

## Kapitel 2

# Geschichtliche Entwicklung

### 2.1 Entdeckung der optischen Frequenzverdopplung

Nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung in Materialien hängen sehr stark von deren Symmetriestruktur ab und können nur mit sehr hohen Lichtintensitäten erzeugt werden. Somit war eine experimentelle Bestätigung dieser Effekte erst nach der Entwicklung des Lasers (Maiman, 1960 [2]), einer Lichtquelle mit ausreichend hoher Intensität, möglich. Die optische Frequenzverdopplung wurde folgerichtig zum ersten Mal 1961 von Franken et al. in einem nichtinversionssymmetrischen Quarzkristall [3] und kurze Zeit später von Terhune et al. [4] in einem inversionssymmetrischen Kalkspatkristall beobachtet. Unter Inversionssymmetrie versteht man im Festkörperphysikalischen Sinn Kristallstrukturen, die sich durch eine Drehung um  $180^\circ$  auf sich selbst abbilden lassen. Obwohl SHG nur in nichtinversionssymmetrischen Materialien möglich sein sollte (siehe 3.2), wurde der Effekt in den folgenden Jahren auch in verschiedenen anderen Stoffsystemen mit Inversionssymmetrie nachgewiesen, darunter waren Metalle, Halbleiter, Dielektrika und Flüssigkeiten. In einer Übersichtsveröffentlichung von Bloembergen sind viele dieser Untersuchungen, neben den bis zu diesem Zeitpunkt bestehenden theoretischen Arbeiten, zusammengefasst [5]. Allgemein konnte bis dahin keine große Sensitivität des Signals von der Oberfläche festgestellt werden, so dass der Signalursprung auf Volumeneffekte, resultierend aus Dipol- und Quadrupolbeiträgen, und nur zu einem ganz geringen Anteil auf eine dünne Schicht an der Oberfläche zurückgeführt wurde.

### 2.2 Grenzflächensensitivität des Effekts

Die hohe Oberflächensensitivität von SHG wurde zum ersten Mal von Brown und Matusoka erwähnt [6]. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten gelang es ihnen zu zeigen, dass ein frisch aufgedampfter Silberfilm auf einem Substrat unter Vakuum ein deutlich stärkeres SHG-Signal liefert als unter Umgebungsbedingungen. Chen et al. zeigten eine

noch stärkere Signaländerung bei der Abscheidung von Natrium auf einer Germanium-Oberfläche [7]. Trotz dieser Ergebnisse, die eine Grenzflächensensitivität der SHG an inversionssymmetrischen Materialien eindeutig aufzeigten, dauerte es bis in die frühen 80er Jahre, bevor dieser Effekt an Bedeutung für die Oberflächencharakterisierung gewann. Immerhin wurde in der Zwischenzeit die theoretische Beschreibung weiterentwickelt. Rudnick und Stern waren dabei die Ersten, die 1971 den Symmetriebruch an der Oberfläche als Ursache für die beobachtete Frequenzverdopplung bei inversionssymmetrischen Materialien betrachteten [8]. Simon et al. zeigten zum ersten Mal, dass auch Oberflächenplasmonen zur Erzeugung von SHG-Strahlung führen können [9].

### 2.3 Oberflächenuntersuchungen

1982 wurde mit dem Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser) ein Kurzpuls laser entwickelt [10], der Lichtpulse im Femtosekundenbereich bei sehr hohen Repetitionsraten liefert und damit aufgrund der hohen Spitzenintensitäten und gleichzeitig niedrigen Energien eine ideale Lichtquelle für die Erzeugung von SHG darstellt. Ab diesem Zeitpunkt gewann der Effekt auch deutlich an Bedeutung. Eine Anwendung war dabei die Untersuchung verstärkender Effekte an der Oberfläche (Surface Enhanced SHG), ähnlich zum (Surface Enhanced) Raman Effekt [11]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Adsorptions- und Desorptionsvorgänge über SHG beobachtet und dabei sogar Adsorbatmonoschichten detektiert werden können [12]. In weiteren Messungen wurde die Zeitauflösung der Methode ausgenutzt, um die Dynamik solcher Vorgänge zu beobachten [13]. Die oberflächenspezifische Spektroskopie mittels resonanter SHG wurde zum ersten Mal 1982 realisiert [14]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von weiteren Arbeiten und die Methode hat sich im Bereich der Oberflächencharakterisierung allgemein etabliert. Einen guten Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten und aktuelle Entwicklungen bietet ein Übersichtsartikel von Williams und Beattie [15].

