

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
Physik-Department der Technischen Universität München

Spektral hochauflösende, nichtresonante
Femtosekunden-CARS-Spektroskopie in der Gasphase

Tobias Lang

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr. Dr. h.c. K.-L. Kompa,
Ludwig-Maximilians-Universität München
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. A. Laubereau
3. Univ.-Prof. Dr. W. Kiefer,
Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
(schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 14.12.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 13.3.2001 angenommen.

Abstract

The greater number of chemical reactions evolves without the participation of electronically excited states. Attempts to elucidate or even control reaction mechanisms thus call for a detailed comprehension of the ground state dynamics. A wide variety of time resolved techniques has been developed to this end, among which CARS (*coherent anti-Stokes Raman scattering*) has proven to be exceptionally suitable to study homonuclear molecules. Gas phase CARS experiments with femtosecond time resolution mostly relied on resonance enhanced four-wave mixing, or on non-resonant degenerate four-wave mixing (DFWM).

This thesis introduces a novel type of non-resonant fs-CARS spectroscopy which permits directly to determine molecular anharmonicities with high spectral resolution. 2- and 5-atomic molecules have been studied under cell-, flame-, and molecular beam conditions. The non-resonant four-wave mixing process induced a coupling of the rotational levels of the ground- and the first vibrationally excited states and hence gave rise to the formation of a wave packet which was monitored in the time domain. Since the transient signal is dominated by Raman Q-branch transitions ($\Delta v = +1$ and $\Delta J = 0$), the experimental transients – in first-order approximation – remain unaffected by either rotational, or vibrational constants.

This technique has been applied to H₂ to measure the anharmonic first- and second-order correction terms, α and β , of the rotational constant B_e to better than $\sim 10^{-5}\text{cm}^{-1}$. On N₂ the vibrational anharmonicity, $\omega_e x_e$, has been determined with high resolution. The high relative spectral resolution of the CARS setup ($< 10^{-5} : 1$) also allows to determine collisionally induced line shifts under extreme conditions of pressure and temperature. In contrast to frequency domain experiments which suffer from the difficulty to discriminate between resonant and non-resonant signal contributions, the fs-CARS scheme exhibits an excellent selectivity against non-resonant background. This virtue has been put to advantage to determine new line-shift coefficients in H₂-Ar mixtures showing a significant J -dependence.

The installation of a molecular beam setup enhanced the spectral resolution still further, owing to the drastically reduced intermolecular collision rate and the ensuing increased T_2 times. The constant α of the vibrational modes ν_1 and ν_2 of acetylene (C₂H₂) could thus be measured with unprecedented accuracy. Interferences between the O-, Q-, and S-branches gave rise to a heterodyne signal from which the rotational constant B_e could be extracted.

The modulation depth of the CARS transients scaled with kT/B_e , which was exploited to perform precision thermometry on H₂ and N₂. The obtained rotational temperatures carried statistical errors of only a few Kelvin. Applying fs-CARS to N₂ allowed to probe the local temperature within a Bunsen-type methane/air diffusion flame with an uncertainty of $\Delta T = 10$ K.

Among thermometrical methods, fs time-resolved CARS stands out as it provides high spatial resolution, background-free detection, and discrimination

against non-resonant background. An innovative single-shot modification of the fs-CARS technique which we have developed introduces these advantages to the diagnostics of turbulent combustion processes. To this end, chirped probe pulses have been used which linearly map the temporal evolution of the molecular dynamics onto the spectral evolution of the CARS signal. The analytical description of this direct mapping hence does not involve a Fourier transformation between time- and frequency-domain. Since the technique uses one single fs-pulse sequence to determine the temperature via the modulation depth, it is self-referencing and robust against pulse-to-pulse fluctuations of the laser source. The pulse repetition rate (1–5kHz) exceeds that of conventional thermometry setups by almost two orders of magnitude, which is an additional benefit.

The results that have been obtained thus far suggest to pursue two promising goals: a) Determine the anharmonicities of more complex molecules with unprecedented accuracy, and, b), achieve control of the excitation step. Opening experiments addressing the latter would aim at a manipulation of the thermal rotational distribution of vibrationally excited molecules, and be followed by feasibility studies of non-resonant Raman ladder climbing to selected vibrational states using phase-modulated laser pulses.

The novel chirped-pulse fs-CARS technique should also be implemented in experiments of *coherent control* as an advanced single shot detection scheme to monitor not only the targeted product channel but also dynamic response of the excited system. Beyond this, the concept could prove useful in the realization of very fast molecular feedback loops which are programmed not only to populate a specific target state, but rather a well-defined coherent superposition of different molecular eigenstates (e.g. temporal and spatial focussing of a wavepacket inside an anharmonic molecular potential).

