesvektoren auf  $S_0$  normiert [10]; was ein Ersetzen der Intensität durch die experimentell einfacher zugängliche Leistung ermöglicht. Der zweite Stokesparameter  $S_1$  beschreibt den Anteil der Strahlung, der entlang der kartesischen Achsen  $x$  und  $y$  linear polarisiert ist. Ist  $S_1 > 0$  überwiegt der Anteil des elektrischen Feldes parallel zur x-Achse, für  $S_1 < 0$  überwiegt der Anteil parallel zur y-Achse [10]. Der dritte Stokesparameter  $S_2$  ist ein Maß für den Anteil der Strahlung, die entlang der beiden Winkelhalbierenden von  $x$ - und

$y$ -Achse linear polarisiert sind. Für  $S_2 > 0$  schwingt das elektrische Feld im ersten und dritten Quadranten entlang der  $x'$ -Achse und für  $S_2 < 0$  im zweiten und vierten Quadranten entlang der  $y'$ -Achse [10]. Der vierte Stokesparameter  $S_3$  beschreibt den zirkular polarisierten Teil der Strahlung.  $S_3 > 0$  bedeutet, dass Licht ist rechts zirkular polarisiert ( $RZ$ ), und  $S_3 < 0$ , es ist links zirkular polarisiert ( $LZ$ ) [10].

Das Verhältnis von  $S_1$  und  $S_2$  definiert die Lage der Polarisationsebene und das Verhältnis von  $S_1$  und  $S_2$  zu  $S_3$  die Exzentrizität der Polarisationsellipse. Der Polarisationsgrad

$$\Pi = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (2.9)$$

nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und beschreibt für  $\Pi = 1$  vollständig polarisiertes Licht [10]. Bei  $\Pi = 0$  sind die elektrischen Feldkomponenten des Lichts nicht miteinander korreliert und die elektromagnetische Welle ist unpolarisiert [10]. Partiell polarisiertes Licht ( $0 < \Pi < 1$ ) kann als Überlagerung eines unpolarisierten und eines vollständig polarisierten Stokesvektor verstanden werden. Der polarisierte Anteil der Strahlung wird als charakteristische Komponente bezeichnet [10].

Die Stokesvektoren werden bestimmt, indem in sechs Experimenten die Strahlung mit Linearpolarisatoren und Wellenplatten so moduliert wird, dass die Intensitäten  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_{x'}$ ,  $I_{y'}$ ,  $I_{RZ}$  und  $I_{LZ}$  gemessen werden können [12]. Umgekehrt lassen sich die messbaren Intensitäten  $I_x$  und  $I_y$  aus den Stokesvektoren berechnen. Es folgt

$$I_x = \frac{S_0 + S_1}{2} \quad I_y = \frac{S_0 - S_1}{2} \quad (2.10)$$

aus Gleichung 2.8. Wellenplatten und Linearpolarisatoren werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Abschnitt A.1 geht auf den entsprechenden Versuchsaufbau ein.

In einer vorangegangenen Arbeit wurde für linear polarisierte Strahlung die Transformation des allgemeinen Ramantensors

$$\boldsymbol{\alpha}' = \begin{pmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{zx} & \alpha'_{zy} & \alpha'_{zz} \end{pmatrix}$$

in seine molekulare Müllermatrix

$$\frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \alpha'^2_{xx} + \alpha'^2_{yx} + \alpha'^2_{xy} + \alpha'^2_{yy} & \alpha'^2_{xx} + \alpha'^2_{yx} - \alpha'^2_{xy} - \alpha'^2_{yy} & 2(\alpha'_{xy}\alpha'_{xx} + \alpha'_{yx}\alpha'_{yy}) & 0 \\ \alpha'^2_{xx} - \alpha'^2_{yx} + \alpha'^2_{xy} - \alpha'^2_{yy} & \alpha'^2_{xx} - \alpha'^2_{yx} - \alpha'^2_{xy} + \alpha'^2_{yy} & 2(\alpha'_{xy}\alpha'_{xx} - \alpha'_{yx}\alpha'_{yy}) & 0 \\ 2(\alpha'_{xx}\alpha'_{yx} + \alpha'_{xy}\alpha'_{yy}) & 2(\alpha'_{xx}\alpha'_{yx} - \alpha'_{xy}\alpha'_{yy}) & 2(\alpha'_{xx}\alpha'_{yy} + \alpha'_{xy}\alpha'_{yx}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

hergeleitet [13]. Des Weiteren wurde ein numerisches Verfahren implementiert, dass den molekularen Ramantensor in eine makroskopische Müllermatrix übersetzt [13, 14]. In Abschnitt 3.2 wird gezeigt, dass die Transformation nach Gleichung 2.11 auch für partiell linear polarisierte Strahlung gilt. Damit lässt sich der Einfluss der Polarisation auf den Ramanstreuprozess im Allgemeinen beschreiben.

## 2.3. Optische Elemente im Müllerformalismus

Ein Linearpolarisator ist ein optischer Filter, der elektromagnetische Strahlung abhängig von ihrer Polarisation passieren lässt. Linearpolarisatoren sind dichromatische Stoffe mit anisotropen Abschwächungskoeffizienten. Der Abschwächungskoeffizient beschreibt wie stark die Intensität der Strahlung sinkt, wenn sie mit dem Polarisator wechselwirkt. Die Abschwächung kann unter anderem durch Absorption, Reflexion, Brechung oder Streuung erfolgen [10]. Ein idealer Linearpolarisator erzeugt als Resultat vollständig linear polarisierte Strahlung, indem die Komponente der elektromagnetischen Wellen, die parallel zur Vorzugsachse des Filters polarisiert ist, vollständig transmittiert wird und die Komponente, die orthogonal zur Vorzugsachse polarisiert ist, vollständig geblockt wird [10]. Ist die große Halbachse der Polarisationsellipse eines beliebigen Polarisationszustandes um  $\varphi$  gegen die Vorzugsachse des Linearpolarisators gedreht, beschreibt folgende Müllermatrix die Eigenschaft des Polarisators parallel zur Vorzugsachse polarisierte Strahlung zu erzeugen [10].

$$\begin{pmatrix} 1 & \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ \cos(2\varphi) & \cos^2(2\varphi) & \sin(2\varphi)\cos(2\varphi) & 0 \\ \sin(2\varphi) & \sin(2\varphi)\cos(2\varphi) & \sin^2(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Doppelbrechende Medien besitzen optische Achsen mit unterschiedlichem Brechungsindex. Dadurch durchlaufen zwei orthogonal stehende elektrische Felder den Stoff mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und ihre Phasen werden gegeneinander verschoben [10]. Wellenplatten sind doppelbrechende Bauelemente, deren Dicke auf das Verhältnis ihrer Brechungsindices abgestimmt ist,

um eine definierte Phasenverschiebung  $\Delta$  zu erzeugen. Typisch sind Viertelwellenplatten ( $\Delta = \pi/2$ ), die zirkulare Polarisation in lineare Polarisation umwandeln, und Halbwellenplatten ( $\Delta = \pi$ ), welche die Polarisationsellippe an der langsamen optischen Achse spiegeln [10]. Abbildung 2.3 illustriert diesen Effekt. Für linear polarisierte Strahlung ist die Spiegelung ununterscheidbar von einer Rotation um  $2\varphi$ , wenn  $\varphi$  der Winkel zwischen der langsamen optischen Achse und der großen Ellipsenhalbachse ist. Folgende Matrix beschreibt die Polarisations-eigenschaften einer idealen (vollständig transmittierenden) Halbwellenplatte [10].

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(4\varphi) & \sin(4\varphi) & 0 \\ 0 & \sin(4\varphi) & -\cos(4\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Ein idealer Depolarisator überführt einen Stokesvektor in den vollständig unpolarisierten Stokesvektor  $(1, 0, 0, 0)^T$  und erhält dabei die Intensität der Strahlung [10]. Wahre Depolarisation ist experimentell schwer zu erreichen. In der Praxis werden Geräte eingesetzt, die den Polarisationszustand zufällig mit der Zeit oder dem Ort variieren [15]. In vorliegender Arbeit wird ein Depolarisator aus Flüssigkristallpolymer eingesetzt. Dieser Bautyp besteht aus vielen unterschiedlich orientierten doppelbrechenden Domänen, die jede für sich wie eine Wellenplatte agieren. Durch Variation von Orientierung und Brechungsindizes der optischen Achsen, wird die Polarisierung randomisiert und

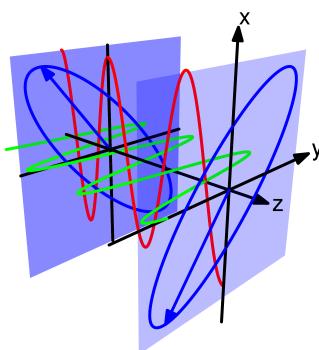


Abbildung 2.3.: Die **Rotation** von Polarisationsellipsen durch Halbwellenplatten. Rot und grün zeigen die Oszillation orthogonalen Komponenten des schwingenden elektrischen Feldes. Der elektrische Feldvektor wird in blau dargestellt. Der elektrische Feldvektor (blau) oszilliert mit der Zeit und folgt dabei der blauen Kurve. Der Polarisationszustand wird sowohl vor als auch nach dem Passieren der Halbwellenplatte gezeigt.

die Strahlung verhält sich wie eine depolarisierte Welle [15]. Folgende Müller-matrix beschreibt den idealen Depolarisator [10].

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

## 2.4. Aufbau und Anisotropie von Ramanspektrometern

Der Aufbau eines fasergekoppelten Ramanmikroskops ist in Abbildung 2.4a skizziert. Es besteht aus einem Laser als monochromatische Lichtquelle zur Anregung der Probe und einem Mikroskop, welches den Anregungslaser auf die Probe fokussiert. Gleichzeitig koppelt das Objektiv die rückgestreute Strahlung in das Spektrometer ein. Der Strahlenteiler ermöglicht das Beleuchten der Probe und Einfangen des Streulichts mit dem selben Objektiv. Ein Filter blockiert die Rayleighstreuung, sodass nur das Raman-gestreute Licht im Spektrometer analysiert wird. Das Spektrometer analysiert die Strahlung, indem ein optisches Gitter das einfallende Licht abhängig von seiner Wellenlänge auf unterschiedliche Pixel der CCD-Kamera streut. [16, 17]

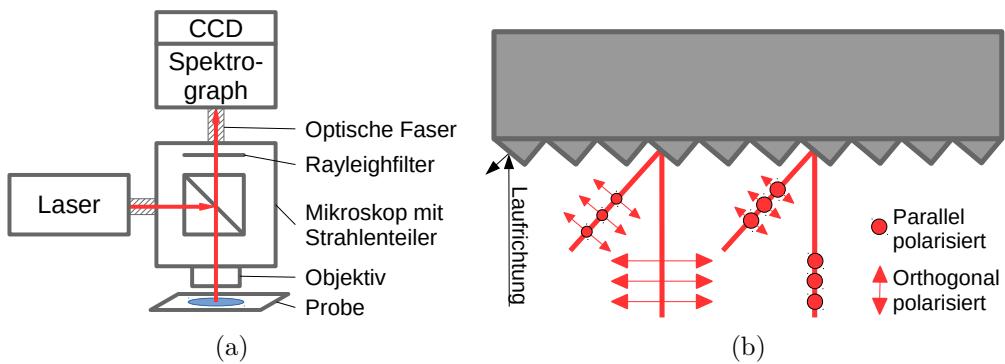


Abbildung 2.4.: (a) Aufbau eines fasergekoppelten Ramanmikroskops. (b) Streuung von polarisierter Strahlung an einem Gitter. Orthogonal zum Gitter polarisierte Strahlung wird weniger gut als parallel polarisierte Strahlung.

Es ist bekannt, dass die Effizienz von Beugungsgittern von der Polarisation der gebeuteten Lichtwelle abhängig ist [6]. Typische Gitter, die in der Spektroskopie Anwendung finden, beugen das Licht aufgrund einer eindimensionalen Gitterstruktur auf ihrer Oberfläche (Abb. 2.4b). Ob das Licht parallel oder orthogonal zu den Gitterfurchen polarisiert ist, beeinflusst die Beugung der

Lichtwelle am Gitter [6]. Folglich kann ein zufällig fluktuerender oder unbekannter Polarisationszustand die Vergleichbarkeit von Ramanspektrometern beeinträchtigen [6].

## 2.5. Aufbau und Funktionsweise optischer Fasern

In einem nicht absorbierenden zylindrischen Stab, dessen Brechungsindex größer ist als die der des umgebenden Mediums, können Lichtstrahlen durch Totalreflexion an das andere Ende geleitet werden. Ein solche optische Faser oder auch Wellenleiter besteht häufig aus einem Kern aus Glas und einem Mantel aus dotiertem Glas [18]. Abbildung 2.5a skizziert die Kopplung eines Strahls in die Faser und seine Reflexion in der Faser. Trifft ein Lichtstrahl im Winkel  $\varepsilon$  auf die Stirnfläche der Faser wird er gebrochen und trifft in der Faser mit dem Winkel  $\varepsilon'$  auf die Kern-Mantel-Grenze. Wenn der Winkel  $\pi/2 - \varepsilon'$  größer oder gleich dem Grenzwinkel für Totalreflexion  $\gamma$  ist, breit sich das Licht ohne Reflexionsverluste in der Faser aus [18]. Ist  $\pi/2 - \varepsilon'$  kleiner als  $\gamma$  transmittiert ein Teil der Strahlung die Kern-Mantel-Grenze und verlässt die Faser: Es kommt zu Intensitätsverlusten. Weil der Lichtstrahl sehr oft in der Faser reflektiert wird, haben die Reflexionsverluste einen großen Einfluss auf die Lichtleitung [18]. Der Winkel  $2\varepsilon$  ist der Akzeptanzwinkel der Faser. Je größer er ist, desto mehr Licht kann in die Faser eingekoppelt werden [18].

Die Biegung von optischen Fasern oder Mikrodefekte in ihrer Oberfläche ändern den Winkel  $\varepsilon'$ . Werden dadurch die Bedingungen der Totalreflexion verletzt werden, treten Reflexionsverluste auf [18].

Lichtstrahlen müssen eine weitere Bedingung erfüllen, um durch die Faser geleitet werden zu können. Abbildung 2.5b zeigt den Weg eines Lichtstrahls

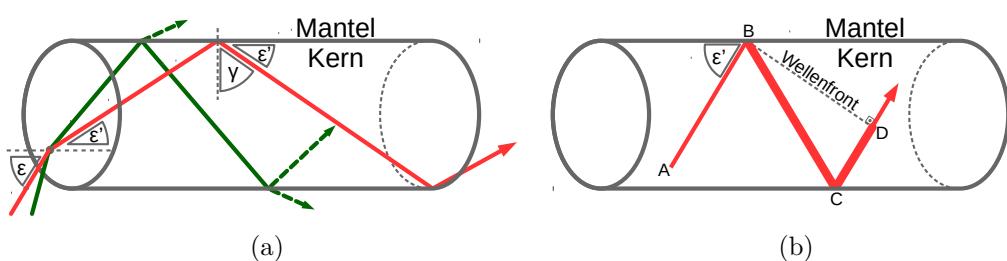


Abbildung 2.5.: (a) Lichtstrahlen werden in optischen Fasern durch Totalreflexion an der Faserkern-Mantel-Grenze geleitet (rot). Fällt das Licht zu steil auf die Stirnfläche, findet keine Totalreflexion statt und die Intensität der geleiteten Welle nimmt schnell ab (grün) [18]. (b) Nicht jede Schwingungsmodus ist in optischen Fasern erlaubt. Verschiebt die Reflexion bei  $B$  und  $C$  die Phasen der Teilstrahlen  $\overline{AB}$  und  $\overline{CD}$ , sodass die Phasen entlang de Wellenfront  $\overline{BD}$  übereinstimmen, interferieren sie konstruktiv [18].

durch eine Faser, der an den Punkten  $B$  und  $C$  totalreflektiert wird. Die Doppelreflexion führt zu einer Phasenverschiebung der Teilstrahlen  $\overline{AB}$  und  $\overline{CD}$ , die abhängig vom Einfallswinkel  $\varepsilon'$  ist. Es können sich nur Wellen in der Faser ausbreiten, deren Phasen entlang der Wellenfront  $\overline{BD}$  übereinstimmen und konstruktiv interferieren [18]. Eine solche Welle ist eine erlaubte Schwingungsmodus [18].

Mikrodefekte in der Faser haben Auswirkungen auf die Schwingungsmoden. Verformungen der Kern-Mantel-Grenze ändern lokal den Einfallswinkel  $\varepsilon'$  und können dadurch Energie in eine andere Mode pumpen. Die Moden sind gekoppelt [18].

Fasern mit großem Kerndurchmesser besitzen viele erlaubte Moden und werden als Mehrmodenfaser, Multi-mode Faser oder MM-Faser bezeichnet [18]. Der Kerndurchmesser von Einmodenfasern ist hinreichend klein, sodass sich nur eine Mode ausbreiten kann [18]. Einmodenfasern werden auch Single-mode Faser oder SM-Faser genannt. Diese besitzen einen so kleinen Kerndurchmesser, dass sich ihr Verhalten nicht alleine durch Strahlenoptik erklären lässt. Aufgrund des kleinen Kerns wird Licht vermehrt als evaneszente Welle im Fasermantel geleitet [18]. Evaneszenz beschreibt das Phänomen, dass totalreflektierte Felder an der Kern-Mantel-Grenze nicht verschwinden. Die Amplitude des elektrischen Feldes nimmt im Mantel exponentiell ab und ein Teil der Strahlung wird als evaneszente Welle geleitet [18]. Weil Einmodenfasern mehr als ein Drittel des Lichts im Mantel leiten können, sind sie empfindlicher gegenüber dem Biegen der Faser oder Mikrodefekten im Mantel [18].

Ideale optische Fasern sind radial symmetrisch und besitzen einen isotropen Kern. Dadurch kann die Polarisierung von elektromagnetischen Wellen, wie in den vorherigen Überlegungen, durch zwei orthogonale oszillierende elektrische Felder beschrieben werden. Durch den isotropen Kern bleibt ihre Phasenbeziehung konstant und beliebige Polarisationszustände werden erhalten [19]. Reale Fasern sind nicht perfekt zylindrisch und zeigen durch mechanischen Stress lokal Doppelbrechung. Der mechanische Stress kann durch temperaturbedingte Materialdehnung, Krümmung oder Verdrehen der Faser entstehen. Besitzt nun eine Faser mehrere anisotrope Zentren mit unterschiedlich orientierten optischen Achsen, wird die Phasenbeziehung der elektrischen Felder randomisiert und das Licht depolarisiert [19].

Polarisationserhaltende Fasern (PM-Fasern) werden mit einem anisotropen Kern gefertigt. Die Brechungszahlen der gewollten optischen Achsen unterscheiden sich dabei mehr als die lokalen doppelbrechenden Zentren, die auch in PM-Fasern stressbedingt entstehen können. Dadurch wird die Kopplung der Polarisationsmoden verhindert und die Faser erhält lineare Polarisationszustände, die parallel zu den optischen Achsen polarisiert sind [19]. Alle

anderen Polarisationszustände werden nicht erhalten. Wie bei einer Wellenplatte laufen die Polarisationsmoden unterschiedlich schnell durch die Faser und werden gegeneinander phasenverschoben: Es entsteht elliptisch polarisierte Strahlung [19]. Aufgrund des großen Brechungsindexunterschiedes der optischen Achsen ist die Modenkopplung, die stattfindet, vermutlich sehr ineffizient und bedingt Intensitätsverluste. Allgemein sind polarisationsabhängige Intensitätsverluste (polarisation dependent loss, PDL) ein bekanntes Problem in der Faseroptik [20, 21].

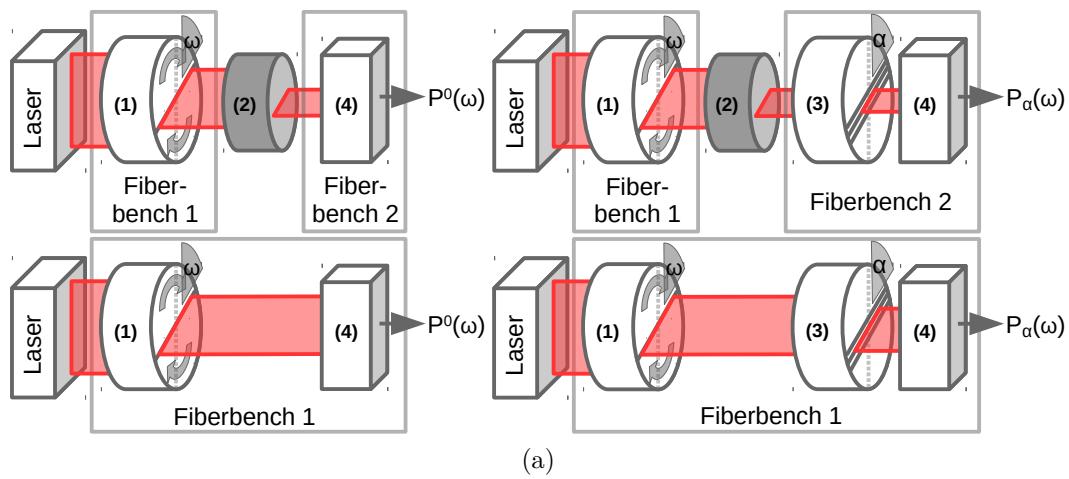
# 3. Resultate

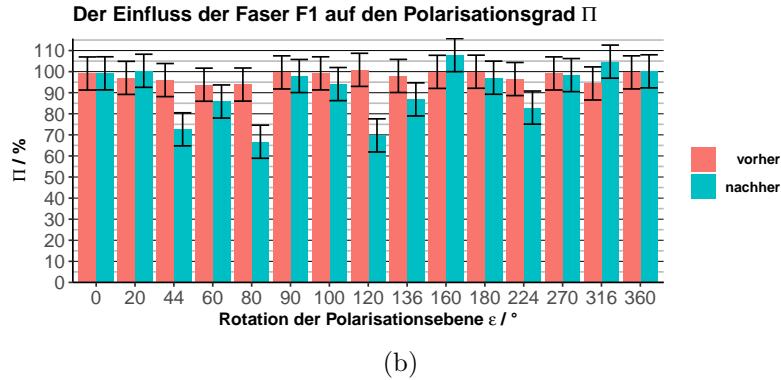
## 3.1. Charakterisierung optischer Fasern

Um den Einfluss der Strahlungspolarisation auf Raman- und Weißlichtspektren zu ermitteln, werden Linearpolarisatoren und Wellenplatten eingesetzt, die den Polarisationsgrad und die Ausrichtung der Polarisationsebene der Strahlung beeinflussen. Die verwendeten optischen Fasern haben ebenfalls eine Wirkung auf die Polarisation. Das Ausmaß dieser Wirkung wird bestimmt, sodass sowohl die Qualität und Funktionsfähigkeit der optischen Bauteile geprüft als auch der Effekt der optischen Bauteile von dem Einfluss der Proben auf die Polarisation der Strahlung unterschieden werden kann.