### 2.4 SHG an Partikelgrenzflächen

Eine Anwendung der SHG-Spektroskopie zur Untersuchung von Partikeloberflächen galt lange Zeit als ausgeschlossen, da Partikelsysteme (im räumlichen und zeitlichen Mittel) ein inversionssymmetrisches System darstellen. Der Symmetriebruch an den Oberflächen sollte sich im Mittel aufheben. Erst 1996 gelang es der Gruppe von Eienthal zu zeigen, dass diese Annahme nur bedingt richtig ist und von den betrachteten Größenskalen abhängt (siehe Abschnitt 3.3). Es gelang, SHG-Signale eines auf der Oberfläche 1  $\mu\text{m}$  großer Polystyrolpartikeln (PSP) adsorbierten Farbstoffs nachzuweisen, und somit zu zeigen, dass auch Partikeloberflächen über SHG messtechnisch zugänglich sind [1].

Inzwischen können in der Literatur verschiedene SHG-Messungen an partikulären Systemen gefunden werden. Zu den untersuchten Partikeln gehören Polymerkugeln [16–24], Öltröpfen in wässrigen Emulsionen [17], Liposomen [25–28], Keramik- [29] und amorphe Rußpartikeln [30]. Abgesehen von [20] stammen alle diese Arbeiten aus zwei Arbeitsgruppen (Professor K. B. Eisenthal, Columbia University, New York und Professor H. L. Dai, University of Pennsylvania). Inhalt der meisten dieser bisher durchgeführten Untersuchungen war die Adsorption eines Farbstoffs auf den jeweiligen Partikeln. Lediglich eine Arbeit zeigt das Potential der Methode zur Oberflächenpotentialmessung auf [18], eine weitere Arbeit betrachtet das Streulichtverhalten des SHG-Signals [20]. Auch erste theoretische Arbeiten zur SHG-Erzeugung an Partikeln wurden inzwischen veröffentlicht [31–36].

Die noch überschaubare Anzahl an Veröffentlichungen zeigt zwar insgesamt, dass mittels SHG die Oberflächen aller inversionssymmetrischen Mikropartikeln untersucht werden können, solange sie für Licht zugänglich sind und eine Mindestgröße überschreiten. Es wird aber gleichzeitig deutlich, dass noch enormer Entwicklungsbedarf zur Optimierung der Methode besteht. Einen guten Überblick über bisher durchgeführte SHG-Untersuchungen an Partikeloberflächen bietet eine Übersichtsarbeit von Eisenthal [37].

## 2.5 Hyper-Rayleigh Streuung

Bei sehr kleinen Partikeln (in der Größenordnung unterhalb 30 nm) löschen sich die SHG-Grenzflächensignale aus. In solchen Systemen kann aber inkohärente SHG, die sogenannte Hyper-Rayleigh Streuung (HRS) gemessen werden, die zum ersten Mal 1965 in einer homogenen Lösung beobachtet wurde [38]. Lange Zeit fand der Effekt jedoch keine Beachtung, bis er von Clays und Persoons 1991 zum ersten Mal zur Bestimmung molekularer Hyperpolarisierbarkeiten ausgenutzt wurde [39]. Seitdem gewann die HRS enorm an Bedeutung für die Untersuchung molekularer Systeme [40]. Das erste Experiment an einer nanoskaligen Suspension von Vance et al. lies jedoch noch bis 1998 auf sich warten [41]. Darin wurde gezeigt, dass bei 10 nm großen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in wässriger Suspension die Signalstärke von der chemischen Zusammensetzung an der Grenzfläche Siliziumdioxid/Wasser abhängt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass auch mittels HRS Partikeloberflächen untersucht werden können. Tatsächlich wurde auch in anderen Arbeiten ein Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das HRS-Signal beobachtet. So konnten Zhang et al. die Adsorption von Proteinen auf 10 nm große Goldnanopartikeln [42], sowie von Pyridin auf 5 nm großen Kadmiumsulfidpartikeln nachweisen [43]. Grundsätzlich handelt es sich bei der HRS jedoch um einen Volumeneffekt mit enormer Form- und Größensensitivität. In einem der ersten HRS-Experimente, ebenfalls von Vance et al. durchgeführt, wurde z. B. eine durch NaCl-Zugabe initiierte Agglomeration von 13 nm großen Goldpartikeln beobachtet [44]. Bereits früheste Stadien des Agglomerationsprozesses bei sehr geringer Salzzugabe konnten mittels HRS aufgelöst