Zusammenfassung

An vielen wichtigen chemischen Reaktionen sind unter gewöhnlichen Bedingungen keine elektronisch angeregten Zustände beteiligt, so daß die Untersuchung von molekularer Grundzustandsdynamik eine entscheidende Rolle für das Verständnis oder gar die Kontrolle von Reaktionsprozessen spielt. Unter den verschiedenen zeitaufgelösten Nachweistechniken spielt dabei CARS (*coherent anti-Stokes Raman scattering*) als empfindlicher Grundzustandsnachweis insbesondere für homonukleare Moleküle eine herausragende Rolle. Bisherige CARS-Experimente mit Femtosekundauflösung wurden in der Gasphase meist resonant verstärkt, oder aber elektronisch nichtresonant in der DFWM-Variante (*degenerate four-wave mixing*) realisiert. *Nichtresonantes Femtosekunden CARS* zur selektiven Anregung und Abfrage einzelner Vibrationsmoden wurde dagegen überwiegend auf die flüssige Phase angewandt.

In dieser Arbeit wird ein neuer Mischtyp nichtresonanter fs-CARS Spektroskopie zur direkten, spektral hochaufgelösten Bestimmung molekularer Anharmonizitäten vorgestellt. In Zellen-, Flammen- und Molekularstrahlexperimenten an 2- bis 5-atomigen Molekülen wurden die Rotationsniveaus des Grundzustandes und des ersten angeregten Vibrationszustandes über den nichtresonanten Vierwellenmischprozess kohärent miteinander gekoppelt und die entsprechende Wellenpaketdynamik zeitaufgelöst abgefragt. Im Experiment dominieren die Ramanübergänge des Q-Zweiges mit den Auswahlregeln $\Delta v = +1$ und $\Delta J = 0$, so daß sich in erster Ordnung weder Rotations- noch Vibrationskonstanten in den gemessenen Transienten auswirken.

Am H_2 -Molekül wurden mit dieser Methode die anharmonischen Korrekturterme zur Rotationskonstanten in erster (α) und zweiter (β) Ordnung mit einer Auflösung von wenigen 10^{-5} cm^{-1} bestimmt. An N_2 wurde direkt die Vibrationsanharmonizität $\omega_e x_e$ hochaufgelöst gemessen. Die hohe relative spektrale Auflösung des CARS-Aufbaus ($1:10^{-5}$ und besser) wurde weiter angewendet, um stoßinduzierte Verschiebungen der Q-Zweig-Ramanlinien des H_2 -Moleküls unter hohen Drücken zu messen. Während sich in der Frequenzdomäne resonante und nichtresonante Signalbeiträge oft nur schwer trennen lassen, zeigt das fs-CARS-Experimente eine hervorragende Selektivität gegenüber nichtresonantem Untergrund. So konnten in H_2 -Ar-Mischungen neue Linienverschiebungskoeffizienten mit einer signifikanten J -Abhängigkeit bestimmt werden.

Die spektrale Auflösung wurde durch den Aufbau einer Molekularstrahlapparatur weiter verbessert, in welcher sich die T_2 -Zeiten aufgrund der nahezu stoßfreien Bedingungen stark vergrößern. Damit konnten am Acetylen-Molekül (C_2H_2) die Konstante α für die Schwingungsmoden ν_1 und ν_2 mit höherer Genauigkeit als in bisherigen Experimenten bestimmt werden. An der ν_1 -Mode wurden außer der reinen Q-Zweig-Dynamik auch die Interferenzen zwischen O-, Q- und S-Zweig untersucht, welche als heterodyne Signale dem Q-Zweig-Untergrund aufgeprägt sind und ähnlich wie in der RCS-Methode (*rotational coherence spec-*

troscopy) eine direkte Bestimmung der Rotationskonstanten B_e ermöglichen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Modulationstiefe der fs-CARS-Transienten mit steigender Temperatur wie kT/B_e anwächst, was zur präzisen Temperaturbestimmung an den Probemolekülen H_2 und N_2 ausgenutzt wurde. Die in der Modellierung der experimentellen Daten ermittelten statistischen Temperaturfehler lagen im Bereich weniger Kelvin.

In einer Methanflamme an Luft wurde der enthaltene Stickstoff zur fs-CARS Temperaturmessung herangezogen. Die Temperatur der Flamme konnte anhand der stark modulierten fs-CARS Transiente auf $\Delta T = 10$ K genau bestimmt werden.