Charakterisiert werden die Linearpolarisatoren mit Polymerfilm **P1** und **P2**, der Linearpolarisator mit Nanopartikelbeschichtung **P3**, die Halbwellenplatten **W1** und **W2** sowie die polarisationserhaltene Faser **F1**, single-mode Faser **F2** und multi-mode Faser **F3**. Die Charakterisierung von Linearpolarisatoren und Halbwellenplatten sind im Anhang B zu finden.

Die Charakterisierung der polarisationserhaltenden optischen Faser **F1** erfolgt durch zwei Experimente: Für verschiedene Orientierungen der Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung wird der Stokesvektor vor und hinter **F1** bestimmt. Zusätzlich wird die Strahlungsleistung vor und hinter der Faser gemessen, um den Transmissionsgrad zu ermitteln.





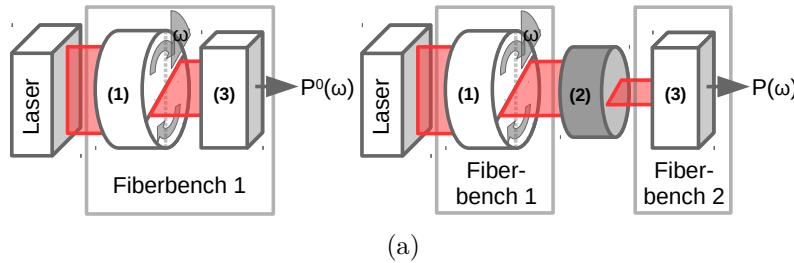
(b)

Abbildung 3.1.: Vergleich des Polarisationsgrades von linear polarisiertem Licht vor und nach Interaktion mit einer polarisationserhaltenen Faser **F1**. *Versuchsaufbau:* Der Stokesvektor der Strahlung wird mit und ohne die optische Faser (2) bestimmt. Die Polarisationsebene des Lasers wird mit der Halbwellenplatte (1) gedreht, indem (1) um beliebige Winkel  $\omega$  gedreht wird. Das Powermeter (4) misst die Leistung  $P$  für verschiedene Rotationen des Linearpolarisators (3) um den Winkel  $\alpha \in \{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ\}$ . Details siehe Anhang A.1 Seite vi. Die gemessenen Leistungen werden mit  $P^0$  normiert. Die Stokesparameter werden wie folgt berechnet:  $S_0 = P_{0^\circ} + P_{90^\circ}$ ,  $S_1 = P_{0^\circ} - P_{90^\circ}$  und  $S_2 = P_{45^\circ} + P_{135^\circ}$ . Der Rotationswinkel der Polarisationsebene  $\varepsilon$  ist der doppelte Rotationswinkel der Halbwellenplatte  $\omega$ . Der Polarisationsgrad wird nach  $\Pi = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}/S_0$  bestimmt. *Auftragung:* Der Polarisationsgrad wird in Abhängigkeit der Ausrichtung der Polarisationsebene dargestellt. Die Messung bei  $\varepsilon = 0$  wird fünf Mal wiederholt und das dreifache der Standardabweichung als Fehler aller Messungen angenommen.

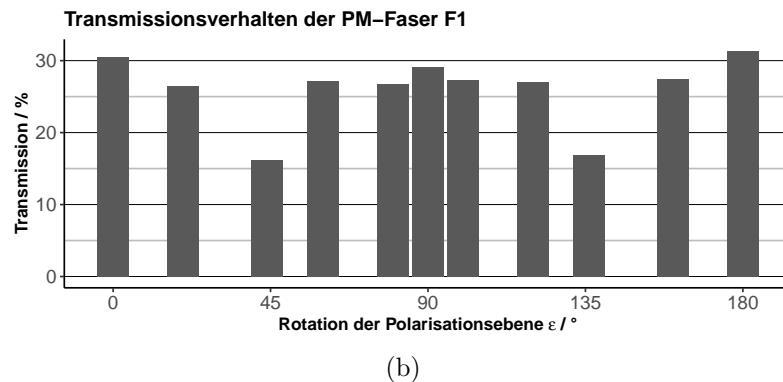
Anhand der Stokesvektoren lässt sich der Polarisationsgrad  $\Pi$  der Strahlung berechnen. Abbildung 3.1 vergleicht den Polarisationsgrad bevor und nachdem der Laser die Faser **F1** passiert. Beim Vergleich der Polarisationsgrade wird deutlich, dass **F1** nur unter bestimmten Bedingungen die Polarisation der Strahlung erhält. Ist die Polarisationsebene der Strahlung entlang der  $0^\circ$ - oder  $90^\circ$ -Achse ausgerichtet, wird die Polarisation vollständig erhalten. Jeder andere Polarisationszustand wird durch die Faser verändert und der Polarisationsgrad reduziert. Die Strahlung kann dabei bis zu 30 % ihrer Polarisation verlieren. Abbildung 3.1 zeigt die Grenzen polarisationserhaltender Fasern auf: Die Faser können nur Strahlung polarisationserhaltend leiten, wenn die Polarisationsebene mit der Ausrichtung der schnellen oder langsamen optischen Achse der Faser übereinstimmt. Fällt die Polarisationsebene der Strahlung nicht mit einer der optischen Faserachsen zusammen, wird die Strahlung in beide Moden der Faser gepumpt. Da die Polarisationsmode entlang der schnellen optischen Achse die elektromagnetische Welle schneller durch die Faser leitet, werden die Phasen der beiden Moden gegeneinander verschoben. Die Größe der Phasenverschiebung ist von der Länge der Faser abhängig und überführt

das linear polarisierte Licht in elliptisch polarisierte Strahlung [19]. Da bei der Messung der Stokesvektoren die zirkular polarisierte Komponente vernachlässigt wurde, führt die Änderung der Polarisationsform zur Reduktion des Polarisationsgrades. Im Rahmen dieser Arbeit ist folglich von einem linearen Polarisationsgrad zu sprechen. Deshalb können mit **F1** keine beliebigen Polarisationszustände zum Messen von Ramanspektren verwendet werden, ohne die linear depolarisierenden Eigenschaften der Faser in Kauf zu nehmen.

Neben der Änderung des Polarisationsgrades weist **F1** auch ein stark polarisationsabhängiges Transmissionsverhalten auf. Abbildung 3.2 zeigt den Transmissionsgrad der optischen Faser abhängig von der Ausrichtung der Polarisationsebene einfallender Strahlung. Der Transmissionsgrad beträgt 15 % bis 30 %. Der größte Teil der auftretenden Verlust ist vermutlich auf die unvollständige Einkopplung des Lasers in die Faser zurückzuführen. Das Transmissionsverhalten besitzt die selbe Abhängigkeit vom Polarisationszustand wie die Änderung des Polarisationsgrades in Abbildung 3.1. Ist die Polarisationsebene der elektromagnetischen Welle entlang der optischen Faserachsen ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ ) ausgerichtet, leitet **F1** die Welle mit dem kleinsten Verlust.



(a)



(b)

Abbildung 3.2.: Transmissionsverhalten von **F1** in Abhängigkeit der Polarisierung der Strahlung. *Versuchsaufbau:* Die Polarisationsebene des Lasers wird gedreht, indem die Halbwellenplatte (1) um beliebige Winkel  $\omega$  rotiert wird. Das Powermeter (3) misst die Leistung  $P$  vor und hinter der optischen Faser (2). Details siehe Anhang A.1 Seite v. Der Transmissionsgrad wird als Quotient  $P(\omega)/P^0(\omega)$  berechnet. Der Rotationswinkel der Polarisationsebene  $\varepsilon$  ist der doppelte Rotationswinkel der Halbwellenplatte  $\omega$ .

Zwischen den optischen Achsen wird die Lichtwelle sehr verlustreich geleitet. Polarisationsabhängige Intensitätsverluste werden für alle optischen Elemente beobachtet und werden als polarization dependent loss (PDL) bezeichnet [20, 21]. In diesem Fall ist der Effekt aufgrund der Anisotropie der Faser wahrscheinlich stärker als bei anderen optischen Fasern. Es ist zu vermuten, dass die Kopplung zwischen den beiden Polarisationsmoden ineffizient ist und für Polarisationszustände, die zwischen den beiden Moden liegen, höhere Intensitätsverluste durch Rückstreuung beim Einkoppeln der Welle in die Faser, auftreten.

Die Charakterisierung der single-mode Faser **F2** und der multi-mode Faser **F3** erfolgt anhand von drei Experimenten: Für verschiedene Orientierungen der Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung wird der Stokesvektor vor und hinter den Fasern bestimmt. Die Strahlungsleistung wird vor und hinter den Fasern gemessen, um den Transmissionsgrad zu ermitteln. Zuletzt wird die Lage der Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung vor und nach der Faser gemessen.

Anhand der Stokesvektoren lässt sich der Polarisationsgrad  $\Pi$  der Strahlung berechnen. Abbildung 3.3 vergleicht den Polarisationsgrad bevor und nachdem der Laser **F2** und **F3** passiert. Die single-mode Faser **F2** depolarisiert die Strahlung um 0 % bis 50 %; die multi-mode Faser **F3** hat mit 20 % bis 50 % noch größere Auswirkungen auf die Lichtpolarisation. Im Vergleich dazu reduziert die polarisationserhaltende Faser **F1** den Polarisationsgrad um 0 % bis 30 %. Der Einfluss von beiden Fasern auf den Polarisationsgrad ist stark von der Lage der Polarisationsebene abhängig. Wegen ihres radialsymmetrischen Aufbaus wurde ein uniformes Depolarisationsverhalten erwartet. Allerdings können auch bei isotropen Fasern wie **F2** und **F3** polarization dependent losses auftreten [20, 21]. In dieser Arbeit muss außerdem berücksichtigt werden, dass die zirkulare Stokeskomponente vernachlässigt wird. Deshalb verringert sich der Polarisationsgrad, wenn linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt wird. Weil **F2** aufgrund der experimentellen Bedingungen nicht perfekt isotrop ist, kann sie an Biegungen oder Fehlern der Faser zwei optische Achsen mit unterschiedlichen Brechungsindices besitzen. Fasern werden außerdem an Verbindungsstellen mechanisch beansprucht und können auch dort lokale Anisotropien aufweisen [18, 19]. Diese optischen Achsen können die beiden Polarisationsmoden gegeneinander phasenverschieben, sodass am Ende der Faser elliptisch polarisiertes Licht austritt [10, 19]. Der Anteil der zirkularen Stokeskomponente wird dabei umso größer je stärker beide Polarisationsmoden gekoppelt sind. Die Modenkopplung kann beim Einkoppeln des Lasers in die Faser stattfinden, wenn die Polarisationsebene der Strahlung nicht mit den optischen Achsen übereinstimmt.

Bei Mehrmodenfasern wie **F3** hat zusätzlich die Kopplung von Schwingungsmoden einen Einfluss auf die Polarisation der Strahlung. Weil jede Schwingungsmoden in einer Mehrmodenfaser unterschiedlich polarisiert ist und die Moden in der Faser miteinander koppeln, kann sich die Polarisation der geleiteten Welle ändern [19, 22]. Welche Schwingungsmoden beim Einkoppeln in die Faser angeregt werden, hängt von der initialen Polarisation der Strahlung

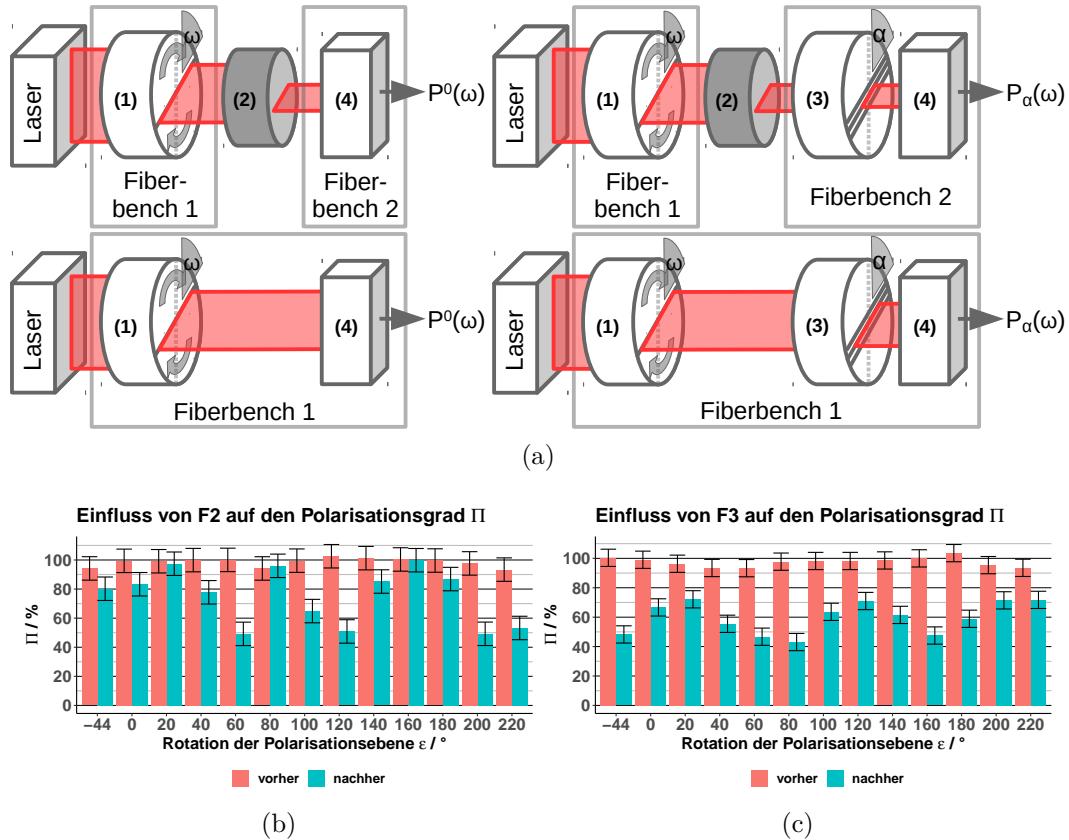


Abbildung 3.3.: Vergleich des Polarisationsgrades von linear polarisiertem Licht vor und nach Interaktion mit den Fasern **F2** und **F3**.

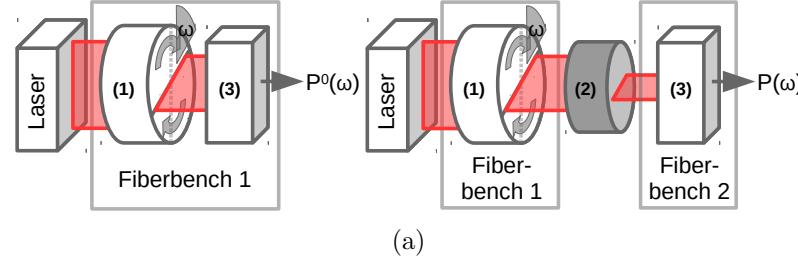
*Versuchsaufbau:* Der Stokesvektor der Strahlung wird mit und ohne die optische Faser (2) bestimmt. Die Polarisationsebene des Lasers wird mit der Halbwellenplatte (1) gedreht, indem (1) um beliebige Winkel  $\omega$  gedreht wird. Das Powermeter (4) misst die Leistung  $P$  für verschiedene Rotationen des Linearpolarisators (3) um den Winkel  $\alpha \in \{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ\}$ . Details siehe Anhang A.1 Seite vi. Die gemessenen Leistungen werden mit  $P^0$  normiert. Die Stokesparameter werden wie folgt berechnet:  $S_0 = P_{0^\circ} + P_{90^\circ}$ ,  $S_1 = P_{0^\circ} - P_{90^\circ}$  und  $S_2 = P_{45^\circ} + P_{135^\circ}$ . Der Rotationswinkel der Polarisationsebene  $\varepsilon$  ist der doppelte Rotationswinkel der Halbwellenplatte  $\omega$ . Der Polarisationsgrad wird nach  $\Pi = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}/S_0$  bestimmt.

*Auftragung:* Der Polarisationsgrad wird in Abhängigkeit der Ausrichtung der Polarisationsebene dargestellt. Die Messung bei  $\varepsilon = 0$  wird fünf Mal wiederholt und das dreifache der Standardabweichung als Fehler aller Messungen angenommen.

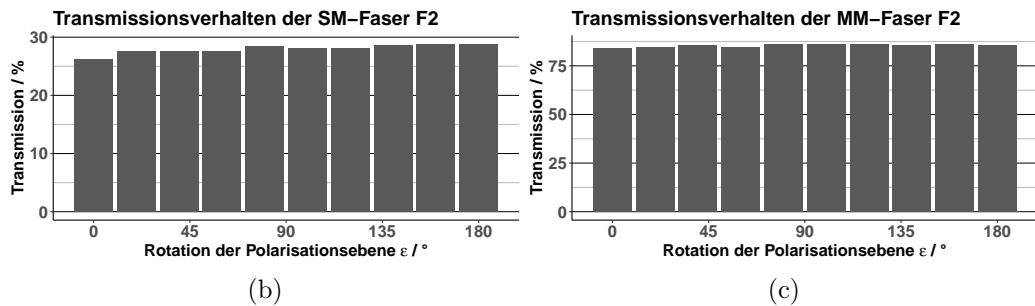
ab [19]. Wird diese verändert, werden auch andere Moden angeregt, welche wiederum anders miteinander koppeln können. Ändern sich die angeregten Schwingungsmoden und deren Vermögen miteinander zu koppeln, verändert sich auch der Einfluss der Faser auf den Polarisationszustand der geleiteten Welle.

Weil die Eigenmoden von Ein- und Mehrmodenfasern im Experiment nicht immer linear polarisiert sind, kann die Polarisation der Lichtwelle beim Anregen von diesen Moden nicht immer erhalten werden. [19, 22].

Anders als die Depolarisationseigenschaften verhält sich der Transmissionsgrad wie erwartet. Der in Abbildung 3.4 dargestellte Transmissionsgrad ist unabhängig von der Polarisation der Lichtwelle und beträgt für **F2** 25 % und für **F3** 85 %. Im Vergleich dazu ist das Transmissionsverhalten der polarisationserhaltenden Faser **F1** stark polarisationsabhängig und nimmt Werte zwischen 15 % und 30 % an. **F2** und **F3** bieten damit ein zuverlässigeres Transmissionsverhalten. Obwohl sie den Polarisationsgrad nicht so gut erhalten können wie **F1**, sind sie für das Messen von Ramanpektron besser geeignet, weil die Laserleistung, welche auf die Probe und den Detektor transferiert werden kann, einen Einfluss auf die Intensität der Ramanbanden hat [7]. Der Transmissionsgrad der single-mode Faser **F2** ist deutlich geringer als der von der multi-mode



(a)



(b)

(c)

Abbildung 3.4.: Transmissionsverhalten von **F2** und **F3** in Abhängigkeit der Polarisation der Strahlung. *Versuchsaufbau:* Die Polarisationsebene des Lasers wird gedreht, indem die Halbwellenplatte (1) um beliebige Winkel  $\omega$  rotiert wird. Das Powermeter (3) misst die Leistung  $P$  vor und hinter der optischen Faser (2). Details siehe Anhang A.1 Seite v. Der Transmissionsgrad wird als Quotient  $P(\omega)/P^0(\omega)$  berechnet. Der Rotationswinkel der Polarisationsebene  $\varepsilon$  ist der doppelte Rotationswinkel der Halbwellenplatte  $\omega$ .

Faser **F3**. Dies ist auf größere Verluste beim Einkoppeln von Strahlung in die Faser zurückzuführen, die durch den deutlich kleineren Kerndurchmesser und damit kleinere Zahl erlaubter Einstrahlwinkel verursacht werden [18].

Der Polarisationsgrad alleine ist nicht ausreichend um den Einfluss der optischen Fasern auf den Polarisationszustand der Lichtwelle zu beschreiben. Abbildung 3.5 zeigt daher wie die Lage der Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung durch **F2** und **F3** verändert wird. Beide Fasern haben einen Einfluss auf die Lage der Polarisationsebene einfallender Strahlung. **F2** wirkt sich dabei am stärksten aus. Die Einmodenfaser **F2** scheint die Polarisationseben entlang der  $0^\circ$ -Achse zu spiegeln und führt eine nicht-lineare, periodische Abhängigkeit der Polarisationsebenenrotation  $\varepsilon$  von der Position der Wellen-

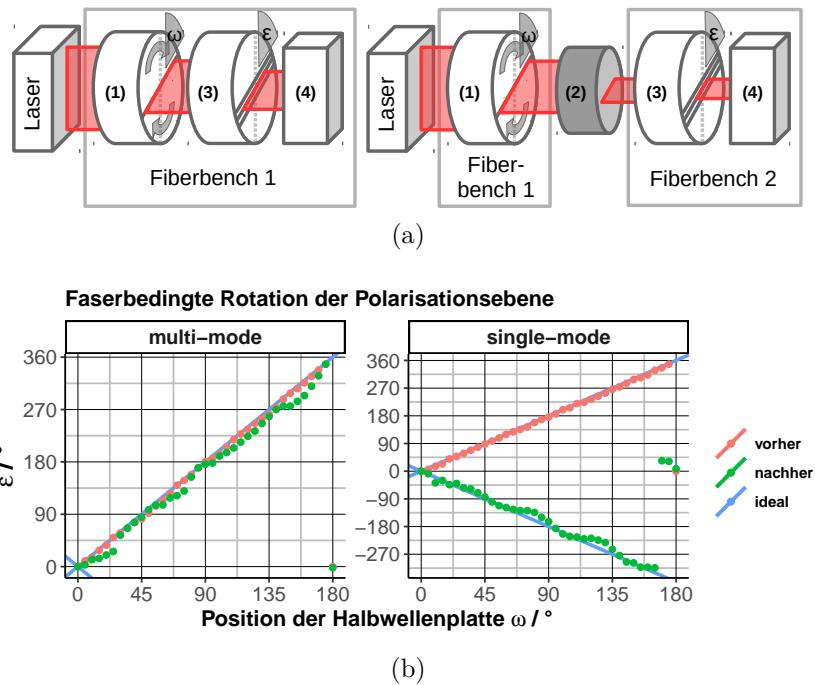


Abbildung 3.5.: Rotation der Polarisationsebene einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle durch single-mode Faser **F2** und multi-mode Faser **F3**. *Versuchsaufbau:* Die Halbwellenplatte (1) wird um beliebige Winkel  $\omega$  rotiert, um die Polarisationsebene des Lasers zu drehen. Anschließend wird mit Hilfe des Powermeters (4) der Linearpolarisator (3) um einen Winkel  $\varepsilon$  rotiert, sodass (3) parallel zur Polarisationsebene der Strahlung steht. Die Messung erfolgt sowohl vor als auch hinter der charakterisierten Faser (2). Die Ausrichtung der Fiberports wird vernachlässigt, indem der Winkel  $\varepsilon$  für  $\omega = 0^\circ$  von allen gemessenen Winkeln  $\varepsilon$  subtrahiert wird. Details siehe Anhang A.1 Seite vii. *Auftragung:* Aufgetragen ist die Rotation der Polarisationsebene von linear polarisiertem Licht um den Winkel  $\varepsilon$  in Abhängigkeit der Orientierung der Halbwellenplatte  $\omega$ . Es werden drei Fälle betrachtet: Die Welle interagiert mit der Faser und **W1** (nachher), die Welle wechselwirkt nur mit **W1** (vorher) und die Welle wechselwirkt mit einer idealen Wellenplatte (ideal).

platte  $\omega$  ein. Die Ursache der Spiegelung entlang der  $0^\circ$ -Achse ist unklar. Bei der Mehrmodenfaser ist ein ähnlicher nicht-linearer, periodischer Zusammenhang zu beobachten. Wie zu Abbildung 3.3 über den Polarisationsgrad erklärt wurde, kann im Experiment keine radialsymmetrischen Faser angenommen werden. Mechanischer Stress durch Krümmen oder Drehen der Faser stören die Isotropie des Faserkerns [19]. Ist der Stress über das Experiment konstant, wird der Polarisationszustand systematisch beeinflusst.