werden, während das lineare Streulicht erst bei höheren Salzkonzentrationen zu Intensitätsänderungen führte. Die Ursache für die ansteigenden HRS-Signale liegt dabei in der Verringerung der Symmetrie des Systems aufgrund der Aggregation. Inzwischen wurden verschiedenste Nano- und Mikrostrukturen in homogenen Lösungen mittels HRS untersucht. Darunter sind Nanopartikeln aus Silber [45–47], Gold [48, 49], Kupfer und Platin [46], sowie mit Gold bedeckte Silberpartikeln [50] aber auch mizellare Strukturen, die im weiteren Sinne auch partikuläre Systeme darstellen [51].

# Kapitel 3

## Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Grundlagen zur Entstehung von nichtlinearen optischen Effekten zweiter Ordnung dargestellt werden. Insbesondere die Grenzflächensensitivität und die Signalerzeugung an Partikelgrenzflächen werden diskutiert.

### 3.1 Nichtlineare Optische Effekte zweiter Ordnung

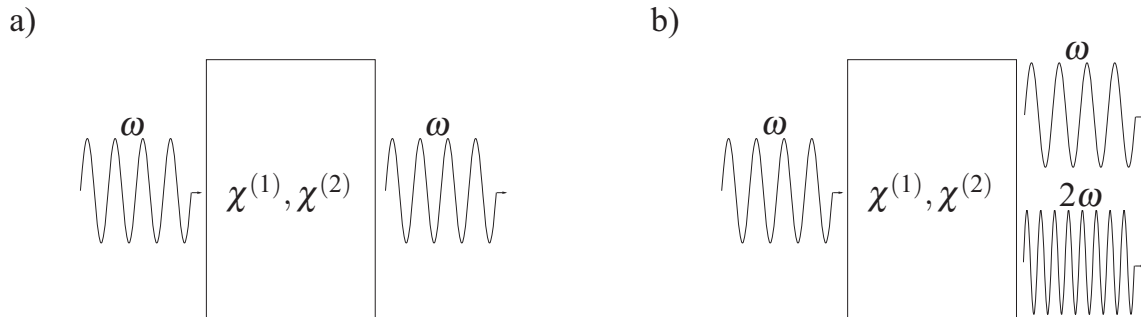
Ist ein Medium einem elektromagnetischen Feld (E-Feld) ausgesetzt, so wird in ihm eine Polarisation ( $P$ ) induziert, welche mathematisch als Reihenentwicklung der Feldstärke ( $E$ ) dargestellt werden kann [52–54]:

$$P = P^{(0)} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E}_{P^{(1)}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot EE}_{P^{(2)}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot EEE}_{P^{(3)}} + \dots \quad (3.1)$$