Gegenüber anderen Thermometrierverfahren liegen die Hauptvorteile der fs-zeitaufgelösten CARS-Methode in der hohen räumlichen Auflösung bei gleichzeitig untergrundfreier Detektion und Selektivität gegenüber nichtresonanten Untergrundprozessen. Um diese Vorteile auch in turbulenten Verbrennungsprozessen anwendbar zu machen, wurde eine neue Einzelschußvariante der fs-CARS Technik entwickelt. Dazu wurde die zeitliche Entwicklung der Moleküldynamik mithilfe gechirpter Abfragepulse linear (ohne eine dazwischengeschaltete Fouriertransformation) auf den spektralen Verlauf des CARS-Signales abgebildet. Hierdurch konnten die Modulationstiefen der Transienten und damit auch Temperaturen mit einer einzelnen fs-Pulssequenz bestimmt werden. Da immer nur Signalintensitäten innerhalb ein und desselben Laserpulses miteinander verglichen werden müssen (selbstreferenzierendes Verfahren), ist diese Technik relativ unempfindlich gegenüber Puls-zu-Puls Energieschwankungen des Lasers. Ein weiterer Vorteil dieser neuen Methode ist die gegenüber gewöhnlicher CARS-Thermometrie um zwei Größenordnungen höhere Repetitionsrate.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeichnen den Weg für mehrere weiterführende Entwicklungen vor: Einerseits sollte das vorgestellte experimentelle Schema eine Bestimmung der Anharmonizitäten komplexerer Moleküle mit bisher unerreichter Genauigkeit ermöglichen. Andererseits könnte der Versuch unternommen werden, den Anregungsschritt zu kontrollieren. Ein erstes Ziel wäre die Manipulation der thermischen Rotationsverteilung im vibrationsangeregten Molekül. Weiter wäre zu untersuchen, ob durch phasenmodulierte Laserpulse eine leiterförmige, nicht-resonante und selektive Ramananregung in höhere Vibrationsniveaus realisierbar ist.

Die neu entwickelte fs-CARS Einzelschußmethode könnte darüber hinaus in Experimenten zur kohärenten Kontrolle als neue *Nachweistechnik* eingesetzt werden. Mithilfe dieser Technik können nach der einmaligen Einstrahlung eines gezielt modulierten Laserfeldes nicht nur ein bestimmter Produktkanal sondern auch die dynamische Antwort des Mediums überwacht werden. So könnte dieses neue Nachweisschema zur Realisierung außerordentlich schneller, molekularer Rückkopplungsschleifen beitragen, deren Optimierungsziel nicht in der Besetzung eines einzelnen Endzustandes liegt, sondern als wohldefinierte kohärente Überlagerung mehrerer Eigenzustände (z.B. als fokussiertes Wellenpaket) formuliert ist.

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Publikationen enthalten:

M. Motzkus, T. Lang, K.-L. Kompa, *Dynamics of Ultrafast Chemical Reactions Studied with Femtosecond Four-Wave-Mixing-Techniques*, Proceedings of the Intern. Conf. on LASERS '98, STS Press (1998)

T. Lang, K.-L. Kompa, M. Motzkus, *Femtosecond CARS on H₂*, Chem. Phys. Lett. 310, (1999) 65-72

T. Lang, M. Motzkus, *Determination of line shift coefficients with femtosecond time resolved CARS*, J. Raman Spectrosc. 31, (2000) 65-70

T. Lang, M. Motzkus, *Determination of Temperature and Line Shift Coefficients with Femtosecond Time Resolved CARS*, Proceedings of ICORS 2000, Beijing, Wiley & Sons, New York (2000), 244-245

T. Lang, H.M. Frey, P. Beaud, M. Motzkus, *High Resolution Spectroscopy by fs-CARS in a Molecular Beam: Vibrational Anharmonicity, Rotational Constants and Isotope Shift in Polyatomic Molecules*, Proceedings of ICORS 2000, Beijing, Wiley & Sons, New York (2000), 362-363

T. Lang, H.-M. Frey, P. Beaud, M. Motzkus, *High Resolution Femtosecond CARS: Determination of Rotational Constants, Molecular Anharmonicity, Collisional Linewidths, and Temperature*, eingereicht bei J. Chem. Phys.

T. Lang, M. Motzkus, *Single Shot Femtosecond CARS Thermometry*, eingereicht bei Optics Letters

P. Beaud, H.-M. Frey, T. Lang, M. Motzkus, *Femtosecond CARS Thermometry in Methane/Air Flames*, eingereicht bei Chem. Phys. Lett.