In den folgenden Abschnitten 3.3 und 3.4 sollen die am WiTec durchgeführten Experimente mit Simulationen verglichen werden. Dafür bedarf es einer mathematischen Beschreibung von **F1** im Müllerformalismus. Um die optischen Fasern als Müllermatrix  $\mathbf{M}$  darstellen zu können, werden mit den Stokesvektoren, die vor der Faser,  $\vec{S}^\varepsilon$  und den Stokesvektoren, die hinter der Faser,  $\vec{T}^\varepsilon$  ermittelt worden sind, Gleichungssysteme nach Gleichung 3.1 formuliert.

$$\begin{aligned} T_0^\varepsilon &= m_{00}S_0^\varepsilon + m_{01}S_1^\varepsilon + m_{02}S_2^\varepsilon \\ T_1^\varepsilon &= m_{10}S_0^\varepsilon + m_{11}S_1^\varepsilon + m_{12}S_2^\varepsilon \\ T_2^\varepsilon &= m_{20}S_0^\varepsilon + m_{21}S_1^\varepsilon + m_{22}S_2^\varepsilon \end{aligned} \quad (3.1)$$

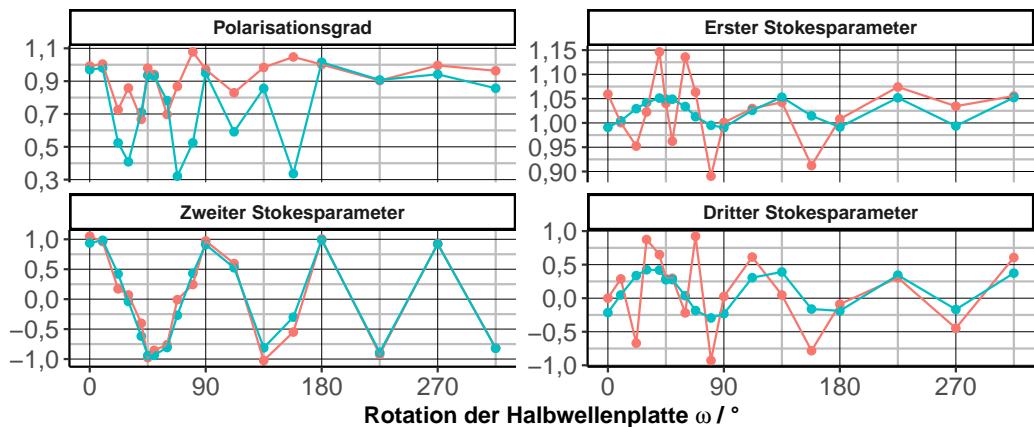
Um das Transmissionsverhalten der Faser beschreiben zu können, sind alle Stokesvektoren  $\vec{S}^\varepsilon$  und  $\vec{T}^\varepsilon$  auf den ersten Stokesparameter der initialen Polarisatiton  $S_0^\varepsilon$  normiert. Die vierte Stokeskomponente  $S_3^\varepsilon$  und  $T_3^\varepsilon$  werden vernachlässigt. Der Winkel  $\varepsilon$  beschreibt die Ausrichtung der Polarisationsebene der Lichtwelle bevor sie mit der Faser wechselwirkt. Für jeden dieser Polarisationswinkel  $\varepsilon$  lässt sich ein Gleichungssystem nach Gleichung 3.1 formulieren und damit die Elemente der Müllermatrix

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & 0 \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & 0 \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

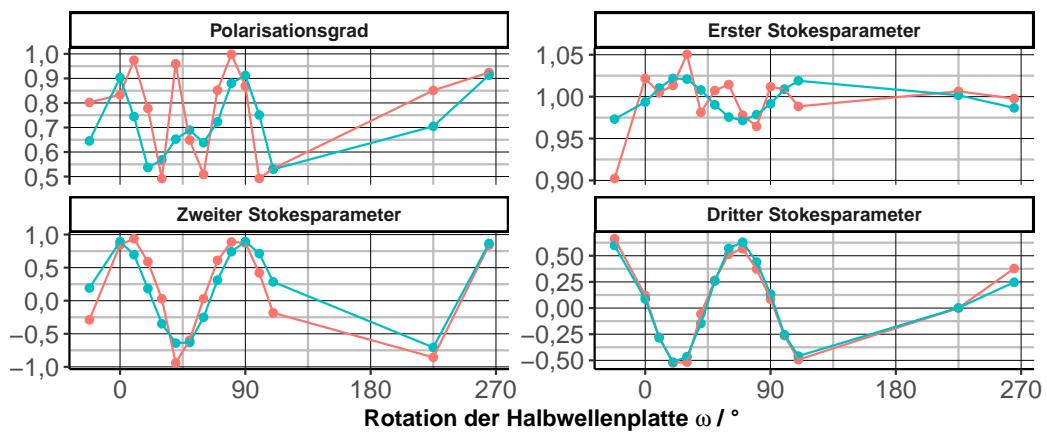
berechnen. Für die  $i$ -te der drei betrachteten Komponenten des Stokesvektors  $\vec{T}^\varepsilon$  ergibt sich daher ein  $\varepsilon \times 3$ -Gleichungssystem, welches mittels der Funktion `Solve` des R-Pakets `limSolve` die Müllermatrixelemente  $m_{i0}$ ,  $m_{i1}$  und  $m_{i2}$  liefert [23].

Um sicher zu stellen, dass der Müllerformalismus in der Lage ist die Fasern korrekt zu beschreiben, wird die oben beschriebene Müllermatrix  $\mathbf{M}$  auf den initialen Stokesvektor  $\vec{S}^\varepsilon$  angewendet und mit dem finalen Stokesvektor  $\vec{T}^\varepsilon$  verglichen. Abbildung 3.6 zeigt den gemessenen und prognostizierten Verlauf der Stokesparameter und Polarisationsgrades  $\Pi = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}/S_0$  in Abhängigkeit des anfänglichen Polarisationszustandes.

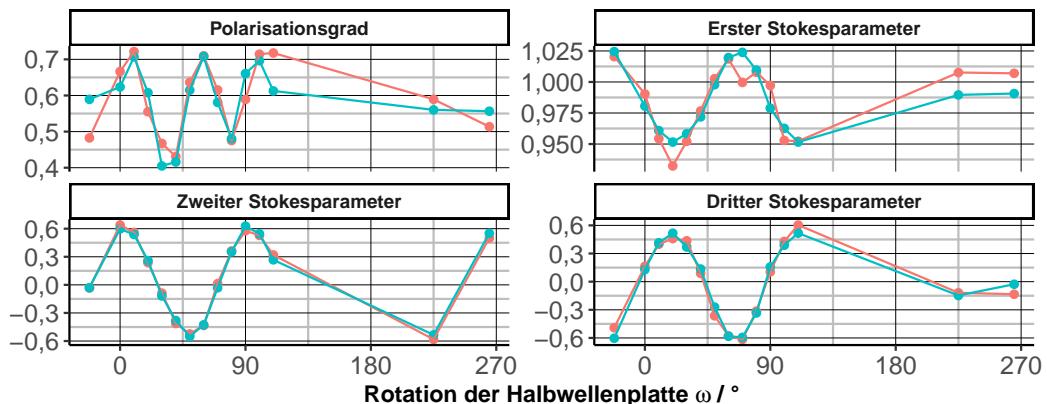
### Validierung der Müllermatrix von F1



### Validierung der Müllermatrix von F2

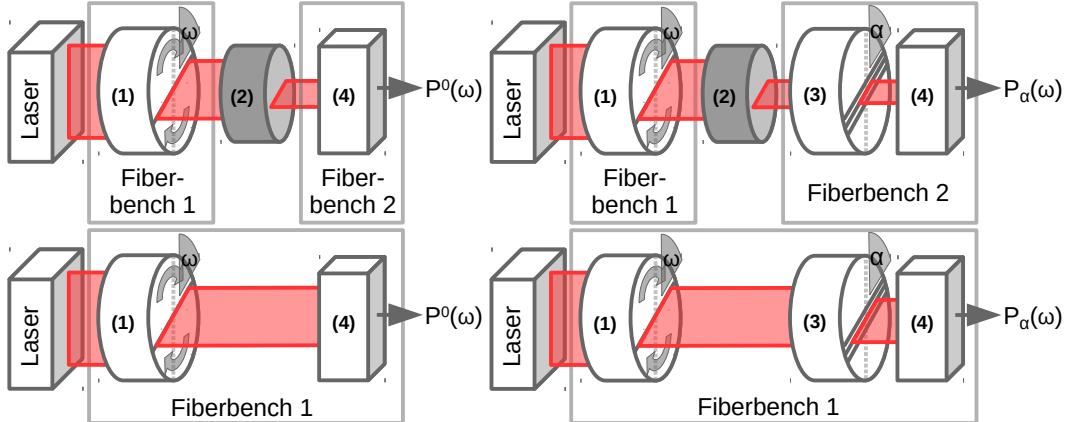


### Validierung der Müllermatrix von F3



—●— Messung   —●— Prognose

- (a) Anhand der experimentellen Stokesvektoren wird nach Gleichung 3.1 die Müllermatrizen der Fasern **F2** und **F3** berechnet. Die Vorhersage des experimentellen Stokesvektors hinter der Faser  $\vec{T}^e$  erfolgt durch Anwenden der Matrix auf die experimentellen Stokesvektoren vor der Faser  $\vec{S}^e$ . Der Polarisationsgrad wird nach  $\Pi = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}/S_0$  bestimmt.



(b) Versuchsaufbau: Der Stokesvektor der Strahlung wird mit und ohne die optische Faser (2) bestimmt. Die Polarisationsebene des Lasers wird mit der Halbwellenplatte (1) gedreht, indem (1) um beliebige Winkel  $\omega$  gedreht wird. Das Powermeter (4) misst die Leistung  $P$  für verschiedene Rotationen des Linearpolarisators (3) um den Winkel  $\alpha \in \{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ\}$ . Details siehe Anhang A.1 Seite vi. Die gemessenen Leistungen werden mit  $P^0$  normiert. Die Stokesparameter werden wie folgt berechnet:  $S_0 = P_{0^\circ} + P_{90^\circ}$ ,  $S_1 = P_{0^\circ} - P_{90^\circ}$  und  $S_2 = P_{45^\circ} + P_{135^\circ}$ .

Abbildung 3.6.: Validierung der mathematischen Beschreibung von **F1**, **F2** und **F3** als Müllermatrix.

Aus Abbildung 3.6 wird ersichtlich, dass der Müllerformalismus nicht in der Lage ist den Einfluss von **F1** auf die Polarisation der Lichtwelle korrekt wieder zu geben. Der zweite Stokesparameter, welcher die Polarisation entlang der  $0^\circ$ - und  $90^\circ$ -Achse beschreibt, ist als einziger Aspekt richtig prognostiziert. Für den ersten und dritten Stokesparameter scheinen nicht-lineare Effekte eine zusätzlichen Einfluss zunehmen, welcher durch die Müllermatrix als linearer Operator nicht darstellbar ist. Da der Polarisationsgrad von den Stokesparametern abhängt, ist dementsprechend auch der Polarisationsgrad falsch beschrieben.

Weil die polarisationserhaltende Faser **F1** im Experiment einen begrenzten Anwendungsbereich besitzt und im Müllerformalismus nicht beschreibbar ist, wird **F1** nicht für die Messung der polarisationsabhängigen Ramanspektren eingesetzt.

Die Einmodenfaser **F2** lässt sich besser als **F1** im Müllerformalismus beschreiben. Obwohl der zweite und dritte Stokesparameter gut dargestellt werden und der erste Stokesparameter nur geringfügig vom Experiment abweicht, verstärken sich die Fehler in einer Weise, dass nur der grobe Verlauf des Polarisationsgrades von der Müllermatrix wieder gegeben wird. Die Abweichungen vom Experiment sind zu groß, um sie für Simulationen zu verwenden. Der Vergleich von **F1** und **F2** zeigt eine mögliche Ursache der nicht-linearen Effekte auf. Eine polarisationserhaltende Faser ist ähnlich einer Einmodenfaser aufgebaut. Der Unterschied zur Einmodenfaser ist eine gezielte Belastung des Faserkerns, um die Isotropie aufzuheben und eine schnelle und eine langsame

optische Achse einzuführen [19]. Abbildung 3.6a zeigt für **F1** deutlich, dass der lineare Müllerformalismus wegen der anisotropen Faser nicht in der Lage ist den dritten Stokesparameter zu beschreiben. Die dritte Stokeskomponente ist hier der relevante Parameter, weil er die Polarisation zwischen den optischen Achsen beschreibt. Die Einmodenfaser wird zwischen den optischen Achsen durch den dritten Stokesparameter genauso gut beschrieben wie auf den optischen Achsen durch den zweiten Stokesparameter. Die erste Stokeskomponente, welches die Intensität der Faser beschreibt, wird von allen Stokesparametern am ungenausten beschrieben.

Weil der Polarisationsgrad auch nicht für die Einmodenfaser **F2** ausreichend beschrieben wird, kann ihre Müllermatrix nicht eingesetzt werden. Da es sich bei **F2** um eine Anregungsfaser handelt wird dieses Problem bei der Messung von Ramanspektren umgangen, indem Ramanspektren nur für bereits charakterisierte Polarisationszustände gemessen werden. Dabei wird angenommen, dass das Mikroskop des Ramanspektrometers einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Polarisationszustand des Lasers nimmt.

Die Mehrmodenfaser **F3** wird, wie Abbildung 3.6 zeigt, gut durch den Müllerformalismus dargestellt. Nicht-lineare Effekte sind vernachlässigbar und alle Stokesparameter sowie der Polarisationsgrad können durch die Müllermatrix

$$\mathbf{F} \approx \begin{pmatrix} 0,987 & 0,005 & -0,038 & 0 \\ 0,025 & 0,521 & 0,273 & 0 \\ -0,044 & -0,004 & 0,601 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

akkurat prognostiziert werden. Der Vergleich mit den anderen Fasern zeigt, dass Mehrmodenfasern deutlich weniger anfällig gegenüber Faserkrümmung sind. Wegen des bedeutend kleineren Kerndurchmessers von Einmoden- und polarisationserhaltenden Fasern leiten diese Fasern Lichtwellen zum größeren Teil als evaneszentes Feld [18]. Wird die Welle verstärkt im Fasermantel geleitet, ist sie auch anfälliger für die Auswirkungen von mechanischen Stress und Mikrodefekten [18]. Multi-mode Fasern wie **F3** lassen sich folglich im Gegensatz zu den anderen beiden Fasertypen als linearer Mülleroperator beschreiben, weil ihr größerer Faserkernquerschnitt sie unempfindlicher gegenüber mechanischem Stress, wie dem Krümmen der Faser, macht.

## 3.2. Ramanstreuung von partiell polarisierter Strahlung im Müllerformalismus

In dem folgenden Abschnitt 3.3 soll der Einfluss der Polarisation des Anregungslasers auf Schwingungsramanspektren betrachtet werden. Hierfür sollen experimentelle Ramanspektren mit Simulationen im Müllerformalismus verglichen werden. In einer vorherigen Arbeit wurde das entsprechende Simulationsprogramm **PolaRam** entwickelt und die Form des Schwingungsramantensors  $\alpha$  im Müllerformalismus hergeleitet [13]. Die Müllermatrix  $M_\alpha$  des Ramantensors  $\alpha$  beschreibt, wie der inelastische Streuprozess an einer Schwingungsmoden eines Moleküls die Polarisation der Strahlung beeinflusst. Für die Herleitung der Raman-Müllermatrix  $M_\alpha$  wurden die Annahmen getroffen, dass die anregende Strahlung linear polarisiert ist und einen Polarisationsgrad  $\Pi = 1$  besitzt, also vollständig polarisiert ist.

Die Charakterisierung der optischen Bauteile in Abschnitt 3.1 hat veranschaulicht, dass die Annahme, vollständig polarisiertes Licht wechselwirkt mit dem Probenmolekül, im Experiment nicht gegeben ist. Besonders die optischen Fasern weisen depolarisierende Eigenschaften auf. Um das Experiment trotzdem im Müllerformalismus simulieren zu können, wird der Stokesvektor  $\vec{S}$ , der die Polarisation des anregenden Lasers beschreibt, in eine Linearkombination aus einem vollständig polarisierten Stokesvektor  $\vec{P}$  und einem vollständig unpolarisierten Stokesvektor  $\vec{U}$  zerlegt. Es wird angenommen, dass die Strahlung linear polarisiert ist und damit  $S_3 = 0$  gilt. Für bessere Leserlichkeit wird der Stokesvektor  $\vec{S}$  auf den ersten Stokesparameter  $S_0$  normiert. Die Definition des Stokesvektors  $\vec{S}$  und seines Polarisationsgrades  $\Pi$  vereinfachen sich damit wie folgt:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 1 \\ S_1 \\ S_2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Pi = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}. \quad (3.3)$$

Ein beliebig polarisierter Stokesvektor wird in eine Summe aus einem total polarisierten und einem vollständig unpolarisierten Stokesvektor zerlegt.

$$\vec{S} = \vec{P} + \vec{U} = \begin{pmatrix} \Pi \\ S_1 \\ S_2 \\ 0 \end{pmatrix} + (1 - \Pi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Durch diese Zerlegung lässt sich die Raman-Müllermatrix  $M_\alpha$  auf den Sum-

manden  $\vec{P}$  anwenden. Der zweite Summand  $\vec{U}$  repräsentiert den unpolarisierten Anteil der Strahlung; die Herleitung der Raman-Müllermatrix versagt. Um dieses Problem zu umgehen, wird unpolarisierte Strahlung als Überlagerung von allen möglichen, vollständig linear polarisierten Zuständen betrachtet. Jeder dieser Zustände wird durch einen Stokesvektor  $\vec{Q}(\sigma)$  beschrieben und einzeln auf die Raman-Müllermatrix  $\mathbf{M}_\alpha$  angewendet. Am Ende wird über alle gestreuten Vektoren gemittelt, um den gestreuten Vektor des unpolarisierten Lichts zu berechnen. Der Vektor  $\vec{Q}(\sigma)$  liefert jeden möglichen total linear polarisierten Stokesvektor (Abb. 3.7). Der Winkel  $\sigma$  ist die Winkelkomponente der polaren Darstellung von Stokesvektoren (Abb. 3.7).

$$\vec{Q}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(\sigma) \\ \sin(\sigma) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Mit  $\int_a^b f(x)dx/b-a$  als Mittelwert einer Funktion im Intervall  $[a; b]$  wird die Anwendung der Matrix  $\mathbf{M}_\alpha$  auf den Vektor  $\vec{U}$  als Integral über alle möglichen Winkel  $\sigma$  formuliert.

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_\alpha \vec{U} &= \frac{1 - \Pi}{2\pi - 0} \int_0^{2\pi} \mathbf{M}_\alpha \vec{Q}(\sigma) d\sigma \\ \mathbf{M}_\alpha \vec{U} &= \frac{1 - \Pi}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{M}_\alpha \vec{Q}(\sigma) d\sigma \end{aligned} \quad (3.6)$$

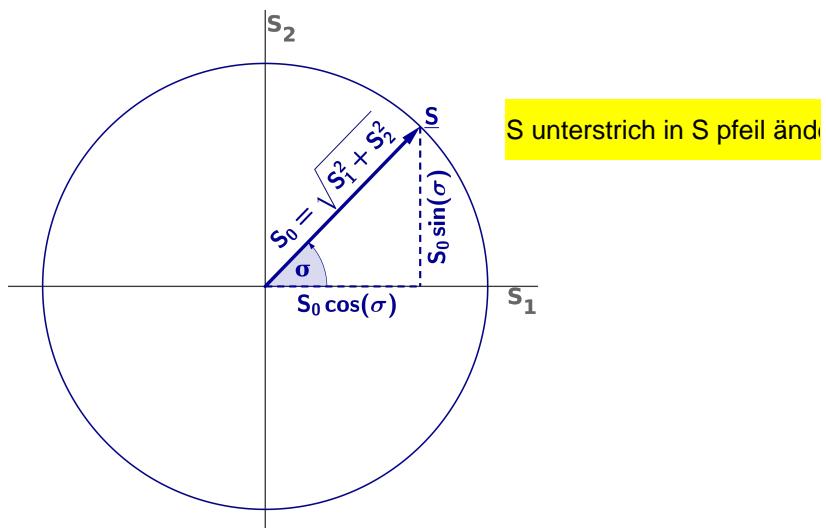


Abbildung 3.7.: Polare Darstellung von vollständig linear polarisierten Stokesvektoren.

Allgemein besitzt die Raman-Müllermatrix die Form

$$\mathbf{M}_\alpha = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} . \quad (3.7)$$

$\mathbf{M}_\alpha$  (Gl. 3.7) und  $\vec{Q}(\sigma)$  (Gl. 3.5) werden in Gleichung 3.6 eingesetzt.