Darin ist  $P^{(0)}$  die statische Polarisation des Mediums und  $\chi^i$  ein Tensor  $i$ -ter Ordnung, die sogenannte Suszeptibilität  $i$ -ter Ordnung. In der linearen Optik sind die Feldstärken gering und die Polarisation wird somit proportional zur Feldstärke des einfallenden Lichts. Das aufgrund der oszillierenden Polarisation emittierte Licht besitzt daher die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle. Bei stärkeren Intensitäten, beispielsweise von einem Pulslaser, tragen auch die höheren Ordnungen der Suszeptibilität zur Polarisation bei. Gleichung 3.2 zeigt die Polarisation zweiter Ordnung  $P^{(2)}$  für ein anregendes E-Feld, welches sich aus zwei monochromatischen Wellen zusammensetzt ( $E = E_1(r)\cos(\omega_1 t) + E_2(r)\cos(\omega_2 t)$ ). In diesem Fall wird, zusätzlich zur linearen Antwort, Licht mit der doppelten Frequenz der anregenden Welle ( $2\omega_1, 2\omega_2$ ), Licht mit der Summen- ( $\omega_1 + \omega_2$ ) und der Differenzfrequenz ( $\omega_1 - \omega_2$ ) erzeugt:

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_1 E_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_2 E_2 + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_1 E_2 \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_1^2 [1 - \cos(2\omega_1 t)] + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_2^2 [1 - \cos(1 - 2\omega_2 t)] \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 [\cos(\omega_1 t + \omega_2 t) + \cos(\omega_1 t - \omega_2 t)]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Diese Effekte werden Frequenzverdopplung (englisch: Second Harmonic Generation, SHG), Summenfrequenzbildung (englisch: Sum Frequency Generation, SFG) und Differenzfrequenzbildung (englisch: Difference Frequency Generation, DFG) genannt und beruhen auf der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$ . Handelt es sich bei



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der SHG: a) Bei moderaten Lichtintensitäten des einfallenden Lichtes entspricht die Signalfrequenz der Anregungsfrequenz. b) Bei sehr hohen Intensitäten kann zusätzlich Licht der doppelten Anregungsfrequenz entstehen.

dem anregenden Licht nur um eine monochromatische Welle ( $E_1 = E_2$  und  $\omega_1 = \omega_2$ ), findet ausschließlich SHG statt. Die Polarisation zweiter Ordnung

$$P_{2\omega} = P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega E_\omega \quad (3.3)$$

führt damit zur Erzeugung eines E-Feldes  $E_{2\omega}$  (siehe Abbildung 3.1), welches proportional zu  $P_{2\omega}$  und damit zum Quadrat der einfallenden Feldstärke  $E_\omega$  ist:

$$E_{2\omega} \propto P_{2\omega} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega E_\omega. \quad (3.4)$$

Die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts  $I_{2\omega}$ , welche proportional zum Quadrat der elektromagnetischen Feldstärke  $E_{2\omega}$  ist, entspricht der eigentlichen Messgröße:

$$I_{2\omega} \propto E_{2\omega}^2 \propto \left( \chi^{(2)} E_\omega^2 \right)^2 \propto \left( \chi^{(2)} I_\omega \right)^2. \quad (3.5)$$

Darin steht  $I_\omega$  für die Intensität des anregenden Lichts der Frequenz  $\omega$ . Inhalt dieser Arbeit ist die Etablierung der SHG zur Charakterisierung von Partikelgrenzflächen, so dass im Folgenden nur noch dieser Effekt betrachtet wird.

## 3.2 SHG an Grenzflächen

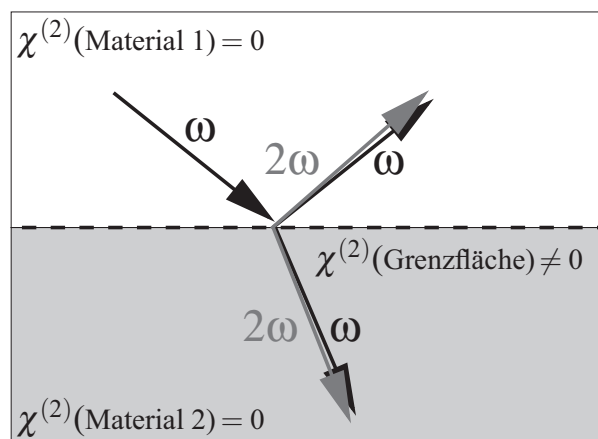
In inversionssymmetrischen Materialien – dazu gehören alle amorphen Feststoffe, alle Flüssigkeiten und Gase, sowie auch viele kristalline Stoffe (siehe Tabelle in Anhang A.3) – können nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung nicht beobachtet werden:  $P^{(2)}$  ist direkt proportional zum Quadrat der einfallenden Feldstärke  $E_\omega$ :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E_\omega^2. \quad (3.6)$$