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{U} = \frac{1 - \Pi}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{M}_\alpha \vec{Q}(\sigma) d\sigma$$

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{U} = \frac{1 - \Pi}{2\pi} \int_0^{2\pi} \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(\sigma) \\ \sin(\sigma) \\ 0 \end{pmatrix} d\sigma \quad (3.8)$$

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{U} = \frac{1 - \Pi}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \begin{pmatrix} m_{11} \cdot 1 + m_{12} \cdot \cos(\sigma) + m_{13} \cdot \sin(\sigma) + m_{14} \cdot 0 \\ m_{21} \cdot 1 + m_{22} \cdot \cos(\sigma) + m_{23} \cdot \sin(\sigma) + m_{24} \cdot 0 \\ m_{31} \cdot 1 + m_{32} \cdot \cos(\sigma) + m_{33} \cdot \sin(\sigma) + m_{34} \cdot 0 \\ m_{41} \cdot 1 + m_{42} \cdot \cos(\sigma) + m_{43} \cdot \sin(\sigma) + m_{44} \cdot 0 \end{pmatrix} d\sigma$$

Das Integral wird für jede Komponente gelöst.

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{U} = \frac{1 - \Pi}{2\pi} \begin{pmatrix} \int_0^{2\pi} m_{11} \cdot 1 + m_{12} \cdot \cos(\sigma) + m_{13} \cdot \sin(\sigma) + m_{14} \cdot 0 d\sigma \\ \int_0^{2\pi} m_{21} \cdot 1 + m_{22} \cdot \cos(\sigma) + m_{23} \cdot \sin(\sigma) + m_{24} \cdot 0 d\sigma \\ \int_0^{2\pi} m_{31} \cdot 1 + m_{32} \cdot \cos(\sigma) + m_{33} \cdot \sin(\sigma) + m_{34} \cdot 0 d\sigma \\ \int_0^{2\pi} m_{41} \cdot 1 + m_{42} \cdot \cos(\sigma) + m_{43} \cdot \sin(\sigma) + m_{44} \cdot 0 d\sigma \end{pmatrix}$$

Da die Müllermatrix  $\mathbf{M}_\alpha$  unabhängig von  $\sigma$  ist, lassen sich ihre Elemente vor die Integrale ziehen. Summanden werden zuerst integriert und danach addiert.

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{U} =$$

$$\frac{1 - \Pi}{2\pi} \cdot \begin{pmatrix} m_{11} \int_0^{2\pi} 1 d\sigma + m_{12} \int_0^{2\pi} \cos(\sigma) d\sigma + m_{13} \int_0^{2\pi} \sin(\sigma) d\sigma + m_{14} \int_0^{2\pi} 0 d\sigma \\ m_{21} \int_0^{2\pi} 1 d\sigma + m_{22} \int_0^{2\pi} \cos(\sigma) d\sigma + m_{23} \int_0^{2\pi} \sin(\sigma) d\sigma + m_{24} \int_0^{2\pi} 0 d\sigma \\ m_{31} \int_0^{2\pi} 1 d\sigma + m_{32} \int_0^{2\pi} \cos(\sigma) d\sigma + m_{33} \int_0^{2\pi} \sin(\sigma) d\sigma + m_{34} \int_0^{2\pi} 0 d\sigma \\ m_{41} \int_0^{2\pi} 1 d\sigma + m_{42} \int_0^{2\pi} \cos(\sigma) d\sigma + m_{43} \int_0^{2\pi} \sin(\sigma) d\sigma + m_{44} \int_0^{2\pi} 0 d\sigma \end{pmatrix}$$

Mit  $\int_0^{2\pi} 1 \, dx = 2\pi$  und  $\int_0^{2\pi} \cos(x) \, dx = \int_0^{2\pi} \sin(x) \, dx = \int_0^{2\pi} 0 \, dx = 0$  [9].

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_\alpha \vec{U} &= \frac{1 - \Pi}{2\pi} \begin{pmatrix} 2\pi \cdot m_{11} + 0 \cdot m_{12} + 0 \cdot m_{13} + 0 \cdot m_{14} \\ 2\pi \cdot m_{21} + 0 \cdot m_{22} + 0 \cdot m_{23} + 0 \cdot m_{24} \\ 2\pi \cdot m_{31} + 0 \cdot m_{32} + 0 \cdot m_{33} + 0 \cdot m_{34} \\ 2\pi \cdot m_{41} + 0 \cdot m_{42} + 0 \cdot m_{43} + 0 \cdot m_{44} \end{pmatrix} \\ \mathbf{M}_\alpha \vec{U} &= \frac{1 - \Pi}{2\pi} \begin{pmatrix} 2\pi \cdot m_{11} \\ 2\pi \cdot m_{21} \\ 2\pi \cdot m_{31} \\ 2\pi \cdot m_{41} \end{pmatrix} \\ \mathbf{M}_\alpha \vec{U} &= (1 - \Pi) \begin{pmatrix} m_{11} \\ m_{21} \\ m_{31} \\ m_{41} \end{pmatrix} = (1 - \Pi) \cdot \mathbf{M}_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Der Mittelwert über alle linear polarisierten Vektoren ist demnach

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{U} = \frac{1 - \Pi}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{M}_\alpha \vec{Q}(\sigma) \, d\sigma = (1 - \Pi) \cdot \mathbf{M}_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Das Anwenden der Raman-Müller-Matrix  $\mathbf{M}_\alpha$  auf den unpolarisierten Teil des Stokesvektors liefert für eine beliebige Raman-Müllermatrix das selbe Ergebnis wie das Integral über alle  $\mathbf{M}_\alpha \vec{Q}(\sigma)$ .

Folglich muss das auch für das Anwenden der Raman-Müllermatrix auf den Stokesvektor  $\vec{S}$  der Fall sein. das Anwenden von  $\mathbf{M}_\alpha$  auf Gleichung 3.4 vereinfacht sich damit wie folgt:

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_\alpha \vec{S} &= \mathbf{M}_\alpha (\vec{P} + \vec{U}) \\ \mathbf{M}_\alpha \vec{S} &= \mathbf{M}_\alpha \vec{P} + \mathbf{M}_\alpha \vec{U}.\end{aligned}$$

Mit Gleichung 3.9.

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{S} = \mathbf{M}_\alpha \vec{P} + (1 - \Pi) \cdot \mathbf{M}_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{S} = \mathbf{M}_\alpha \left[ \vec{P} + (1 - \Pi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right]$$

Mit Gleichung 3.4.

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{S} = \mathbf{M}_\alpha \left[ \begin{pmatrix} \Pi \\ S_1 \\ S_2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 - \Pi \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right]$$

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{S} = \mathbf{M}_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ S_1 \\ S_2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Mit den Annahmen aus Gleichung 3.3 resultiert

$$\mathbf{M}_\alpha \vec{S} = \mathbf{M}_\alpha \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} . \quad (3.10)$$

Folglich können die Raman-Müllermatrizen, welche durch in einer früheren Arbeit hergeleitete Transformation entstanden sind, auch auf partiell polarisierte Stokesvektoren anwendet werden. In Abschnitt 3.3 kann demnach PolaRam eingesetzt werden, um die Experimente zu simulieren [14].

## Illustration der Methode

Folgend soll anhand von zwei theoretischen Experimenten gezeigt werden, dass die in einer vorherigen Arbeit entwickelten Methode geeignet ist den Polarisationszustand während des Ramanstreuoprozesses zu beschreiben [13]. PolaRam beschreibt den eigentlichen Streuprozess als einfache Matrixmultiplikation im Müllerformalismus; die Herleitung der entsprechenden Raman-Müllermatrizen, welche die Ramanaktivität eines Fluids beschreibt, ist nicht trivial und wurde in einer früherer Arbeit im Detail hergeleitet [13]. In Kürze generiert PolaRam die makroskopischen Raman-Müllermatrizen für Fluide als Mittel über alle möglichen Rotationen im Raum. Die Berechnung erfolgt numerisch als Monte-Carlo-Simulation. Dass bedeutet, dass die makroskopische

Raman-Müllermatrix  $\mathbf{M}_A$  aus dem arithmetischen Mittel von vielen rotierten Ramantensoren  $\boldsymbol{\alpha}$  generiert wird. Die Summe

$$\mathbf{M}_A = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \mathbf{M}_{\alpha,l} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N f(\mathbf{R}_l^T \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{R}_l) \quad (3.11)$$

gibt die numerische Beschreibung der makroskopischen Müllermatrix an, wenn die Matrix  $\mathbf{R}_l$  eine beliebige Rotation und  $f$  die Transformation eines beliebigen Ramantensors  $\boldsymbol{\alpha}$  in seine molekulare Müllermatrix  $\mathbf{M}_\alpha$  beschreibt [13].

Für die Simulation der theoretischen Experimente wird der Ramantensor

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} -0,2 & 0,4 & -0,9 \\ 0,4 & -0,4 & 0,6 \\ -0,9 & 0,6 & -0,7 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

parametrisiert. Seine Elemente sind willkürlich gewählt. Mit Hilfe von PolaRam wird  $\boldsymbol{\alpha}$  in die makroskopische Raman-Müllermatrix

$$\mathbf{M}_A \approx \begin{pmatrix} 0,8394 & -0,0003 & -0,0005 & 0 \\ -0,0003 & 0,2812 & -0,0001 & 0 \\ -0,0005 & -0,0001 & 0,2812 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

bestimmt [14].

Mit dieser Raman-Müllermatrix werden zwei Experimente simuliert: Wie ändert sich das Messsignal eines isotropen und anisotropen Photodetektorsystems bei Variation des Polarisationsgrades oder der Orientierung der Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung? Die Berechnung der Raman-Müllermatrix erfolgt durch 1.000.000 Matrixrotationen und die Antwort eines Detektors  $D$  auf einen Stokesvektor  $\vec{S}$  wird als gewichtete Summe der Intensitäten entlang der optischen Achsen des Detektors  $I_x = S_0 + S_1/2$  und  $I_y = S_0 - S_1/2$  ermittelt.

$$D = \frac{I_x + A \cdot I_y}{1 + A} \quad (3.14)$$

Die Konstante  $A$  beschreibt die Anisotropie des Detektors. Für  $A = 1$  verhält sich der Detektor isotrop gegenüber der Lichtpolarisation; für  $A > 1$  reagiert die y-Achse sensitiver auf Strahlung und für  $A < 1$  wird die x-Achse begünstigt.

Mit den Vektoren  $\vec{Q}(\sigma)$  und  $\vec{P}(\Pi)$  werden je 30 Stokesvektoren mit gleichverteilten Stokeswinkeln  $\sigma \in [0; 2\pi]$  und Polarisationsgraden  $\Pi \in [0; 1]$  generiert.

$$\vec{Q}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(\sigma) \\ \sin(\sigma) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{P}(\Pi) = \begin{pmatrix} 1 \\ \Pi \cdot \cos(35^\circ) \\ \Pi \cdot \sin(35^\circ) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Werden diese 30 Stokesvektoren auf die Raman-Müllermatrix  $\mathbf{M}_A$  angewendet und kann mit den resultierenden Vektoren die erwartete Detektorantwort  $D$  ermittelt werden.

Das Ergebnis ist Abbildung 3.8. Für das isotrope Detektormodell wird keine Abhängigkeit der Detektorempfindlichkeit von der Polarisation der Lichtwelle erwartet. Nach Abbildung 3.8 ist PolaRam in der Lage dieses Verhalten korrekt abzubilden. Wenn die optische Achse mit einer Orientierung von  $90^\circ$  empfindlicher auf einfallende Strahlung reagiert, sagt PolaRam einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Lage der Polarisationsebene und der Detektorantwort voraus. Ist die Polarisationsebene bei einer Rotation um  $0^\circ$  und  $180^\circ$  entlang der weniger empfindlichen Achse orientiert, sinkt das Reaktionsvermögen des anisotropen Detektormodells unter das Niveau des isotropen Detektors. Für eine Rotation um  $90^\circ$  und damit einer Orientierung der Polarisationsebene ent-

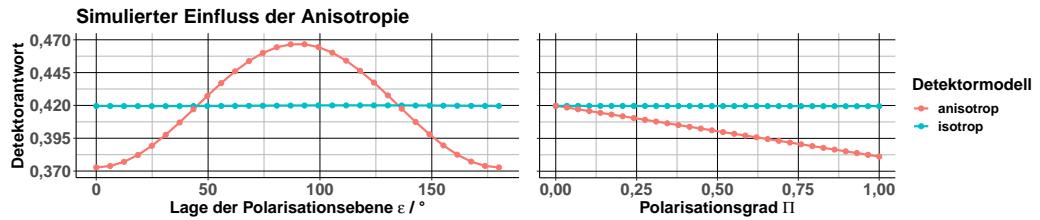


Abbildung 3.8.: Die Gültigkeit von PolaRam soll für beliebig linear polarisierte Stokesvektoren gezeigt werden, indem zwei theoretische Experimente simuliert werden. Die Detektorantwort wird ermittelt, indem Stokesvektoren nach Gleichung 3.15 mit unterschiedlichen Polarisationsgrad  $\Pi$  oder unterschiedlicher polarer Stokeskomponente  $\sigma$  auf eine parametrisierte Raman-Müllermatrix  $\mathbf{M}_A$  angewendet wird. Anhand der resultierenden Stokesvektoren  $\vec{S}$  wird die Intensität entlang der x-Achse  $I_x = S_0 + S_1 / 2$  und y-Achse  $I_y = S_0 - S_1 / 2$  berechnet und die Detektorantwort als gewichtete Summe  $I_x + A \cdot I_y / 1+A$  ermittelt. Der Faktor  $A$  beschreibt die Anisotropie des Detektors. Je größer  $A$  ist, desto sensitiver ist das Detektormodell entlang der y-Achse im Vergleich zur anderen optischen Achse. Das isotrope Detektormodell besitzt eine Anisotropie von  $A = 1$  und das anisotrope Detektormodell besitzt eine Anisotropie von  $A = 2$ . Die Rotation der Polarisationsebene  $\varepsilon$  leitet sich für linear polarisierte Strahlung vom polaren Stokesparameter  $\sigma = 2\varepsilon$  her [13].

lang der empfindlicheren optischen Achse nimmt die Detektorantwort einen größeren Wert an, als für einen isotropen Detektor erwartet wird. **PolaRam** scheint auch einen anisotropen Detektor für verschiedene initiale Polarisationsebenen beschreiben zu können.

Abbildung 3.8 illustriert außerdem die Gültigkeit der Verallgemeinerung der Raman-Müllermatrixtransformation, welche in diesem Abschnitt vorgestellt wurde. Ändert sich der Polarisationsgrad der initialen Strahlung, schlägt sich dies auch in der Detektorantwort des anisotropen Detektormodells wieder. Weil eine initiale Rotation der Polarisationsebene von  $\varepsilon = 17,5^\circ$  gewählt wurde, ist die Polarisationsebene der Lichtwelle beinahe parallel zur weniger empfindlichen Achse des Modells. Dementsprechend wird erwartet, dass bei Erhöhung des Polarisationsgrades der Anteil der Strahlung, welcher entlang der empfindlicheren optischen Achse gemessen werden kann, sinkt. Dieser Verlauf wird auch von **PolaRam** berechnet.

Allerdings zeigen Berechnungen mit **PolaRam** des isotropen Detektormodells einen systematischen Fehler: Sowohl für variierende Polarisationsgrade als auch für Rotation der Polarisationsebene zeigt sich eine sehr kleine Abhängigkeit der Detektorantwort von der Polarisierung der Strahlung. Abbildung 3.9 zeigt den Trend deutlicher. Darüber hinaus stellt Abbildung 3.9 den Einfluss der Monte-Carlo-Simulation, die für die Raman-Müllertransformation eingesetzt wird, auf die oben diskutierten Simulationen dar. Um die Ursache des systematischen Fehlers zu finden werden die zwei Experimente mit dem selben Ramantensor  $\alpha$  und den selben initialen Stokesvektoren  $\vec{Q}(\sigma)$  und  $\vec{P}(\sigma)$ , aber mit einer neuen Raman-Müllermatrix  $M_A$  wiederholt. Vor jeder der zehn Wiederholungen wird aus dem Ramantensor  $\alpha$  wie oben beschrieben eine neue Raman-Müllermatrix hergeleitet. Wie zuvor geschieht dies mit einer Monte-Carlo-Simulation und 1.000.000 Matrixrotationen. Abbildung 3.9 vergleicht die Berechnungen auf Grundlage der zehn neuen Raman-Müllermatrizen. Der systematische Fehler zeigt sich in jeder Simulation, Ausmaß und Form unterscheidet sich zwischen den Müllermatrizen aber stark. Die Ursache dieses Fehlers ist nicht die mathematische Beschreibung des Ramanstreuoprozesses, sondern die numerische Natur der Monte-Carlo-Simulation. Egal wie oft der Ramantensor in der Monte-Carlo-Simulation rotiert wird, stellt die gewählte Menge der Rotationen nur eine Untermenge aller möglichen Rotationen im dreidimensionalen Raum dar. Folglich ist das Resultat der Monte-Carlo-Simulation eine unvollständige Beschreibung eines Raman-aktiven Fluids. Weil die Untermenge für jede Simulation neu und zufällig gewählt wird, unterscheidet sich der systematische Fehler von Müllermatrix zu Müllermatrix. Der Mittelwert über 1.000.000 Rotationen liefert allerdings einen vernachlässigbar kleinen Fehler.

Abbildungen 3.8 und 3.9 zeigen damit das Potential von PolaRam den Ramanstreuprozess von beliebig linear polarisierter oder unpolarisierter Strahlung zu simulieren. Abschnitte 3.3 und 3.4 werden auf diese Methode zurückgreifen, um die Anisotropie eines realen Detektorsystems zu beschreiben.

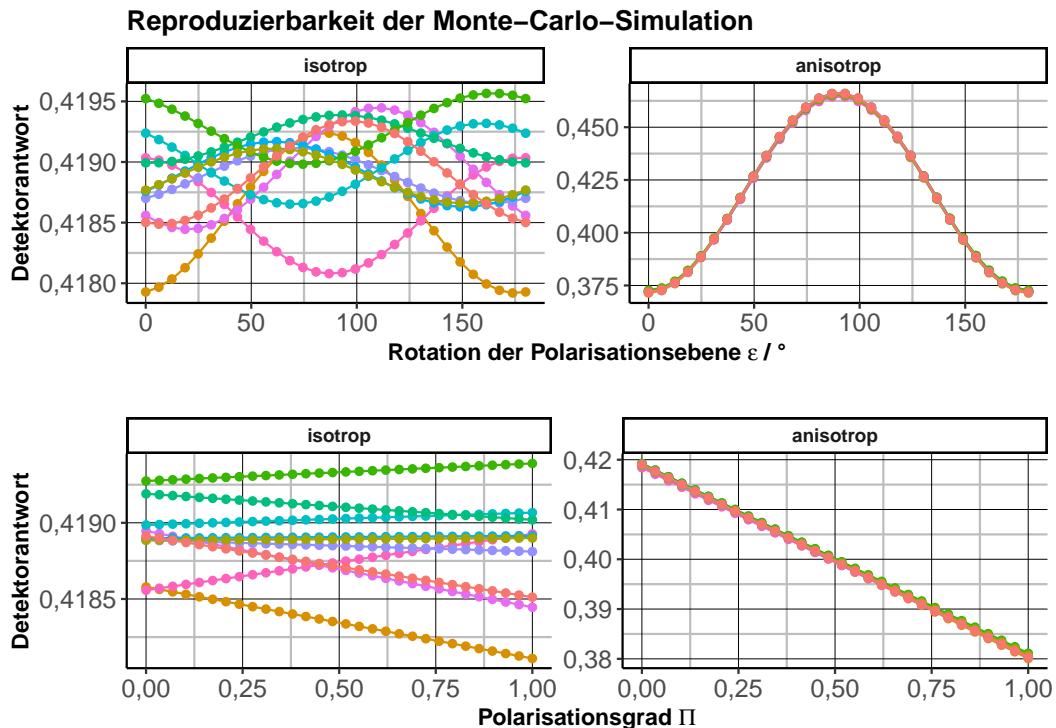


Abbildung 3.9.: Die Reproduzierbarkeit der Generierung einer Müllermatrix für ein Raman-aktives Fluid erfolgt anhand der selben theoretischen Experimente die Abbildung 3.8 generiert haben. Die Experimente werden zehn mal wiederholt. Für jede Wiederholung wird durch die Monte-Carlo-Simulation aus dem parametrisierten Ramantensor  $\alpha$  eine neue Müllermatrix  $M_A$  generiert. Jede Müllermatrix wird in Ihrer eigenen Farbe dargestellt. Die Detektorantwort wird ermittelt, indem Stokesvektoren mit unterschiedlichen Polarisationsgrad  $\Pi$  oder unterschiedlicher polarer Stokeskomponente  $\sigma$  auf  $M_A$  angewendet wird. Anhand der resultierenden Stokesvektoren  $\vec{S}$  wird die Intensität entlang der x-Achse  $I_x = S_0 + S_1/2$  und y-Achse  $I_y = S_0 - S_1/2$  berechnet und die Detektorantwort als gewichtete Summe  $I_x + A \cdot I_y / 1 + A$  ermittelt. Der Faktor  $A$  beschreibt die Anisotropie des Detektors. Je größer  $A$  ist, desto sensibler ist das Detektormodell entlang der y-Achse im Vergleich zur anderen optischen Achse. Das isotrope Detektormodell besitzt eine Anisotropie von  $A = 1$  und das anisotrope Detektormodell besitzt eine Anisotropie von  $A = 2$ . Die Rotation der Polarisationsebene  $\varepsilon$  leitet sich für linear polarisierte Strahlung vom polaren Stokesparameter  $\sigma = 2\varepsilon$  her [13].

### 3.3. Anisotropie des Ramanspektrometers

Folgend wird betrachtet wie sich die Polarisation von Licht auf das Messsignal eines realen Ramanspektrometers auswirkt. Dafür werden Spektren von einer Weißlichtlampe und Tetrachlormethan gemessen. Die Weißlichtlampe und der Anregungslaser werden dabei linear polarisiert und die Spektren für verschiedene Orientierungen der Polarisationsebene aufgenommen.

Abbildung 3.10 zeigt das Ergebnis der Weißlichtmessungen. Es wurden zwei Spektrensätze gemessen: Für den ersten Spektrensatz wurde die Kalibrationslampe mit dem Mikroskop in die Mehrmodenfaser **F3** eingekoppelt. Weil die Faser und das Mikroskop die Intensität der Lampe stark verringern, wurde ein weiterer Spektrensatz aufgenommen. Dabei wurde die Lampe direkt in das Spektrometer eingestrahlt. Abbildung 3.10b zeigt die Weißlichtspektren und macht deutlich, dass die Intensität der Spektren sich kontinuierlich mit der Rotation der Polarisationsebene ändert. Dabei liegen das minimale und das maximale Spektrum einen Rotationswinkel von  $90^\circ$  auseinander. Folglich besitzt das Detektionssystem zwei optische Achsen, die unterschiedlich sensitiv für die eingestrahlte Lichtwelle sind. Weil optische Gitter bekanntlich anisotrop sind, sind sie vermutlich die Hauptursache für diesen Effekt [6]. Wie in Abschnitt 2.4 vermutet, kann die Polarisation der gemessenen Strahlung einen Einfluss auf die Form der Spektren haben. Das Mikroskop und **F3** nehmen auch einen großen Einfluss auf die Spektren. Das Signal-Rausch-Verhältnis nimmt ab. Die Spektren besitzen ein rauschartiges Muster. Weil es bei häufigerer Akkumulation bestehen bleibt, handelt es sich wahrscheinlich um durch die optische Faser induzierte Artefakte. Dieselben Artefakte treten in Raman-spektren von schwachen Streuern auf. Die Spektren von **Phe** und Trilaurin in Abschnitt 3.4 sind Beispiele dafür. Weil der Einsatz von **F2** und **F3** die Leistung des Anregungslasers stark vermindert, kann das ein Problem bei der Messung der Ramanspektren darstellen.

Abbildung 3.10c stellt die Abweichung der Spektren von dem Mittelwert aller Weißlichtspektren für jedes Pixel dar. Dadurch wird berücksichtigt, dass die Intensität der Weißlichtlampe von der Wellenzahl des Lichts abhängt. Für beide Aufbauten weichen die Spektren mit steigender Wellenzahl stärker vom Mittel ab. Die Anisotropie des Gitters nimmt folglich mit kleineren Wellenlängen zu. Bei Wellenzahlen kleiner als  $500\text{ cm}^{-1}$  schwankt das Messignal um weniger als 10 %. Die Schwankungen steigen bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  auf ungefähr 37 % an. Der Vergleich beider Aufbauten zeigt, dass das Mikroskop und **F3** die Polarisationsempfindlichkeit des Ergebnisses reduzieren. Die Intensität der Weißlichtspektren ändert sich nur noch um ca. 8 % ( $<500\text{ cm}^{-1}$ ) bis 20 % ( $4000\text{ cm}^{-1}$ ). Die bei  $200\text{ cm}^{-1}$  beobachtete starke Anisotropie (vgl. Abb. 3.10c) ist auf den

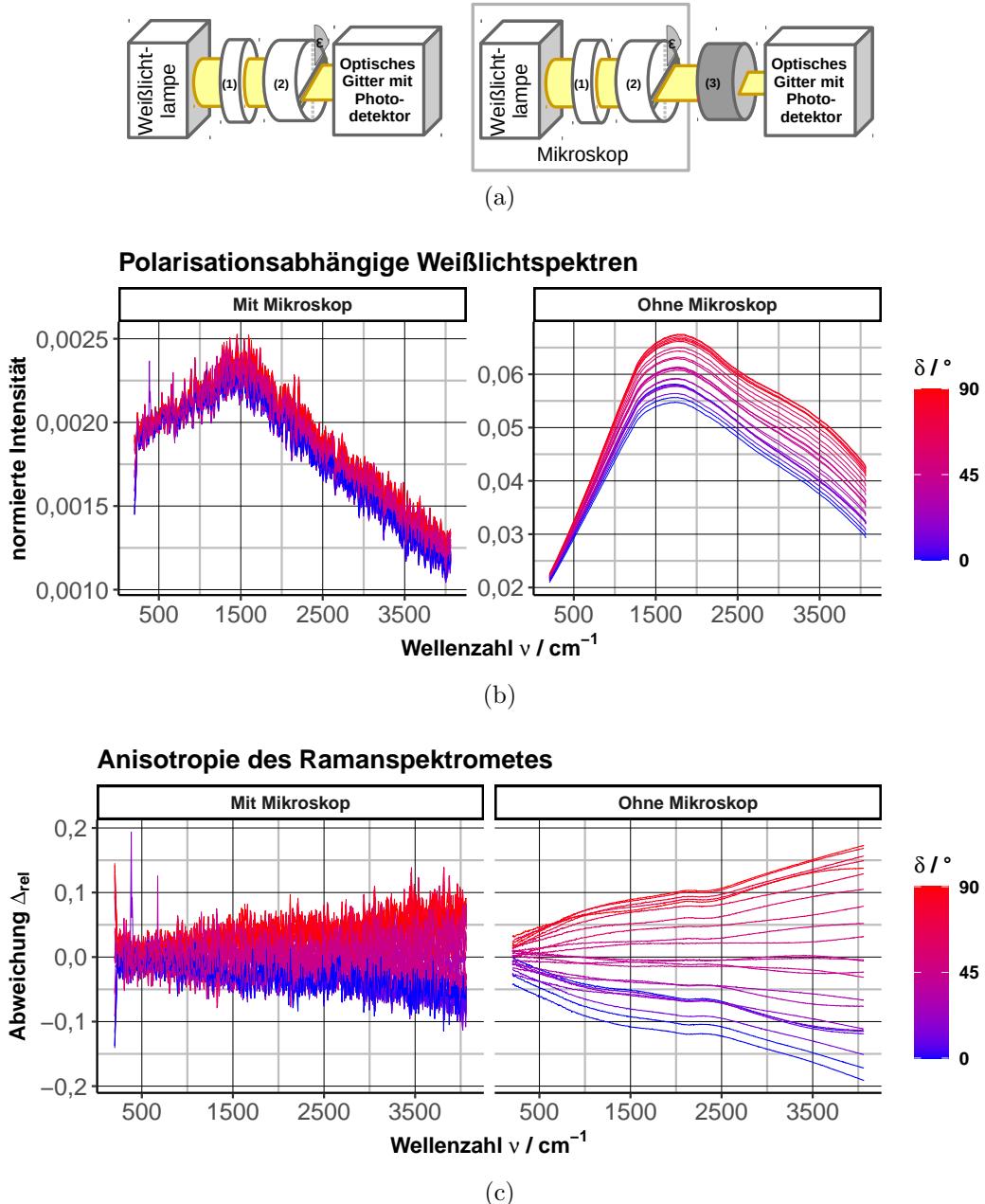


Abbildung 3.10.: (a) Versuchsaufbau. Das Weißlicht wird durch den Depolarisator (1) und den Linearpolarisator (2) entlang eines beliebigen Rotationswinkels  $\varepsilon$  linear polarisiert. Die Einkopplung des Lichts erfolgt entweder durch das Ramanmikroskop und die Mehrmodenfaser F3 (3) leitet die Lichtwelle zum Detektorsystem oder direkt am Detektor. Details siehe Anhang A.1 Seite viii. (b) Vergleich der Spektren von unterschiedlich linear polarisiertem Weißlicht. Die Weißlichtspektren wurden durch das vom Hersteller mitgelieferte Weißlichtspektrum dividiert. (c) Die relative Abweichung der Weißlichtspektren von ihrem Mittelwertsspektrum  $\Delta_{\text{rel}}$ . Der Winkel  $\delta$  beschreibt wie stark sich die Lage der Polarisationsebene  $\varepsilon$  von den optischen Achsen des Detektors unterscheidet. Für  $\delta = 0^\circ$  ist das Weißlicht entlang der weniger sensitiven Achse ausgerichtet.

Rayleighfilter zurückzuführen und spielt für die Messungen keine Rolle, da erst bei höheren Wellenzahlen gemessen wird.

Die komplexe Abhängigkeit der Anisotropie von der Wellenzahl gestaltet eine Methode zur Korrektur von Ramanspektren sehr aufwendig. Für jedes Ramanspektrometer müsste die Lage der optischen Achsen des Gitters und die Lage der Polarisationsebene des Lasers bekannt sein. Darüber hinaus müsste für jede Probe bekannt sein wie ihre Schwingungsmoden die Polarisation des Anregungslasers verändern.

Die geringere Polarisationsempfindlichkeit des Aufbaus mit Mikroskop und Faser ist auf die depolarisierenden Eigenschaften der Mehrmodenfaser **F3** zurückzuführen. Weil bei der Messung der Ramanspektren zusätzlich **F2** verwendet wird, ist zusätzlich der Polarisationsgrad der einfallenden Strahlung geringer, sodass die Polarisationsabhängigkeit des gesamten Systems noch geringer ausfallen sollte.

Abbildung 3.11 zeigt das Ramanspektrum von  $\text{CCl}_4$  und die Abhängigkeit der Bandenhöhe von der Polarisation des Anregungslasers. Die Höhe aller Tetrachlormethanbanden wird durch die Rotation der Polarisationsebene des linear polarisierten Anregungslasers beeinflusst. Abbildung 3.11c zeigt, dass die Polarisation unterschiedliche Auswirkungen auf jeden Peak haben kann: Die maximale Bandenhöhe bei  $222 \text{ cm}^{-1}$  und  $316 \text{ cm}^{-1}$  fällt nicht mit dem Maximum bei  $463 \text{ cm}^{-1}$  zusammen. Die Banden bei  $765 \text{ cm}^{-1}$  und  $794 \text{ cm}^{-1}$  verändert sich nicht.

Um die Anisotropie des Detektors zu berechnen, werden die Ramanspektren von  $\text{CCl}_4$  simuliert. Die Simulation der Ramanspektren ähnelt den Berechnungen in Abschnitt 3.2, Seite 30. Die Ramantensoren von  $\text{CCl}_4$  werden mit PolaRam in Müllermatrizen  $\mathbf{M}_{\text{CCl}_4}$  übersetzt [14]. Die Polarisation des Anregungslasers nach der Einmodenfaser **F2** wird durch die Stokesvektoren  $\vec{T}^\varepsilon$  beschrieben (siehe Abb. 3.6). Mit der Müllermatrix der Mehrmodenfaser **F** (Gl. 3.2) simuliert  $\mathbf{F} \cdot \mathbf{M}_{\text{CCl}_4} \cdot \vec{T}^\varepsilon$  die Polarisation der Strahlung, welche auf das Detektorsystem trifft. Nach Gleichung 3.14 wird aus diesen Stokesvektoren die Strahlungsintensität entlang der optischen Achsen des Detektors ( $I_x$ ,  $I_y$ ) berechnet und das simulierte Ramanignal

$$D = \frac{I_x + A \cdot I_y}{1 + A} \quad (3.16)$$

bestimmt. Der Parameter  $A$  wurde bereits in Abschnitt 3.2 eingeführt und beschreibt die Anisotropie des Detektors.

Der Parameter  $A$  wird für jede Bande des Tetrachlormethanspektrums ermittelt, indem die gemessene Bandenänderung mit den Simulationsergebnissen gefittet werden. Dafür wird aus Gleichung 3.16 und den simulierten Raman-

### 3. Resultate

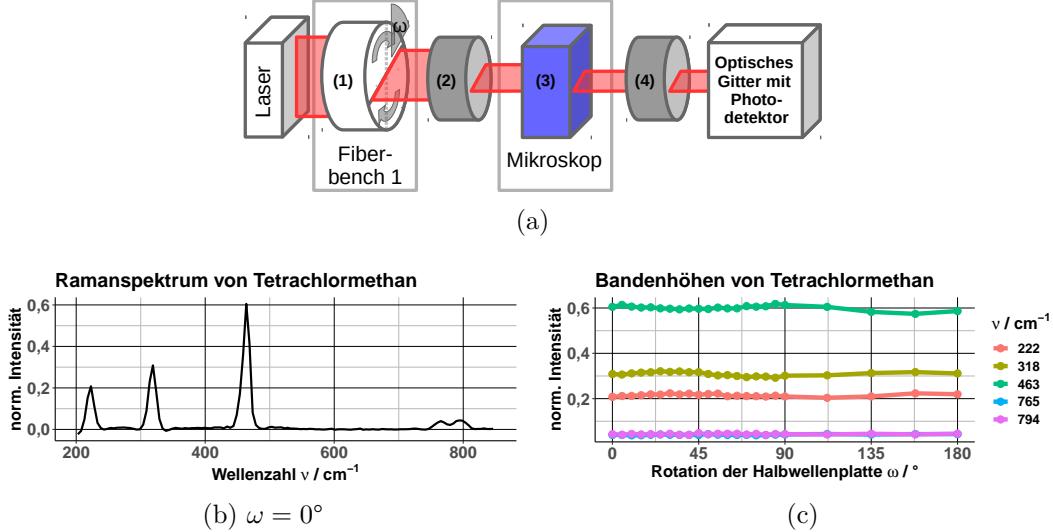


Abbildung 3.11.: (a) Versuchsaufbau. Die Polarisationsebene des Laserstrahls wird durch die Halbwellenplatte (1) beliebig rotiert, indem sie um den Winkel  $\omega$  gedreht wird. Die Einmodenfaser **F2** (2) leitet den Anregungslaser in das Ramanmikroskop mit der Probe (3). Das rückgestreute Licht wird durch die Mehrmodenfaser **F3** (4) zum Photodetektorsystem geleitet. Details siehe Anhang A.1 Seite viii. Der Untergrund der Ramanspektren wird mit dem R-Paket **baseline** geschätzt und entfernt [24]. Anschließend werden die Spektren vektornormiert. (b) Das Ramanspektrum von Tetrachlormethan. (c) Die Polarisationsabhängigkeit der Bandenhöhen.

spektren ein nicht-lineares Model formuliert, dass mit dem Kleinste-Quadrat-Schätzer an die gemessenen Bandenänderungen angepasst wird. Als Startwert wird der isotrope Detektor gewählt ( $A = 1$ ). Tabelle 3.1 und Abbildung 3.12 sind das Resultat.

Zusätzlich wird der Anisotropieparameter  $A$  anhand der Weißlichtspektren ermittelt, indem das Weißlichtspektrum mit der größten Intensität durch das Spektrum mit der kleinsten Intensität geteilt wird. Tabelle 3.1 vergleicht die Parameter der verschiedenen Messungen. Weil Mikroskop und Fasern das Weißlicht depolarisieren, sollte keine Messung eine größere Anisotropie bestimmen als die direkte Einstrahlung der Weißlichtlampe in das Spektrometer ( $A_{\text{ideal}}$ ). Des Weiteren wird die Strahlung um so stärker depolarisiert, desto mehr Fasern sie passieren muss. Das Weißlicht, welches über das Mikroskop eingekoppelt wurde, wird nur von der Mehrmodenfaser depolarisiert und die Spektren zeigen deshalb eine schwächere Polarisationsabhängigkeit ( $A_{\text{real}} < A_{\text{ideal}}$ ). Weil für die Messung der Ramanspektren die Mehr- und Einmodenfaser eingesetzt wurden, wird erwartet, dass die Ramanspektren Parameter im Intervall  $[1, A_{\text{real}}]$  liefern.

Weil es sich bei  $765 \text{ cm}^{-1}$  um eine kombinatorische Schwingung handelt, kann sie nicht mit **Gaussian** berechnet werden. Diese Bande wird deshalb nicht

Tabelle 3.1.: Für jede Bande im Ramanspektrum von  $\text{CCl}_4$  wird die Anisotropie des Detektorsystems durch den Parameter  $A_{\text{CCl}_4}$  beschrieben. Aus den Weißlichtspektren (Abb. 3.10b) wird derselbe Parameter berechnet, indem das maximale Spektrum durch das minimale Spektrum dividiert wird.  $A_{\text{ideal}}$  beschreibt die Anisotropie des Spektrometers ohne Mikroskop und Faser.  $A_{\text{real}}$  beschreibt die Anisotropie des Spektrometers mit Mikroskop und Faser. Nach Gleichung 3.16 reagiert die sensitivere optische Achse  $A$ -mal empfindlicher auf elektromagnetische Strahlung als die andere Achse.  $\nu$  ist die Wellenzahl der Banden.

$\nu/\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{CCl}_4}$	$A_{\text{real}}$	$A_{\text{ideal}}$
222,911	1,488	1,120	1,079
318,980	1,534	1,067	1,090
463,676	0,949	1,074	1,110
765,399	1,043	1,051	1,150
794,060	1,003	1,068	1,154

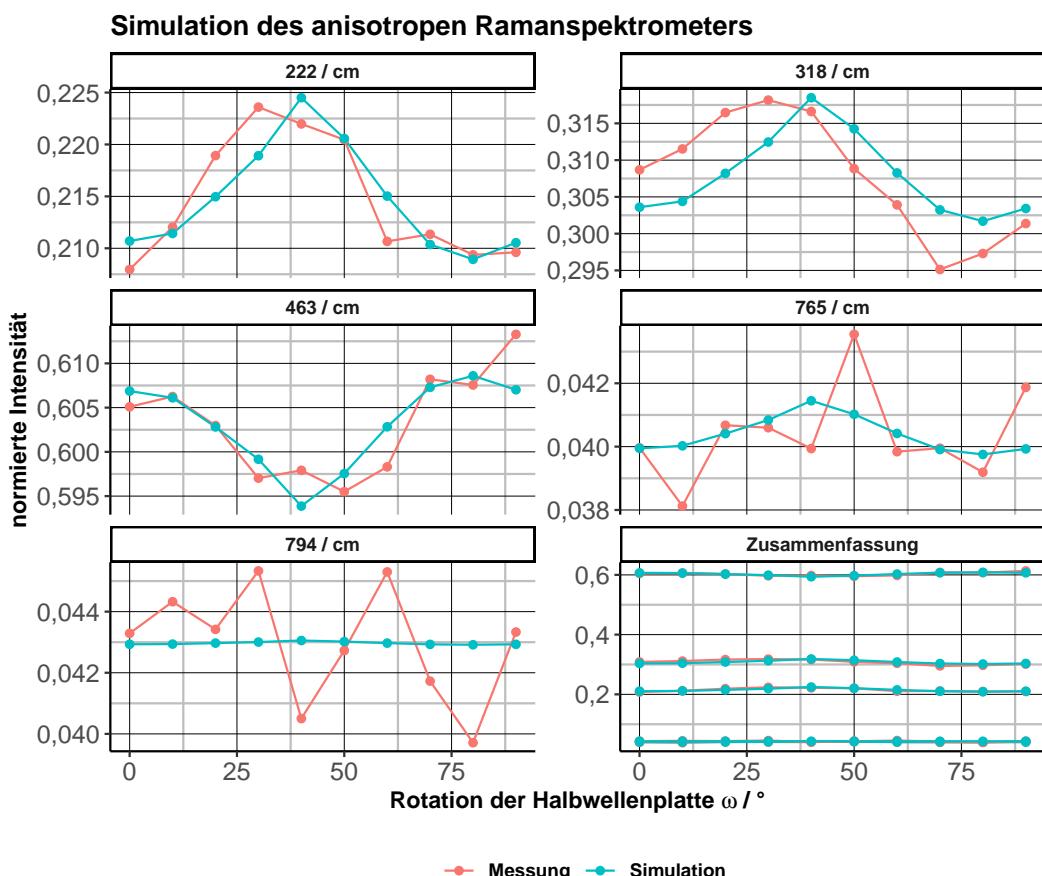


Abbildung 3.12.: Die Änderung der Bandenhöhe im Ramanspektrum aus Abbildung 3.11c wird simuliert und an die gemessenen Spektren gefittet. Der resultierende Regressionsparameter  $A$  beschreibt die Anisotropie des Detektors. Tabelle 3.1 listet die Parameter der fünf Banden auf.

diskutiert. Der Verlauf der übrigen Banden wird durch die ermittelten Regressionsparameter gut beschrieben. Die Regressionsparameter selbst entsprechen allerdings nicht den Erwartungen. Tabelle 3.1 zeigt, dass die Anisotropieparameter  $A_{\text{CCl}_4}$  für die ersten beiden Banden mit 1,488 und 1,534 deutlich größer als die Weißlichtparameter  $A_{\text{real}}$  (1,120 und 1,067) sind. Gleichzeitig ist  $A_{\text{CCl}_4}$  für  $463 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als eins. Das würde bedeuten, dass die sensitivere optische Achse für diesen Peak und die Weißlichtspektren nicht die gleiche ist. Das kann nicht der Fall sein, weil alle Spektren mit dem selben Spektrometer gemessen wurden. Abbildung 3.12 zeigt allerdings, dass der Bandenverlauf bei  $463 \text{ cm}^{-1}$  durch  $A = 0,949$  sehr gut genährt wird. Dieser Widerspruch lässt vermuten, dass die Polarisation des Anregungslaser nicht der einzige Einfluss auf die Bandenhöhe ist. Die große Anisotropie bei  $318 \text{ cm}^{-1}$  spricht ebenfalls für ein Phänomen, welches den Bandenverlauf stärker bestimmt als die diskutierten Effekte. Die Ursache der großen Anisotropie bei  $222 \text{ cm}^{-1}$  ist wahrscheinlich der Rayleighfilter des Ramanspektrometers. Der Vergleich der Weißlichtspektren zeigt deutlich einen Teil der Filterkante bei  $200 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 3.10b) und eine größere effektive Anisotropie ( $A_{\text{real}} = 1,120$ ,  $A_{\text{ideal}} = 1,079$ ), obwohl die Faser das Weißlicht depolarisiert. Nur die Bande bei  $794 \text{ cm}^{-1}$  liefert eine physikalisch sinnvolle Anisotropiekonstante.

Warum die Isotropie des Detektors nur für einen Peak korrekt bestimmt werden kann ist nicht klar. Der Bandenverlauf bei  $222 \text{ cm}^{-1}$ ,  $318 \text{ cm}^{-1}$  und  $463 \text{ cm}^{-1}$  ist zu glatt um Rauschen als Grund aufführen zu können. Weil die optischen Fasern ausführlich charakterisiert wurden, sind diese wahrscheinlich auch nicht die Ursache. Anders als die Fasern und Halbwellenplatte wurde das Mikroskop nicht charakterisiert und könnten die Polarisation der Streustrahlung unvorhergesehen verändert. Die Normierungsmethode kann ebenfalls eine Fehlerquelle sein: Die Höhe jeder Bande ist bei der Vektornormierung von allen anderen Bandenhöhen abhängig. Dadurch wird für ein einzelnes Spektrum das Peakverhältnis erhalten, aber der Vergleich von mehreren Spektren kann durch variierende Messbedingungen beeinträchtigt werden. Die Normierung auf eine polarisationsunempfindliche Bande würde diese Fehlerquelle beseitigen. Im vorliegenden Fall war eine geeignete Bande allerdings nicht vorhanden. Alternativ ist die Normierung auf ein Spektrum denkbar, dass mit einem vollständig depolarisierten Laser gemessen wurde.

Mit dem gewählten Aufbau lässt sich der Einfluss der Laserpolarisation auf das Ramanspektrum nicht zeigen. Obgleich im Experiment ein Effekt festgestellt wurde, der die Bandenverhältnisse beeinflusst, ist dieser größer als das untersuchte Phänomen.