Ein Vorzeichenwechsel des Feldes ( $E_\omega(r, t) \rightarrow -E_\omega(r, t)$ ) muss bei Inversionssymmetrie des Materials zu einem Vorzeichenwechsel der Polarisation führen:

$$-P^{(2)} = \chi^{(2)} (-E_\omega)^2 = \chi^{(2)} E_\omega^2 = P^{(2)}. \quad (3.7)$$

Diese Bedingung erfordert, dass  $P^{(2)} = -P^{(2)}$  ist und somit, dass  $\chi^{(2)}$  und damit  $P^{(2)}$  verschwinden. Mikroskopisch betrachtet bedeutet die Inversionssymmetrie, dass sich zu jedem Molekül innerhalb des Materials ein zweites Molekül in unmittelbarer Umgebung finden lässt, welches genau entgegengesetzt dem ersten Molekül ausgerichtet ist. Bei Anregung der Moleküle durch ein E-Feld hoher Intensität, wird von beiden Molekülen ein frequenzverdoppeltes Signal erzeugt. Die Signale sind aber zueinander um eine halbe Phase verschoben und löschen sich somit gegenseitig aus. Das makroskopische Gesamtsignal verschwindet.



**Abbildung 3.2:** Der Symmetriebruch an der Grenzfläche zwischen zwei inversionssymmetrischen Materialien bewirkt eine nicht verschwindende Suszeptibilität zweiter Ordnung. Eine Anregung durch Licht hoher Intensität führt damit zu SHG in Reflexions- und Transmissionsrichtung.

Befinden sich nun zwei inversionssymmetrische Materialien in Kontakt, wird die Symmetrie des Systems an der Grenzfläche gebrochen. Außerhalb eines Materials sind keine Moleküle vorhanden, die zu destruktiver Interferenz der von den Grenzflächenmolekülen erzeugten Signale führen. Somit ist die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  an der Grenzfläche von Null verschieden und SHG findet statt (siehe Abbildung 3.2). Die Grenzfläche ist in diesem Sinne als der räumliche Bereich zwischen zwei Materialien definiert, in dem die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  von Null verschieden ist. Die Ausdehnung dieses Bereichs entspricht wenigen Moleküllagen und liegt in der Größenordnung weniger Nanometer.

SHG ist somit ideal zur Charakterisierung von Grenzflächen geeignet, da das Signal ausschließlich an der Grenzfläche entsteht und entsprechend von deren Beschaffenheit abhängt. Die charakteristische Größe ist dabei die Grenzflächensuszeptibilität  $\chi^{(2)}$ , welche



sich durch Aufsummierung aller molekularen Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta$  der Grenzflächenmoleküle ergibt:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \sum_{lmn} T_{ijk}^{lmn} \beta_{lmn}^{(2)} \approx N \langle \beta \rangle. \quad (3.8)$$

Dabei ist  $T$  die Euler-Rotationsmatrix, die ein System von Laborkoordinaten  $(i, j, k)$  in Molekülkoordinaten  $(l, m, n)$  überführt. Die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  beschreibt die nichtlineare Antwort eines einzelnen Moleküls und ist ein Tensor dritter Ordnung. Das generierte frequenzverdoppelte E-Feld eines einzelnen Moleküls hängt damit von der Orientierung des Moleküls zur Einfallrichtung des anregenden Lichtes ab. Die Aufsummierung entspricht in guter Näherung dem Produkt aus der Anzahl  $N$  an Grenzflächenmolekülen und deren über alle Raumrichtungen gemittelten Hyperpolarisierbarkeit  $\langle \beta \rangle$ . Die Intensität des nichtlinearen Signals ist damit, unter Verwendung von Gleichung 3.5, ein direktes Maß für die Anzahl der Grenzflächenmoleküle:

$$I_{2\omega} \propto E_{2\omega}^2 \propto (N \langle \beta \rangle)^2 I_{\omega}^2. \quad (3.9)$$