### 3.4. Polarisationsabhängige Ramanspektroskopie üblicher Systeme

Um die Relevanz der Laserpolarisation für Stoffe zu untersuchen, die in biologischen oder medizinischen Proben enthalten sind, werden die Aminosäure Phenylalanin und das Fettmolekül Trilaurin gemessen. **Phe** wurde ausgewählt, weil seine  $1000\text{ cm}^{-1}$ -Bande bei der Untersuchung von Bakterien häufig sehr prominent ist. Trilaurin wurde als Modell für Lipidschichten und Fette in biologischen Zellen ausgewählt. Da in dieser Arbeit von frei rotierbaren Probemolekülen ausgegangen wird, wurde Phenylalanin in Salzsäure ( $\text{pH} = 1$ ) gelöst und Trilaurin bei  $60^\circ\text{C}$  geschmolzen. Des Weiteren wird **4-AAP** untersucht, weil es ein gängiges Mittel ist um Ramanspektren zu kalibrieren. Um frei rotierbaren Probenmoleküle annehmen zu können, wird das **4-AAP** fein gemahlen und verpresst. Dadurch sind die Kristalle im Laserfokus möglichst klein und unterschiedlich orientiert, sodass sich das feste **4-AAP** näherungsweise isotrop verhalten sollte.

Abbildung 3.13 zeigt die Ramanspektren von **Phe** bei Rotation der Polarisationsebene des Anregungslasers. Obwohl die Löslichkeit von **Phe** in Wasser durch Reduktion des pH-Wertes gesteigert wird, ist die Lösung ein schwacher Ramanstreuer. Wie schon die Weißlichtspektren in Abbildung 3.10b (S. 36) zeigt **Phe** dementsprechend auch deutliche Faserartefakte. Wegen der schlechten Streueigenschaften der Lösung wurde die Zahl der Akkumulationen zu Gunsten der Integrationszeit auf eins reduziert. Beim Vergleich der Spektren

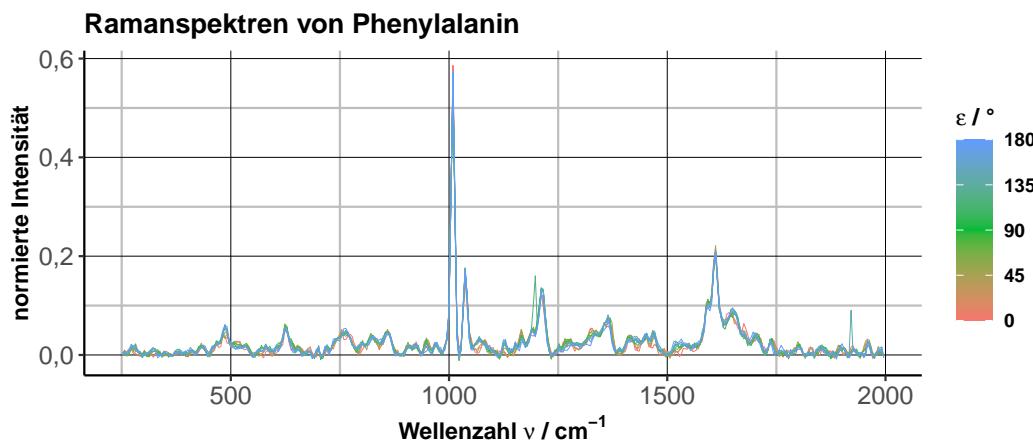


Abbildung 3.13.: Polarisationsabhängigkeit von Phenylalaninspektren in saurer Lösung. Die Polarisationsebene des linear polarisierten Anregungslasers ist um den Winkel  $\varepsilon$  gedreht. Der Untergrund der Ramanspektren wird mit dem R-Paket `baseline` geschätzt und entfernt [24]. Anschließend werden die Spektren vektornormiert.

$\varepsilon = 0^\circ$  und  $\varepsilon = 180^\circ$  wird deutlich, dass neben der Faserartefakte auch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis die Qualität der Spektren beeinträchtigt. Die Rotation der Polarisationsebene um  $180^\circ$  entspricht der Einheitsoperation und sollte folglich das selbe Spektrum und die selben Faserartefakte generieren. Dies ist in Abbildung 3.13 nicht der Fall. Auf eine quantitative Auswertung der Spektren wird daher verzichtet. Qualitativ kann festgestellt werden, dass die Banden um  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  eine Polarisationsabhängigkeit besitzen. Die Bande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  zeigt zwar auch eine Polarisationsabhängigkeit, aber hier stimmen die Bandenhöhen nach einer Rotation der Polarisationsebene um  $180^\circ$  nicht miteinander überein. Eine genauere Auswertung erfordert häufiger akkumulierte Spektren.

Abbildung 3.14 zeigt die Polarisationsabhängigkeit der Trilaurinspektren. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten besitzen sie einen unerwartet komplizierten Untergrund. Auf eine Abschätzung des Untergrunds und Korrektur der Spektren wurde daher verzichtet. Die Ursache des Untergrunds konnte nicht ermittelt werden: Es wurden der Laserfokus kontrolliert, der Aggregatzustand und Verunreinigung der Probe visuell überprüft sowie Integrationszeit und Akkumulationszahl optimiert. Es lassen sich dennoch die gleichen Faserartefakte erkennen, die schon in den Weißlicht- und Phenylalaninspektren aufgetreten sind. Des Weiteren scheinen die Banden bei  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $2900\text{ cm}^{-1}$  mit der Laserpolarisation zu variieren. Die Faserartefakte und die fehlende Untegrundabschätzung machen eine eindeutige Identifikation der Ramansignale sowie verlässliche Aussagen über ihre Polarisationsabhängigkeit unmöglich.

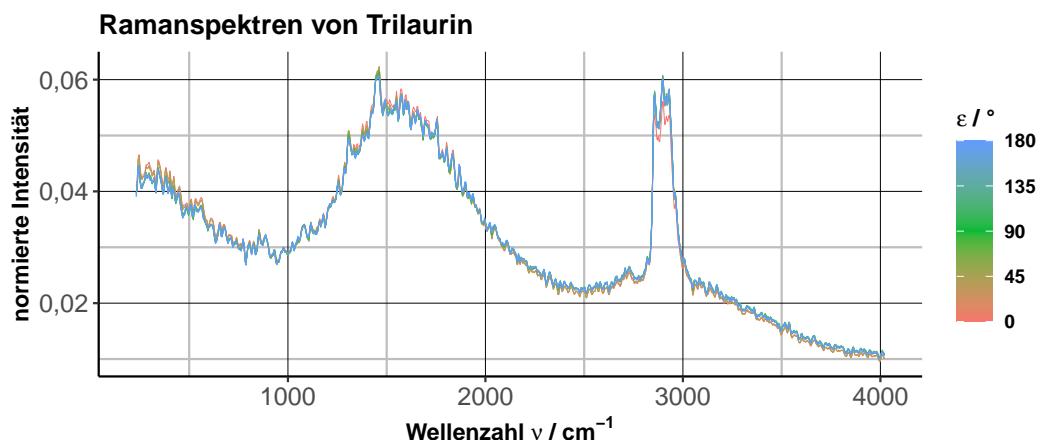


Abbildung 3.14.: Polarisationsabhängigkeit von Trilaurinspektren in flüssiger Phase. Die Polarisationsebene des linear polarisierten Anregungslasers ist um den Winkel  $\varepsilon$  gedreht. Die Spektren sind vektornormiert.

Abbildungen 3.13 und 3.14 illustrieren die Komplexität organischer Moleküle. Der Effekt, der sich bei  $\text{CCl}_4$  auf die Ramanspektren auswirkt und die Bandenverhältnisse beeinflusst, lässt sich auch bei **Phe** und Trilaurin vermuten, aber weder zweifelsfrei zeigen noch mit den diskutierten Modellen erklären.

Abbildung 3.15 zeigt einen Ausschnitt des Ramanspektrums von **4-AAP**. Die Anisotropie von Kristallen gegenüber Licht ist bekannt. Allerdings zeigt sogar das Gemisch aus kleinen zufällig orientierten **4-AAP**-Kristallen eine Polarisationsabhängigkeit. Die Bandenhöhe bei  $1240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1570 \text{ cm}^{-1}$  und  $1620 \text{ cm}^{-1}$  variiert mit der Rotation der Polarisationsebene. Wie für einen polarisationsbedingten Effekt erwartet, liefert eine Rotation der Polarisationsebene um  $180^\circ$  das gleiche Spektrum wie die Rotation um  $0^\circ$ . Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Kristalle unzureichend zerkleinert wurden. Der beobachtete Effekt wäre dann alleine von der Anisotropie der Kristallstruktur bedingt und nicht von dem vermuteten Einfluss der Schwingungsmoden auf die Polarisation des Streulichts.

Für **4-AAP** und  $\text{CCl}_4$  konnte eine Polarisationsabhängigkeit in den Ramanspektren beobachtet werden. Obgleich die Ursache durch das verwendete Modell alleine nicht erklärt werden kann, wurde gezeigt, dass die Polarisation des Anregungslasers die Ramanspektren beeinflussen kann. Der Ausmaß dieses Einflusses ist dabei stoff- und gerätespezifisch. Für **4-AAP** ist der Effekt allerdings vernachlässigbar klein.

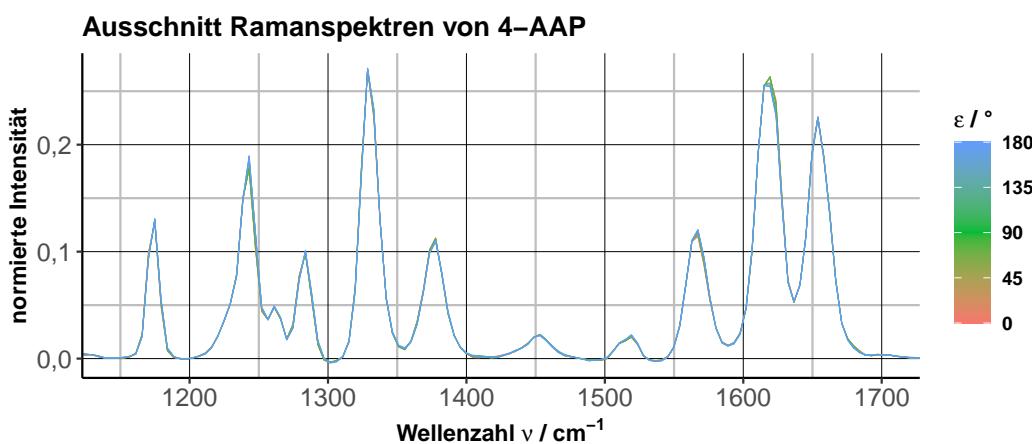


Abbildung 3.15.: Polarisationsabhängigkeit von **4-AAP**. Die Polarisationsebene des linear polarisierten Anregungslasers ist um den Winkel  $\varepsilon$  gedreht. Der Untergrund der Ramanspektren wird mit dem R-Paket `baseline` geschätzt und entfernt [24]. Anschließend werden die Spektren vektornormiert.



## 4. Zusammenfassung

Die Ramanspektrometrie gewinnt in medizinischen Anwendungen immer mehr an Interesse. In dieser Arbeit wurde deshalb die Abhängigkeit der Raman-spektren vom Polarisationszustand des Anregungslaser eines fasergekoppelten Ramanmikroskops untersucht.

Zunächst wurden die polarisationserhaltenden Eigenschaften von optischen Fasern charakterisiert: Im Experiment verringern die Fasern den Polarisationsgrades um bis zu 50 %. Weil für die Aufnahme von Ramanspektren zwei Fasern benötigt werden, wird das Licht zu großen Teilen depolarisiert, sodass die Abhängigkeit vom Polarisationszustand dementsprechend gering ausfallen sollte.

Um zu simulieren, wie sich lediglich die Orientierung der Polarisation des verwendeten Lasers bei sonst baugleichen Spektrometern auf die Spektren auswirkt, wurde die Polarisationsebene des Anregungslasers mit einer Halbwellenplatte rotiert und vier Testsubstanzen gemessen. Die Messungen bestätigten die Charakterisierung der optischen Fasern. Die Phenylalaninlösung und das Trilaurin, welche als Modell für biologische Proben dienen, zeigten aufgrund Ihrer schwachen Ramanstreueigenschaften und der starken Depolarisation des Lasers keine Polarisationsabhängigkeit. Für die starken Streuer  $\text{CCl}_4$  und **4-AAP** ist eine stoffspezifische Abhängigkeit der Bandenverhältnisse vom Polarisationszustand des Lasers beobachtet worden. Der Effekt ist allerdings vernachlässigbar klein.

Darüber hinaus zeigt die Simulation der  $\text{CCl}_4$ -Spektren, dass der beobachtete Effekt nicht alleine durch ein anisotropes optisches Gitter erklärt werden kann. Obwohl er eine deutliche Polarisationsabhängigkeit zeigt, konnte die Ursache der Beobachtungen nicht bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass der Polarisationszustand des Anregungslasers keinen nennenswerten Einfluss auf die Spektren eines fasergekoppelten Ramanmikroskops hat. Die Polarisation des Anregungslasers und die Anisotropie des optischen Gitters ist nicht die Ursache für die schlechte Vergleichbarkeit von Spektren unterschiedlicher Ramanspektrometer. Dies wird zu großen Teilen von den depolarisierend wirkenden optischen Fasern im Aufbau bedingt. Für andere Spektrometertypen wie Freistrahlaufbauten ist der beobachtete Effekt vermutlich von größerem Interesse.



# **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Insbesondere versichere ich, dass keine anderen als die angegebenen Quellen genutzt wurden und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet wurden. Weiterhin versichere ich, dass alle gezeigten Messdaten lediglich in der beschriebenen Art und Weise verarbeitet wurden. Die vorliegende Arbeit ist nicht anderweitig als Prüfungsleistung verwendet worden oder in deutscher oder einer anderen Sprache veröffentlicht worden. Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Arbeit für die öffentliche Nutzung zur Verfügung zu stellen.

---

Jena, 22.01.2021



# Literatur

- [1] K. Eberhardt, C. Stiebing, C. Matthäus, M. Schmitt, J. Popp, *Expert Review of Molecular Diagnostics* **2015**, *15*, 773–787, DOI 10.1586/14737159.2015.1036744.
- [2] D. Cialla-May, X.-S. Zheng, K. Weber, J. Popp, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 3945–3961, DOI 10.1039/C7CS00172J.
- [3] C. Krafft, B. Dietzek, J. Popp, *Analyst* **2009**, *134*, 1046–1057, DOI 10.1039/B822354H.
- [4] C. Krafft, M. Schmitt, I. W. Schie u.a., *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 4392–4430, DOI <https://doi.org/10.1002/anie.201607604>.
- [5] S. Guo, R. Heinke, S. Stöckel u.a., *Journal of Raman Spectroscopy* **2018**, *49*, 627–637, DOI <https://doi.org/10.1002/jrs.5343>.
- [6] K. W. Kho, P. R. Stoddart, G. Rosman, M. Harris, A. Mazzolini, *Appl. Opt.* **2005**, *44*, 6123, DOI 10.1364/AO.44.006123.
- [7] G. Keresztury in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, (Hrsg.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**, s0109, DOI 10.1002/0470027320.s0109.
- [8] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Pubn Inc., **1955**.
- [9] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt (a.M.), **2000**, 1191 S.
- [10] J. J. Gil, R. Ossikovski, *Polarized Light and the Mueller Matrix Approach*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**.
- [11] R. N. Zare, *Angular Momentum*, John Wiley & Sons, Inc., **1988**.
- [12] D. H. Goldstein, *Polarized Light*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2011**.
- [13] J. Eichhorn, Eine Beschreibung der Ramanstreuung im Müllerformalismus, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena, **2020**.
- [14] J. Eichhorn, *PolaRam*, Version v2.3, Jena, **2020**.

- [15] B.-Y. Wei, P. Chen, S.-J. Ge u. a., *Photon. Res.* **2016**, *4*, 70–73, DOI 10.1364/PRJ.4.000070.
- [16] W. Müller, Diss., Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2017**.
- [17] M. Delhaye, J. Barbillat, J. Aubard, M. Bridoux, E. D. Silva in *Raman Microscopy*, (Hrsg.: G. Turrell, J. Corset), Academic Press, London, **1996**, S. 51–173, DOI 10.1016/B978-012189690-4/50023-5.
- [18] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt, *Optik für Ingenieure – Grundlagen*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2005**.
- [19] Y. Ma, Diss., Universität Erlangen-Nürnberg, **2009**.
- [20] Ping Lu, Liang Chen, Xiaoyi Bao, *IEEE Photonics Technology Letters* **2001**, *13*, 451–453, DOI 10.1109/68.920748.
- [21] A. Mecozzi, M. Shtaif, *IEEE Photonics Technology Letters* **2002**, *14*, 313–315, DOI 10.1109/68.986797.
- [22] W. Xiong, C. W. Hsu, Y. Bromberg u. a., *Light Sci Appl* **2018**, *7*, 54, DOI 10.1038/s41377-018-0047-4.
- [23] K. Soetaert, K. V. d. Meersche, D. v. Oevelen, *limSolve: Solving Linear Inverse Models*, Version R-package 1.5.1, **2009**.
- [24] K. H. Liland, T. Almøy, B.-H. Mevik, *Applied Spectroscopy* **2010**, *64*, 1007–1016.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel u. a., *Gaussian 16*, Version 16 Revision C.01, **2016**.

# A. Methodik

Im Zuge dieser Arbeit wurden Ramanspektren in Abhängigkeit der Polarisations des anregenden Lasers gemessen. Vorbereitend wurden weitere Experimente zur Charakterisierung der verwendeten Bauteile durchgeführt. Tabelle A.1 listet die genutzten Geräte und Bauteile auf. Zusätzlich wurde das Raman-spektrometer folgenden Spezifikationen eingesetzt. Das Raman-spektrometer wird in Zukunft mit WiTec abgekürzt. In allen Experimenten wurde der Anregungslaser des WiTecs als Strahlungsquelle verwendet.

WiTec alpha300, ZaF: Raman-Mikroskop (WiTec GmbH, Ulm). Objektiv: EC Epiplan DIC, 10x,  $NA = 0,25$  (Carl Zeiss AG, Oberkochen). Anregungsquelle: Dioden-gepumpter Festkörperlaser (Cobolt, Solna, Schweden), 514 nm. Detektor: Thermoelektrisch gekühlte CCD ( $-70^\circ$ ). Gitter: 600 g/mm  $BLZ = 500$  nm.

Die Fiberbenches koppelten Licht aus einer Faser aus und koppelten es nach wenigen Zentimetern in eine zweite Faser wieder ein. Dadurch konnten verschiedene optische Elemente im Strahlengang platziert werden, um die Polarisierung der Strahlung zu beeinflussen. Die folgenden Abschnitte beschreiben die durchgeführten Experimente.

Tabelle A.1.: Liste genutzter Geräte mit ihrer Bezeichnung und Kürzel.

Kürzel	Bauteil	Bezeichnung
<b>PM</b>	Powermeter	ThorLabs PM100D/S130C
<b>P1</b>	Linearpolarisator	ThorLabs FBR-LPVIS
<b>P2</b>	Linearpolarisator	ThorLabs FBR-LPVIS
<b>P3</b>	Linearpolarisator	ThorLabs LPVISA050-MP2
<b>P4</b>	Linearpolarisator	ThorLabs LPVISA050-MP2
<b>DP</b>	Depolarisator	ThorLabs DPP25-A
<b>B1</b>	Fiberbench	ThorLabs FBP-A-FC
<b>B2</b>	Fiberbench	ThorLabs FBP-A-FC
<b>F1</b>	PM-Faser	ThorLabs P1-488PM-FC-1
<b>F2</b>	SM-Faser	ThorLabs P1-460B-FC-1
<b>F3</b>	MM-Faser	ThorLabs M122L01
<b>W1</b>	Halbwellenplatte	ThorLabs FBR-AH1
<b>W2</b>	Halbwellenplatte	ThorLabs FBR-AH1

## A.1. Charakterisierung optischer Bauteile

Charakterisiert wurden die Linearpolarisatoren aus Natriumsilikat **P1** und **P2**, der Linearpolarisator mit Nanopartikelbeschichtung **P3**, die Halbwellenplatten **W1** und **W2** sowie die polarisationserhaltene Faser **F1**, single-mode Faser **F2** und multi-mode Faser **F3**.

### Linearpolarisatoren

Für die Linearpolarisatoren **P1**, **P2** und **P3** wurde geprüft, ob das Transmissionsverhalten der Polarisatoren abhängig von Ihrer Orientierung ist, wenn die Polarisationsebene des Lasers parallel zu Ihnen ausgerichtet bleibt. Zusätzlich wurde mit **P1** und **P2** der Transmissionsgrad von Polarisatoren in Abhängigkeit ihrer Rotation gegen die Polarisationsebene des Lasers gemessen.

Weil der Linearpolarisator **P3** länger als **P1** und **P2** ist, konnte der Aufbau A.1a aus Platzgründen nicht verwendet werden. Die Untersuchung des Transmissionsverhaltens von **P1** und **P2** mit dem Aufbau A.1a erfolgte für beliebige Rotationen der Halbwellenplatte **W1**. Der auxilliare und der zu cha-

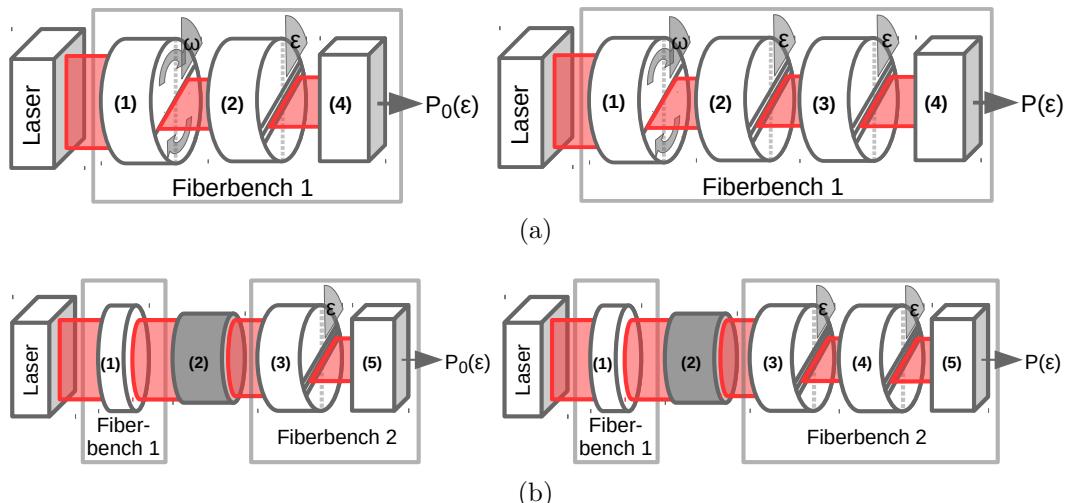


Abbildung A.1.: Der experimentelle Aufbau zur Messung des Transmissionsverhaltens von parallel polarisierte Strahlung. Der Aufbau (a) wurde für **P1** und **P2** verwendet: Die Halbwellenplatte (1) wurde um beliebige Winkel  $\omega$  gedreht, der auxilliare Linearpolarisator (2) und der charakterisierte Linearpolarisator (3) wurden parallel zu (1) orientiert. Nachdem (1) die Polarisationsebene des Lasers gedreht hatte, garantierte (2) vollständig polarisierte Strahlung. Das Powermeter (4) maß die Leistung des Lasers  $P$ . Der Aufbau (b) wurde für **P3** verwendet: Der Laserstrahl wurde durch den Depolarisator (1) und eine optische Faser (2) depolarisiert. Der auxilliare Linearpolarisator (3) polarisierte die Lichtwelle entlang eines beliebigen Winkels  $\varepsilon$  parallel zum charakterisierten Polarisor (4). Das Powermeter (5) maß die Leistung  $P$ .

charakterisierende Linearpolarisator **P1** und **P2** wurden so gegen **W1** gedreht, dass die vom Powermeter gemessene Laserleistung maximal wurde. Es wurde festgehalten: Der Rotationswinkel der Halbwellenplatte, die Rotationswinkel beider Linearpolarisatoren und die Laserleistung gemessen vor und hinter dem zu charakterisierenden Linearpolarisator.