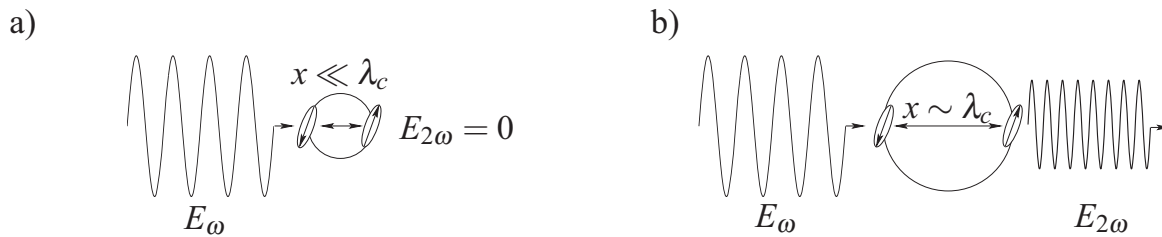
Somit eignet sich der Effekt zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen, da dort die Anzahl der Grenzflächenmoleküle verändert wird. Durch polarisationsabhängige Messungen des SHG-Signals bei einer Zweistrahlordnung können außerdem die einzelnen Tensorelemente von  $\chi^{(2)}$  bestimmt werden. Eine weitere Anwendung der SHG-Spektroskopie besteht somit in der Charakterisierung der Orientierung von Grenzflächenmolekülen.

### 3.3 Partikelgrenzflächen als Spezialfall

Bei einem Partikelsystem handelt es sich im Allgemeinen um ein inversionssymmetrisches System, so dass lange Zeit eine Verwendung von SHG zur Untersuchung von Partikeloberflächen ausgeschlossen wurde. Eistenthal et. al gelang es Ende der 90 Jahre zu zeigen, dass in solchen Systemen zwischen einer mikro- und einer makroskopischen Inversionssymmetrie unterschieden werden muss [1]. Besitzen die zu untersuchenden Partikel eine Mindestgröße, so kann ein nichtlineares optisches Signal beobachtet werden, welches, analog zu den Signalen an planaren Oberflächen, direkte Informationen über die Oberflächeneigenschaften enthält. Die Erklärung für das Auftreten von SHG-Signalen an partikulären Grenzflächen kann anhand eines einfachen mikroskopischen Modells veranschaulicht werden (siehe Abbildung 3.3). Unter der Annahme, dass zwei Moleküle, die entgegengesetzt zueinander ausgerichtet sind, sich zueinander im Abstand  $x$  befinden ist das Gesamtsignal, welches sich aus der Interferenz der beiden Einzelsignale ergibt, durch die Phasendifferenz  $\Delta k \cdot x$  bestimmt:

$$E_{2\omega} \propto \beta \cdot \left(1 - e^{i\Delta k \cdot x}\right) \cdot E_{\omega} E_{\omega}. \quad (3.10)$$





**Abbildung 3.3:** Optische Frequenzverdopplung an Partikelgrenzflächen. a) Aufgrund von destruktiver Interferenz verschwindet bei kleinen Partikeln das Gesamtsignal. b) Sind die Partikeln ausreichend groß kann eine Verstärkung der Signale beobachtet werden.

Dabei ist  $\beta$  die Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls und  $\Delta k$  die Differenz der Beträge der Wellenvektoren des anregenden und des frequenzverdoppelten Lichtes, welche als eine inverse Kohärenzlänge ( $\lambda_c$ ) des Prozesses verstanden werden kann:

$$\Delta k = 1/\lambda_c = \frac{2\omega}{c} [n(2\omega) - n(\omega)]. \quad (3.11)$$

Es ist offensichtlich, dass bei Abständen, die deutlich kleiner sind als diese Kohärenzlänge ( $x \ll \lambda_c$ , d.h.  $|\Delta k \cdot x| \ll 1$ ), das Gesamtsignal aufgrund von destruktiver Interferenz verschwindet. Ist dagegen  $|\Delta k \cdot x| \approx \pi$ , was (abhängig von den betrachteten Wellenlängen und Materialien) Partikeldurchmessern in der Größenordnung von etwa  $1 \mu\text{m}$  entspricht, kann sogar eine Signalverstärkung aufgrund von konstruktiver Interferenz beobachtet werden. 1996 gelang es zum ersten Mal experimentell nachzuweisen, dass Moleküle auf der Oberfläche sphärischer Partikeln zu SHG-Signalen führen [1]. Dazu wurde Malachitgrün (MG), ein kationischer Farbstoff mit sehr hoher Hyperpolarisierbarkeit, auf der Oberfläche von  $1 \mu\text{m}$  großen Polystyrolkugeln (PSK) adsorbiert und der Unterschied der SHG-Signale zwischen bedeckten und unbedeckten Partikeln gemessen. Kurze Zeit später gelang es der gleichen Arbeitsgruppe mittels des SHG-Signals eine Adsorptionsisotherme aufzunehmen [17].

Die Mindestgröße, bei der noch Signale zu beobachten sind, hängt von den verwendeten Wellenlängen und dem Brechungsindex der Partikeln und des umgebenden Mediums ab. Bei den kleinsten bisher untersuchten Partikeln handelt es sich um PSK mit einem Durchmesser von etwa  $50 \text{ nm}$  [23, 24]. In der hier vorgestellten Arbeit wurden neben solchen Partikeln auch Siliziumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von  $30 \text{ nm}$  erfolgreich mit SHG charakterisiert (siehe Abschnitt 7.6).

### 3.4 Hyper-Rayleigh Streuung an Nanopartikeln

Wird die Kohärenzlänge  $\lambda_c$  des Prozesses deutlich größer als der Partikeldurchmesser, so führt die destruktive Interferenz der an entgegengesetzt ausgerichteten Molekülen erzeugten SHG-Signale zum Verschwinden des Gesamtsignals. Da in einer isotropen

Umgebung im Mittel keine bevorzugte Orientierung der Partikeln vorliegt, ist somit keine SHG zu beobachten. Eine Grenzflächenuntersuchung nanoskaliger Partikeln mit der Methode ist damit nicht möglich.

In solchen Systemen wurde jedoch schon frühzeitig inkohärente SHG-Strahlung, die so genannte HRS, beobachtet. Diese entsteht durch räumliche und zeitliche Dichtefluktuationen, welche die Inversionssymmetrie in homogenen Suspensionen kurzzeitig brechen. Theoretische Betrachtungen [55] zeigen, dass die Intensität dieser Strahlung (analog zur SHG) quadratisch von der anregenden Laserintensität  $I_\omega$ , jedoch im Gegensatz zur SHG linear und nicht quadratisch von der Anzahldichte  $N$  der Partikeln abhängt. Außerdem können Beiträge unterschiedlicher Komponenten der Lösung einfach aufsummiert werden, da es sich um inkohärente und damit nicht interferierende Signale handelt:

$$I_{2\omega,HRS} = G_f (N_L \langle \beta_L^2 \rangle + N_S \langle \beta_S^2 \rangle) I_\omega^2 \quad (3.12)$$

Die Indices  $L$  und  $S$  stehen für das Lösungsmittel und die zu untersuchende Probe.  $G_f$  ist ein Korrekturfaktor der u. a. lokale Feldkorrekturen berücksichtigt und  $\beta$  die jeweilige Hyperpolarisierbarkeit.

Gleichung 3.12 veranschaulicht, dass die HRS zur Bestimmung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_S$  von Nanopartikeln verwendet werden kann, wenn  $\beta_L$  des Lösungsmittels bekannt ist. Clays und Persoons [39, 56–58] etablierten diese Methode als „die Methode der Wahl“ zur Bestimmung von Hyperpolarisierbarkeiten flüssiger Systeme [40, 55, 59].