Das Transmissionsverhalten von **P3** wurde mit Aufbau A.1b charakterisiert. Anstelle einer Halbwellenplatte wurde die Variation der Laserpolarisation durch einen Depolarisator, eine stark depolarisierende optische Faser und einen Linearpolarisator erreicht. Von dem Depolarisator und der depolarisierenden Faser wird folgend nur als Depolarisator gesprochen. Der depolarisierte Laserstrahl wurde durch den auxilliaren Linearpolarisator **P4** entlang einer beliebigen Polarisationsebene repolarisiert. Der zu charakterisierende Linearpolarisator **P3** wurde so gedreht, dass die vom Powermeter gemessene Laserleistung maximal wurde. Es wurde festgehalten: Der Rotationswinkel der beiden Linearpolarisatoren sowie die Laserleistung vor und hinter **P3**.

Abbildung A.2 zeigt den Aufbau zur Bestimmung der Polarisationseigenschaften von **P1** und **P2**. Der auxilliare Linearpolarisator wurde so gegen den Laserstrahl verdreht, dass die transmittierte Laserleistung maximal wurde. Wenn **P1** charakterisiert wurde, war **P2** der auxilliare Linearpolarisator. Wurde **P2** charakterisiert, war **P1** der auxilliare Polarisator. Anschließend wurde der zu charakterisierende Polarisator dem Aufbau hinzugefügt und um beliebige Winkel rotiert. Für jeden Rotationswinkel des Polarisators wurde die Laserleistung vor und hinter dem zu charakterisierenden Polarisator gemessen. Es wurde festgehalten: Die Laserleistung gemessen vor und hinter dem charakterisierten Polarisator und sein Rotationswinkel.

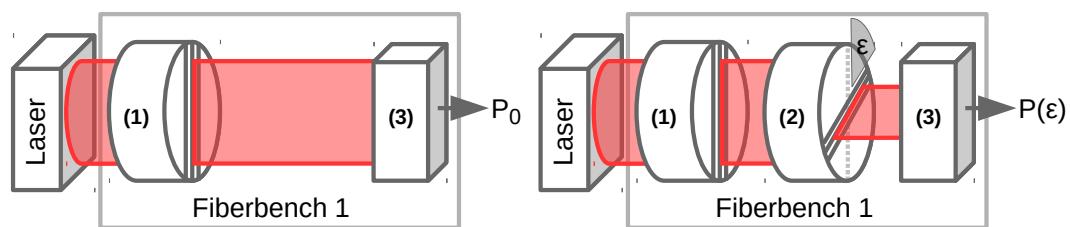


Abbildung A.2.: Der experimentelle Aufbau zur Messung des Polarisationsverhaltens von **P1** und **P2**. Der auxilliare Polarisator (1) polarisierte die Strahlung in  $0^\circ$ -Richtung. Der charakterisierte Polarisator (2) wurde um beliebige Winkel  $\varepsilon$  gedreht und die Leitung am Powermeter (3) in Abhängigkeit von  $\varepsilon$  gemessen.

## Halbwellenplatten

Analog zu den Linearpolarisatoren wurden die Halbwellenplatten **W1** und **W2** hinsichtlich ihres Transmissionsverhaltens für verschiedene linear polarisierte Strahlung und ihren Einfluss auf die Polarisation von Lichtwellen charakterisiert.

Das Transmissionsverhalten wurde mit dem Aufbau in Abbildung A.3 bestimmt. Dafür wurde der Linearpolarisator **P1** in den Strahlengang gestellt und so orientiert, dass die messbare Leistung hinter **P1** maximal war. Anschließend wurde die zu charakterisierende Halbwellenplatte in den Strahlengang gestellt und die Leistung vor und hinter der Halbwellenplatte mit dem Powermeter gemessen. Die Messung wurde für beliebige Rotationen der Halbwellenplatte wiederholt. Es wurde festgehalten: Die Position der Halbwellenplatte sowie die Laserleistung vor und hinter der Halbwellenplatte.

Für das zweite Experiment wurde der Aufbau aus Abbildung A.4 verwendet. Um den Einfluss einer Halbwellenplatte auf die Lage der Polarisationsebene ei-

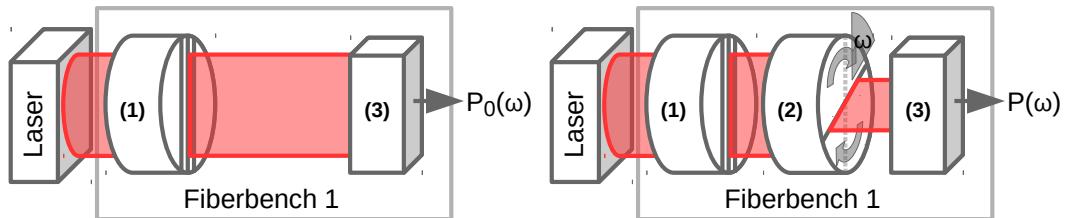


Abbildung A.3.: Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung des Transmissionsverhaltens von **W1** und **W2** in Abhängigkeit der Polarisation der einfallenden Lichtwelle. Der Laserstrahl wurde durch Polarisor (1) entlang einer konstanten Achse linear polarisiert. Die Wellenplatte (2) wurde um beliebige Winkel  $\omega$  gegen die Polarisationsebene rotiert. das Powermeter (3) maß die Leistung  $P$ .

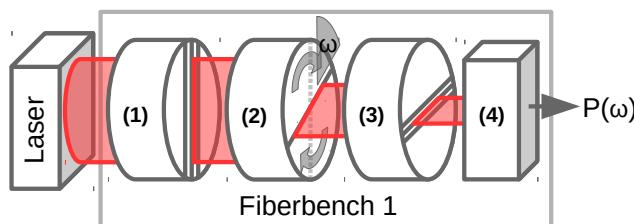


Abbildung A.4.: Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung des Einflusses von Halbwellenplatten auf linear polarisierte Strahlung. Der Linearpolarisator (1) war parallel zum Laser ausgerichtet und sorgte für einen maximalen Polarisationsgrad, bevor die Polarisationsebene durch die Halbwellenplatte (2) gedreht wurde. Die Wellenplatte wurde um beliebige Winkel  $\omega$  gegen (1) verdreht. Der Linearpolarisator (3) war orthogonal zu (1) orientiert und das Powermeter (4) maß die Laserleistung  $P(\omega)$ .

ner linear polarisierten Lichtwelle zu charakterisieren, wurde Linearpolarisator **P1** im Strahlengang plaziert und so gedreht, dass die messbare Laserleistung hinter ihm maximal wurde. Anschließend wurde der zweite Linearpolarisator **P2** hinter **P1** in den Strahlengang gestellt und so gedreht, dass die messbare Laserleistung hinter ihm minimal wurde. Für die eigentliche Messung befand sich die zu charakterisierende Halbwellenplatte zwischen den Linearpolarisatoren. Für beliebige Rotationen der Halbwellenplatte wurde festgehalten: Der Rotationswinkel selbst und die hinter dem zweiten Linearpolarisator gemessene Laserleistung.

## Optische Fasern

Die polarisationserhaltende Faser **F1**, Einmodenfaser **F2** und die Mehrmodenfaser **F3** wurden durch ihr Transmissionsverhalten in Abhängigkeit der Lichtpolarisation und die Bestimmung der Stokesvektoren vor und hinter der Faser charakterisiert. Es wurden nur die ersten drei Komponenten der Stokesvektoren ermittelt. Die zirkular polarisierte Komponente wurde vernachlässigt. Zusätzlich wurde der Einfluss von **F2** und **F3** auf die Lage der Polarisationsebene linear polarisierter Strahlung direkt bestimmt.

Abbildung A.5 zeigt den Aufbau, der zur Bestimmung des Transmissionsverhaltens angewendet wurde. Für beliebige Rotationen der Halbwellenplatte **W1** wurde die Laserleistung direkt hinter der Halbwellenplatte und nach Passieren der Halbwellenplatte und der zu charakterisierenden optischen Faser gemessen. Es wurde festgehalten: Der Rotationswinkel von **W1** und die gemessenen Leistung vor und hinter der optischen Faser.

Die ersten drei Komponenten des Stokesvektors, der die Polarisation einer Lichtwelle beschreibt, sind durch die vier Messwerte definiert, welche durch den Versuchsaufbau in Abbildung A.6b bestimmt wurden. Vor der Messung

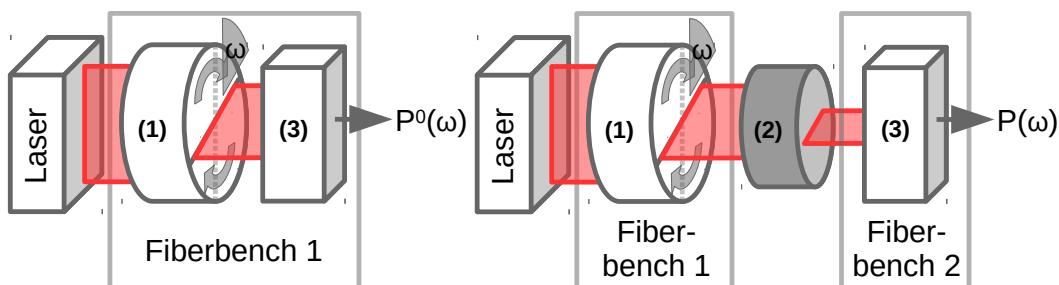


Abbildung A.5.: Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung des Transmissionsverhaltens von optischen Fasern gegenüber linear polarisierter Strahlung. Die Polarisationsebene des Lasers wurde gedreht, indem die Halbwellenplatte (1) um beliebige Winkel  $\omega$  rotiert wurde. Das Powermeter (3) maß die Leistung  $P$  vor und hinter der optischen Faser (2).

wurden für die Fiberbench vor der zu charakterisierenden Faser **B1** und der Fiberbench hinter der Faser **B2** ein Koordinatensystem definiert. Dafür wurde, wie Abbildung A.6a zeigt, nur der Linearpolarisator **P3** und das Powermeter **PM** im Strahlengang platziert. Der Linearpolarisator wurde gegen den Uhrzeigersinn so gedreht, dass die gemessene Laserleistung maximal wurde. Der entsprechende Rotationswinkel wurde als  $\alpha := 0^\circ$  definiert. Um sicher zu stellen, dass das Koordinatensystem richtig definiert war, wurde **P3** gegen den Uhrzeigersinn gedreht bis die von Powermeter registrierte Laserleistung minimal war. Dies sollte eine Rotation um  $90^\circ$  erfordern. Zuletzt wurde **P3** gegen den Uhrzeiger gedreht bis die Laserleistung wieder maximal wurde. Dies sollte ebenfalls eine Rotation um  $90^\circ$  erfordern. In allen durchgeführten Experimenten

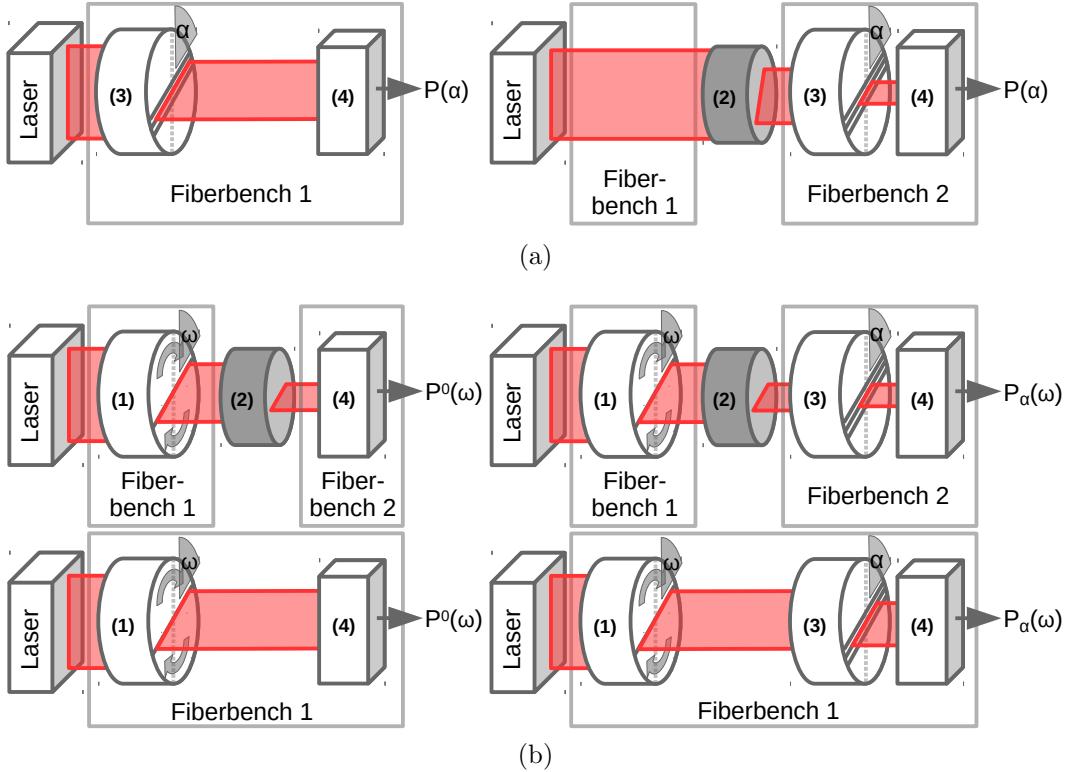


Abbildung A.6.: Der experimentelle Aufbau zum Ermitteln der ersten drei Stokesparameter vor und hinter einer optischen Faser. (a) Definition der Koordinatensysteme. Die Koordinatensysteme für die erste und zweite Fiberbench wurden so gewählt, dass eine Rotation des Linearpolarisators (3) um  $\alpha = \{0^\circ, 180^\circ\}$  die am Powermeter (4) messbare Laserleistung  $P(\alpha)$  maximiert und eine Rotation um  $\alpha = 90^\circ$  sie minimiert. (b) Messen der Stokesparameter. Der Stokesvektor der Strahlung wurde mit und ohne die optische Faser (2) bestimmt. Die Polarisationsebene des Lasers wurde mit der Halbwellenplatte (1) gedreht, indem (1) um beliebige Winkel  $\omega$  gedreht wurde. Das Powermeter (4) maß die Leistung  $P$  für verschiedene Rotationen des Linearpolarisators (3) um den Winkel  $\alpha \in \{0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ\}$ .

erfüllten die definierten Koordinatensysteme diese Kriterien im Rahmen der Messungenauigkeit.

Aufbau A.6b ermöglichte das Bestimmen der Stokesparameter. Für eine beliebige Rotationen der Halbwellenplatte **W1** wurden fünf Messungen sowohl vor als auch hinter der Faser vorgenommen. Zuerst wurde mit dem Powermeter **PM** die Laserleistung ohne den Linearpolarisator **P3** gemessen. Anschließend folgten vier Messungen mit **P3** rotiert um  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $135^\circ$ . **P3** wurde dabei direkt vor **PM** im Strahlengang platziert. Es wurden festgehalten: Die Position der Halbwellenplatte **W1**, die Leistung vor der Faser ohne **P3**, die Leistung hinter der Faser ohne **P3**, die Leistung vor der Faser für alle vier Rotationen von **P3** und die Leistung hinter der Faser für alle vier Rotationen von **P3**.

In welchem Maße die optischen Fasern **F2** und **F3** die Polarisationsebene von linear polarisierte Strahlung rotieren, wurde mit Aufbau A.7 ermittelt. Die Halbwellenplatte **W1** wurde vor der zu charakterisierenden optischen Faser im Strahlengang platziert. Der Linearpolarisator **P3** wurde vor das Powermeter im Strahlengang positioniert. **W1** wurde um beliebige Winkel gedreht und **P3** sowohl vor als auch hinter der Faser so gedreht, dass die vom Powermeter gemessene Leistung maximiert wurde. Es wurden festgehalten: Der Rotationswinkel der Halbwellenplatte **W1**, der Rotationswinkel des Linearpolarisators **P3** vor der optischen Faser und sein Rotationswinkel hinter der optischen Faser.

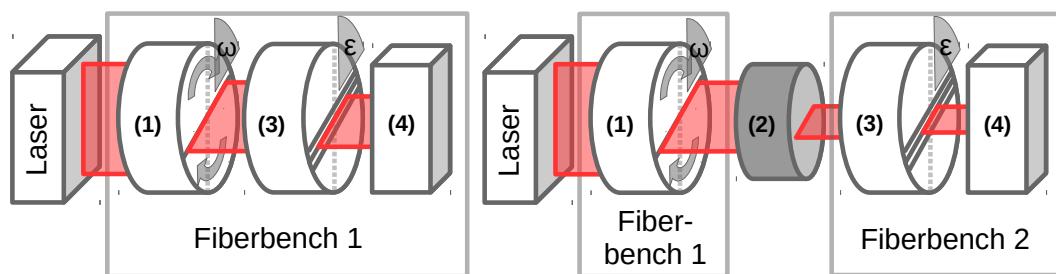


Abbildung A.7.: Der experimentelle Aufbau zur Charakterisierung des Einflusses von optischen Fasern auf die Lage der Polarisationsebene von linear polarisierten Lichtwellen. Die Halbwellenplatte (1) wurde um beliebige Winkel  $\omega$  rotiert, um die Polarisationsebene des Lasers zu drehen. Anschließend wurde mit Hilfe des Powermeters (4) der Linearpolarisator (3) um einen Winkel  $\varepsilon$  rotiert, sodass (3) parallel zur Polarisationsebene der Strahlung stand. Die Messung erfolgte sowohl vor als auch hinter der charakterisierten Faser (2).

## A.2. Polarisationsabhängige Messung von Spektren

Zur Charakterisierung des WiTecs wurden Spektren mit linear polarisiertem Weißlicht aufgenommen. Das Weißlicht wurde durch eine kalibrierte Weißlichtlampe des Typs HCA-5208 (Kaiser Optical Systems, Ann Arbor, Michigan, Vereinigte Staaten von Amerika) erzeugt. Die Messung erfolgte sowohl mit als auch ohne dem Mikroskop und der optischen Faser. Die Messung der Proben erfolgte ebenfalls polarisationsabhängig.

Die Weißlichtspektren wurden mit dem Aufbau nach Abbildung A.8 gemessen. Das Licht der Weißlichtlampe wurde im Freespace durch den Depolarisator **DP** gestrahlt. Anschließend wurde es durch den Linearpolarisator **P3** linear polarisiert. Durch Rotation von **P3** wurde die Polarisationsebene der Strahlung eingestellt. Wenn die Einkopplung durch das Mikroskop erfolgte, wurde das Weißlicht durch die Mehrmodenfaser **F3** zum Detektor geleitet.

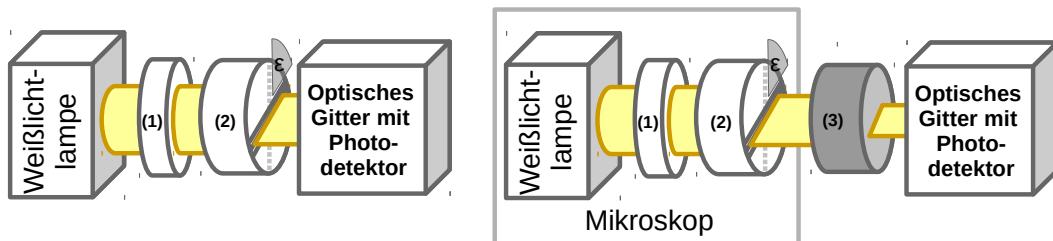


Abbildung A.8.: Der experimentelle Aufbau zum polarisationsabhängigen Messen von Weißlichtspektren. Das Weißlicht wurde durch den Depolarisator (1) und den Linearpolarisator (2) entlang eines beliebigen Rotationswinkels  $\varepsilon$  linear polarisiert. Die Einkopplung des Lichts erfolgte entweder durch das Ramanmikroskop und die Mehrmodenfaser **F3** (3) leitete die Lichtwelle zum Detektorsystem oder direkt am Detektor.

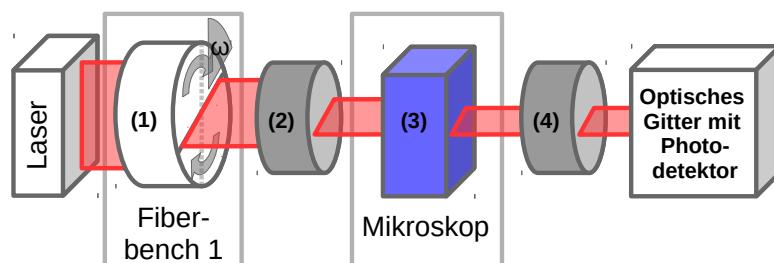


Abbildung A.9.: Der experimentelle Aufbau zum polarisationsabhängigen Messen von Ramanspektren am WiTec. Die Polarisationsebene des Laserstrahls wurde durch die Halbwellenplatte (1) beliebig rotiert, indem sie um den Winkel  $\omega$  gedreht wurde. Die Einmodenfaser **F2** (2) leitete den Anregungslaser in das Ramanmikroskop mit der Probe (3). Das rückgestreute Licht wurde durch die Mehrmodenfaser **F3** (4) zum Photodetektorsystem geleitet.

Die Weißlichtspektren, welche ohne das Mikroskop gemessen wurden, wurden 0,23 s integriert und 20 Mal akkumuliert. Die Weißlichtspektren, welche mit dem Mikroskop gemessen wurden, wurden 60 s integriert und zwei Mal akkumuliert.

Von Tetrachlormethan, Phenylalanin (**Phe**), 4-Acetaminophenol (**4-AAP**) und Trilaurinsäureglycerolester (Trilaurin) wurden Ramanspektren in Abhängigkeit der Polarisation des Anregungslasers aufgenommen. Die Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet. Trilaurin wurde auf einer Heizplatte bei 60 °C geschmolzen und in flüssigen Aggregatzustand ohne Küvette gemessen. Von **Phe** wurde eine gesättigte wässrige Lösung hergestellt, indem **Phe** in Salzsäure bei pH = 1 gelöst wurde. Die Lösung wurde in einer Quarzküvette gemessen. **4-AAP** wurde fein zermahlen, anschließend verdichtet und als Feststoff gemessen. CCl<sub>4</sub> wurde ohne weitere Probenvorbereitung in einer Quarzküvette gemessen.

Die Aufnahme erfolgte mit dem Aufbau in Abbildung A.9. Die Rotation der Halbwellenplatte **W1** beeinflusste die Lage der Polarisationsebene [10], bevor der Anregungslaser durch die Einmodenfaser **F2** ins Mikroskop mit der vorbereiteten Probe geleitet wurde. Das rückgestreute Licht wurde in die Mehrmodenfaser **F3** eingekoppelt und zum Detektorsystem geführt. Für beliebige Positionen von **W1** wurden die Ramanspektren mit Integrationszeiten und Akkumulationen nach Tabelle A.2 gemessen.

Tabelle A.2.: Messbedingungen, Integrationszeit  $t$  und Zahl der Akkumulationen  $n$  der aufgenommenen Ramanspektren.

Probe	Bedingungen	$t$ /s	$n$
Tetrachlormethan	flüssig	45	6
Phenylalanin	gelöst (pH = 1)	600	1
4-Acetaminophenol	fest	60	4
Trilaurin	flüssig (60 °C)	60	10

### A.3. Quantenchemische Berechnungen

Die untersuchten Stoffe Tetrachlormethan, Phenylalanin, 4-Acetaminophenol und Trilaurin wurden mit Gaussian16 quantenchemisch berechnet, um die experimentellen Daten mit Simulationen vergleichen zu können [25]. Alle Berechnungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) und dem Funktional B3LYP durchgeführt. Zuerst wurden die Molekülgeometrie auf dem Basissatz 3-21G voroptimiert. Anschließend folgte die Geometrieoptimierung und Frequenzrechnung mit dem Basissatz 6-31+G\*. Die Option freq(raman,

`printderivatives`) war aktiviert, damit die berechneten Ramantensoren in die .LOG-Datei geschrieben wurden.

`PolaRam` wurde verwendet, um die Ramantensoren in den Müllerformalismus zu transformieren [14]. Die Ramantensoren wurden mit `PolaRams extract`-Befehl aus den Ausgabedatei von `Gaussian` gelesen und anschließend mit dem `convert`-Befehl in den Müllerformalismus übersetzt. Die Validierungsgrenze betrug zwei Nachkommastellen. Dass bedeutet `convert` iterierte die Monte-Carlo-Simulation bis der Depolarisationsgrad der Müllermatrix auf zwei Nachkommastellen dem Depolarisationsgrad des ursprünglichen Ramantensors übereinstimmte [13, 14]. Das konnte 1.000.000 bis 10.000.000 Iterationen dauern.

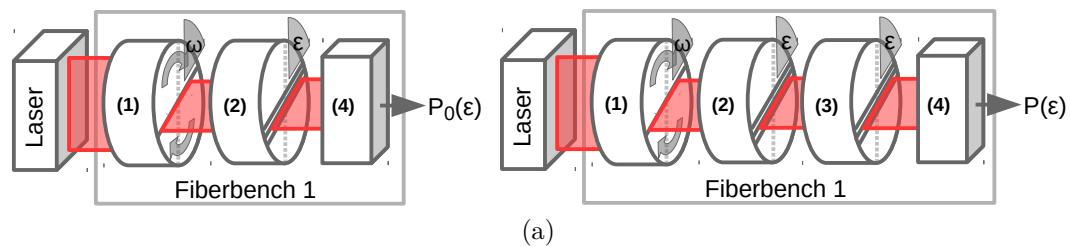
## B. Charakterisierung optischer Bauteile

### B.1. Linearpolarisatoren

Die Charakterisierung der Linearpolarisatoren **P1** und **P2** erfolgt durch zwei Experimente: Es wird überprüft, ob die Rotation des Linearpolarisators einen Einfluss auf das Transmissionsverhalten hat, wenn die Polarisationsebene des Lichts im gleichen Maße rotiert wird. Für einen idealen Polarisator wird erwartet, dass sich der Transmissionsgrad nicht ändert [10]. Außerdem wird überprüft, ob die Rotation des Linearpolarisators einen Einfluss auf das Transmissionsverhalten hat, wenn die Polarisationsebene des Lichts konstant ist. Ein idealer Linearpolarisator zeigt in diesem Fall eine starke Abhängigkeit [10]. Der Linearpolarisator **P3** wird nur durch das erste Experiment charakterisiert.

Abbildung B.1 stellt das Transmissionsverhalten der Linearpolarisatoren **P1** und **P2** dar. Es ist deutlich, dass die Linearpolarisatoren unabhängig von Ihrer Rotation Licht, welches parallel zum Linearpolarisator polarisiert ist, transmittieren. Dabei können 86 % der Strahlung die Linearpolarisatoren passieren.

Das Polarisationsverhalten der Linearpolarisatoren **P1** und **P2** wird in Abbildung B.2 betrachtet. Hierfür wird der Transmissionsgrad der Polarisatoren gegen die Rotation desselben aufgetragen. Im Unterschied zu Abbildung B.1 wird die Polarisationsebene der Strahlung nicht mit dem Polarisator rotiert. Die Polarisationsebene der Strahlung ist bevor sie mit dem Polarisator wechselwirkt immer gleich ausgerichtet. Dadurch zeigt sich für beide Polarisatoren das gleiche Verhalten: Ist die Strahlung parallel zum Linearpolarisator polarisiert, wird der Transmissionsgrad maximal. Bei einer Rotation um  $90^\circ$  steht die Polarisationsebene orthogonal zum Polarisator, der Transmissionsgrad wird



(a)

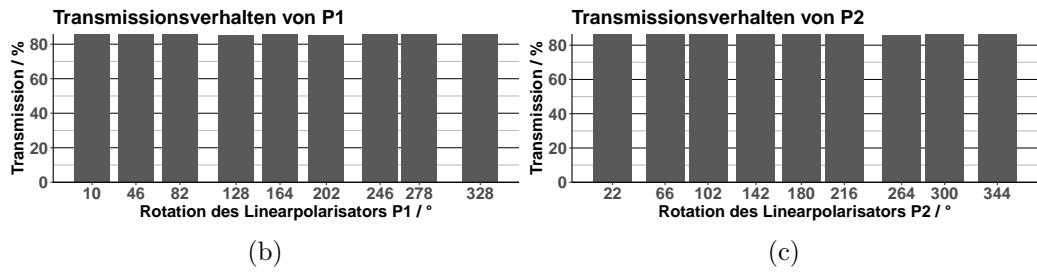


Abbildung B.1.: Transmissionsverhalten von **P1** und **P2** gegenüber parallel polarisiertem Licht. *Versuchsaufbau:* Die Halbwellenplatte (1) wird um beliebige Winkel  $\omega$  gedreht, der auxilliare Linearpolarisator (2) und der charakterisierte Linearpolarisator (3) werden parallel zu (1) orientiert. Nachdem (1) die Polarisationsebene des Lasers gedreht hat, garantiert (2) vollständig polarisierte Strahlung. Das Powermeter (4) misst die Leistung des Lasers  $P$ . Details siehe Anhang A.1 Seite ii. Der Transmissionsgrad wird als Quotient  $P(\varepsilon)/P_0(\varepsilon)$  berechnet.

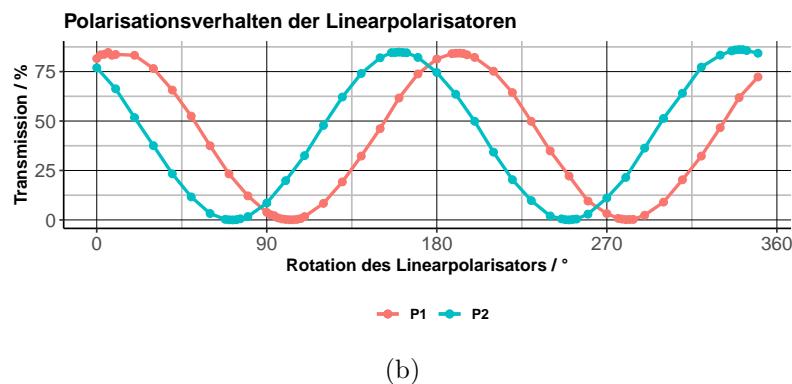
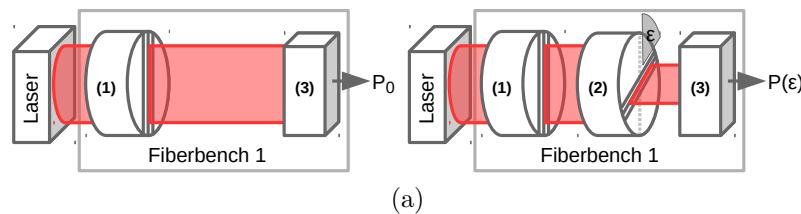


Abbildung B.2.: Das Transmissionsverhalten der Polarisatoren **P1** und **P2** in Abhängigkeit ihrer Rotation gegen die Polarisationsebene der Strahlung. *Versuchsaufbau:* Der auxilliare Polarisator (1) polarisiert die Strahlung in  $0^\circ$ -Richtung. Der charakterisierte Polarisator (2) wird um beliebige Winkel  $\varepsilon$  gedreht und die Leitung am Powermeter (3) in Abhängigkeit von  $\varepsilon$  gemessen. Details siehe Anhang A.1 Seite iii. Die Transmission wird als Quotient  $P(\varepsilon)/P_0$  berechnet.

minimal. Eine Rotation um  $180^\circ$  überführt die Polarisationsebene in sich selbst und dementsprechend wiederholen sich die Transmissionsgrade mit einer Periode von  $180^\circ$ . Weil die beiden Polarisation nicht identisch in Ihrer Halterung befestigt sind, liegen die Extrempunkte der Polarisatoren an verschiedenen Stellen.

Der Polarisationsgrad, der Quotient aus maximalen und minimalen Transmissionsgrad, unterscheidet sich deutlich zwischen den beiden Polarisatoren. **P1** besitzt einen Polarisationsgrad von  $906 : 1$ . Der Polarisationsgrad von **P2** ist  $4107 : 1$ . Im Zuge der folgenden Experimente hat sich der Polarisationsgrad von **P1** weiter verschlechtert, was in Verbindung mit einem beobachtbaren Loch in der Beschichtung des Polarisators auf thermische Degradation durch zu hohe Laserleistung schließen lässt. Aufgrund dessen wurden für die Charakterisierung der optischen Fasern und des Photodetektorsystems der Linearpolarisator **P3** eingesetzt. Die Halbwellenplatten wurden noch mit den Linearpolarisatoren **P1** und **P2** charakterisiert.

Da der Polarisator **P3** größer als die anderen beiden Polarisatoren ist, muss für seine Charakterisierung ein anderer Versuchsaufbau gewählt werden. Abbildung B.3 skizziert diesen und stellt außerdem das Transmissionsverhalten von

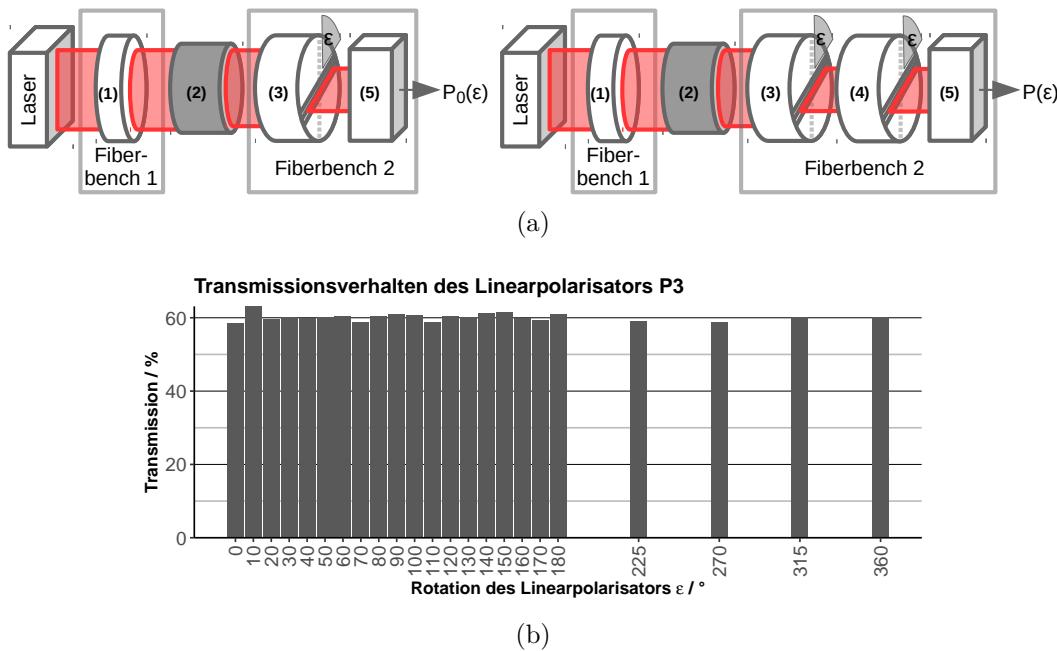


Abbildung B.3.: Transmissionsverhalten von **P3** gegenüber parallel polarisiertem Licht. *Versuchsaufbau:* Der Laserstrahl wird durch den Depolarisator (1) und eine optische Faser (2) depolarisiert. Der auxilliare Linearpolarisator (3) polarisiert die Lichtwelle entlang eines beliebigen Winkels  $\varepsilon$  parallel zum charakterisierten Polarisator (4). Das Powermeter (5) misst die Leistung  $P$ . Details siehe Anhang A.1 Seite ii. Der Transmissionsgrad wird als Quotient  $P(\varepsilon)/P_0(\varepsilon)$  berechnet.

**P3** dar. Analog zum Transmissionsversuch von **P1** und **P2** ist die Polarisationsebene der eingehenden Strahlung immer parallel zum rotierten Linearpolarisator **P3** ausgerichtet. Wie erwartet, ist der Transmissionsgrad unabhängig von der Rotation des Polarisators. Anders als bei den bereits charakterisierten Polarisatoren, weist **P3** ein schlechteres Transmissionsverhalten auf; 60 % des parallel polarisierten Lichtes passiert den Filter. Bei **P1** und **P2** sind es 86 %.

## B.2. Halbwellenplatten

Die Charakterisierung der Halbwellenplatten erfolgt anhand von zwei Experimenten: Es wird überprüft, ob die Rotation einer Wellenplatte gegen die Polarisationsebene der einfallenden Strahlung einen Einfluss ihr Transmissionsverhalten hat. Für eine ideale Halbwellenplatte wird keine Abhängigkeit der Transmission von der Orientierung der Wellenplatte erwartet [10]. Mit dem zweiten Experiment wird geprüft, ob die Halbwellenplatte die Polarisationsebene der einfallenden Strahlung dreht und wie dieser Drehwinkel mit der Rotation der Halbwellenplatte gegen die ursprüngliche Orientierung der Polarisationsebene zusammenhängt. Eine ideale Wellenplatte dreht die Polarisationsebene des Lichts in linearer Abhängigkeit zur Orientierung der Wellenplatte [10].

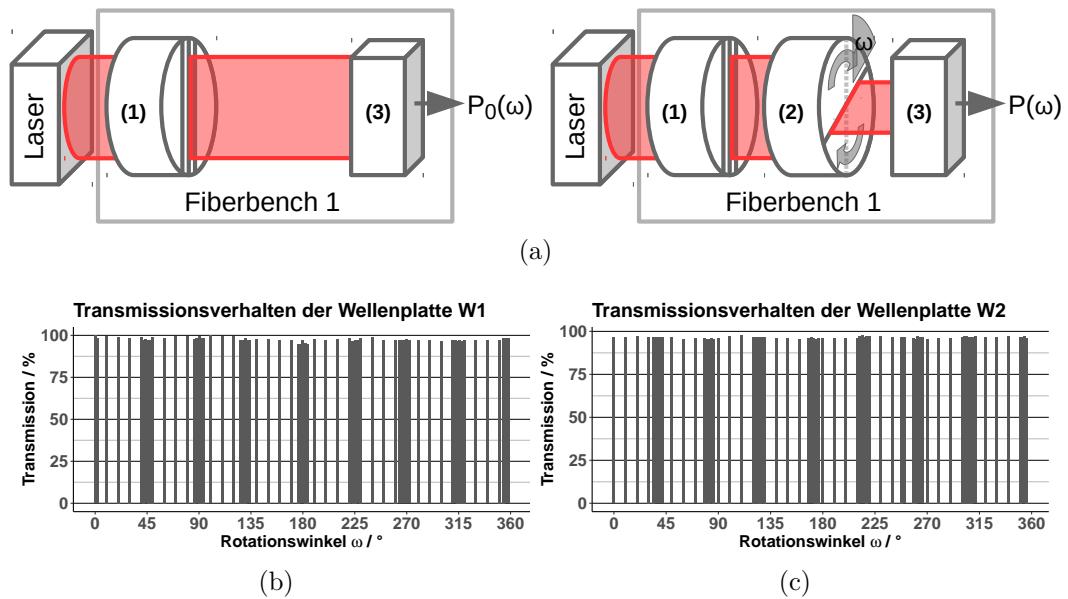


Abbildung B.4.: Transmissionsverhalten von **W1** und **W2** gegenüber linear polarisierter Strahlung. *Versuchsaufbau:* Der Laserstrahl wird durch Polarisator (1) entlang einer konstanten Achse linear polarisiert. Die Wellenplatte (2) wird um beliebige Winkel  $\omega$  gegen die Polarisationsebene rotiert. das Powermeter (3) misst die Leistung  $P$ . Details siehe Anhang B Seite iv. Der Transmissionsgrad wird als Quotient  $P(\omega)/P_0(\omega)$  berechnet.

Das Ergebnis des ersten Experiments ist in Abbildung B.4 dargestellt. Das Transmissionsverhalten der Halbwellenplatten **W1** und **W2** zeigt, wie erwartet, keine Abhängigkeit von ihrer Orientierung. Linear polarisiertes Licht wird für eine beliebige Ausrichtung seiner Polarisationsebene zu 96 % (**W2**) bzw. 98 % (**W1**) transmittiert.

Abbildung B.5 zeigt die Eigenschaft der Halbwellenplatten die Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung zu drehen. Weil die Messung der Transmission, wie Abbildung B.5 illustriert, mit zwei Linearpolarisatoren erfolgt, die orthogonal zueinander stehen, entspricht ein Transmissionsgrad von 100 % einer Rotation der Polarisationsebene um 90° oder 270°. Ein Transmissionsgrad von 0 % entspricht analog einer Rotation der Polarisationsebene um 0° oder 180°. Beide Halbwellenplatten zeigen das Gleiche Verhalten: Die Transmission ändert sich periodisch und besitzt dabei eine Periodenlänge von 90°. Da die Rotation einer Polarisationsebene um 180° die Ebene in sich selbst überführt, zeigt Abbildung B.5 das zu erwartende Verhalten einer Halbwellen-

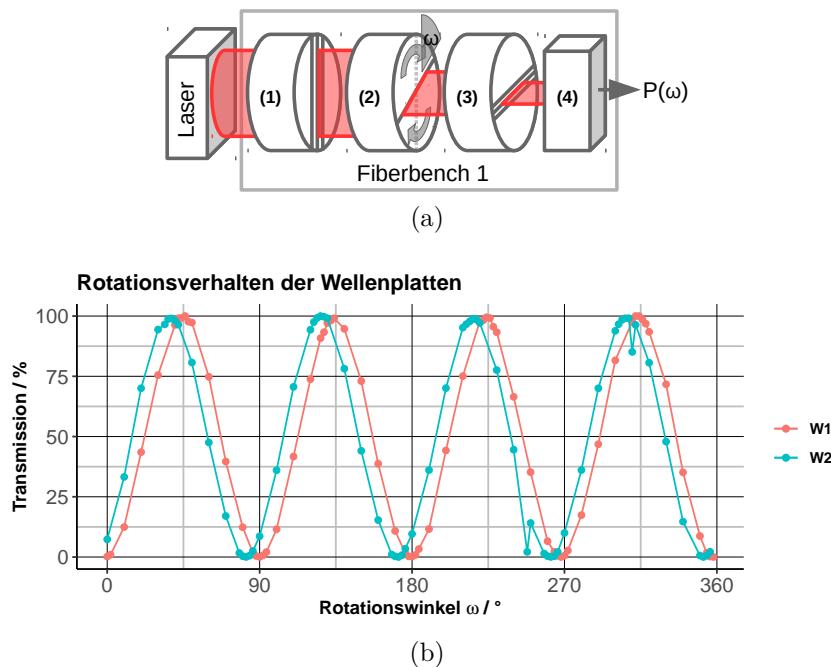


Abbildung B.5.: Einfluss der Halbwellenplatten **W1** und **W2** auf die Orientierung der Polarisationsebene linear polarisierter Strahlung. *Versuchsaufbau:* Der Linearpolarisator (1) ist parallel zum Laser ausgerichtet und sorgt für einen maximalen Polarisationsgrad, bevor die Polarisationsebene durch die Halbwellenplatte (2) gedreht wird. Die Wellenplatte wird um beliebige Winkel  $\omega$  gegen (1) verdreht. Der Linearpolarisator (3) ist orthogonal zu (1) orientiert und das Powermeter (4) misst die Laserleistung  $P(\omega)$ . Details siehe Anhang B Seite iv. Der Transmissionsgrad wird aus dem Messwerte  $P(\omega)$  und dem Maximum der Messwerte  $P_{max}$  als Quotient  $P(\omega)/P_{max}$  berechnet.

platte: Die Polarisationsebene von linear polarisierter Strahlung, die um einen Winkel  $\omega$  gegen die schnelle optische Achse der Wellenplatte gedreht ist, um den Winkel  $2\omega$  zu rotieren. Weil die Halbwellenplatten nicht perfekt in ihren Halterungen ausgerichtet sind, liegen die Extrempunkte des Rotationsverhaltens an unterschiedlichen Stellen. Die Lage der schnellen optischen Achse von **W1** stimmt allerdings sehr gut mit der Ausrichtung der Wellenplattenhalterung überein, sodass für **W1** die  $0^\circ$ -Position einer Drehung um  $0^\circ$  entspricht.