meiner Catherine

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Vierwellenmischung (FWM) in der Zeitdomäne	4
1.1 Einführung in die Vierwellenmischung	4
1.1.1 Der CARS-Prozess	5
1.1.2 Phasenanpassung und CARS-Signalintensität	5
1.1.3 Die CARS-Suszeptibilität und nichtresonanter Untergrund	7
1.1.4 CARS in der Zeitdomäne	8
1.1.5 Wellenpaketedynamik im angeregten- und im Grundzustand	9
1.2 Nichtresonantes fs-CARS in der Gasphase	11
1.2.1 Modellierung des nichtresonanten Vierwellenmisch-Signales	11
1.2.2 Femtosekunden FWM-Spektroskopie des Grundzustandes .	14
2 Experimenteller Aufbau	18
2.1 Das Femtosekunden-Lasersystem	18
2.2 Der CARS-Aufbau	21
2.2.1 Die <i>Folded Box</i> CARS-Anordnung	21
2.2.2 Signalverarbeitung und Steuerung des Experimentes	24
2.3 Die Hochdruckzelle	25
2.4 Die Molekularstrahl-Apparatur	25
2.4.1 Die Düsenkammer	28
2.4.2 Das Ionenspektrometer	32
2.4.3 Das Vakuumsystem	32
3 Nichtresonantes fs-CARS in der Gasphase: Methodische Entwicklung an H₂	33
3.1 Langzeit- und Kurzzeitdynamik	35
3.2 Direkte Bestimmung der Anharmonizität von Molekül-Potentialen	37
3.3 Intensitätsabhängigkeit	43
3.4 Spektrale Auflösung	44

4	Linienverschiebung in Hochdruck-Gasmischungen	48
4.1	Zerfallsraten und Linienformen	49
4.2	Stoßinduzierte Linienverschiebung	50
4.3	Bestimmung neuer Linienverschiebungskoeffizienten für H ₂ -Ar	52
4.4	Interpretation der neu bestimmten <i>J</i> -Abhängigkeit	54
5	Femtosekunden Thermometrie und fs-CARS Einzelschußtechnik	57
5.1	Bestimmung von Rotationsbesetzungen und Temperaturen	58
5.2	Femtosekunden Flammendiagnostik	60
5.2.1	Femtosekunden CARS an Methan/Luft-Flammen	62
5.2.2	Auswertung der Flammen-Transiente	64
5.3	fs-CARS Einzelschußthermometrie	66
5.3.1	Herkömmliche fs-Einzelschußtechniken	66
5.3.2	Prinzip des neu entwickelten fs-FWM-Einzelschußnachweises	67
5.3.3	Zeit-Frequenz-Abbildung mit gechirpten Laserpulsen	69
5.3.4	Spektral aufgelöstes fs-CARS mit gechirpten Pulsen an H ₂	70
5.3.5	fs-CARS Einzelschußthermometrie an H ₂	72
5.4	Grenzen des Einzelschuß-Verfahrens	75
5.4.1	Modellierung am Zweiniveausystem	76
5.4.2	Nullpunkts-Oszillationen im Einzelschußexperiment an H ₂	78
6	Nichtresonantes fs-CARS an 2- bis 5-atomigen Molekülen	81
6.1	N ₂ im Molekularstrahl: Vergleich mit Zellen- und Flammenexperiment	81
6.2	Acetylen (C ₂ H ₂): direkte Bestimmung von <i>B_e</i> und <i>α</i>	83
6.3	Methylchlorid (CH ₃ Cl): Obertonanregung und Fermiresonanz	88
7	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	91
	Anhang	95
A.1	Dichtematrixformalismus	95
A.2	Störungstheorie im Liouville-Raum und nichtlineare Polarisation	96
A.3	Nichtlineare Suszeptibilität und Responsefunktion	97
A.4	Die Responsefunktion in der Born-Oppenheimer-Näherung	98
A.5	Isotrope und anisotrope Signalbeiträge	100
A.6	Mehrphotonen-Übergangsmomente unter der RWA-Näherung	101
A.7	Pulspropagation, Phasenanpassung und Signalstärke	102
A.8	Relaxation	104
A.9	Nichtresonantes fs-CARS – Modellierung	105
	Literaturverzeichnis	107
	Danksagung	115

Einleitung

Die Entwicklung von Lasersystemen zur Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse auf der Femtosekunden-Zeitskala eröffnete ab Mitte der Achtziger-Jahre erstmals die Möglichkeit, chemische Reaktionen in Echtzeit zu untersuchen und dabei fundamentale Schritte wie den Bruch von Bindungen und die Bildung neuer Produkte direkt zu verfolgen [1–4]. Den entsprechenden Experimenten liegt dabei typischerweise ein *pump-probe*-Schema zugrunde, in welchem ein spektral breitbandiger Laserpuls die zu untersuchende Dynamik initiiert, worauf dann nach Ablauf einer bestimmten Zeitverzögerung ein zweiter Puls den Zustand des Systems abfragt. Die Abfrage selbst kann auf unterschiedlichste Art und Weise realisiert werden: ein hochempfindliches Verfahren ist beispielsweise die Mehrphotonenionisation (MPI) mit nachfolgender Flugzeit-Massenspektroskopie (TOF) oder Photoelektronenspektroskopie [5–7]; zu den rein optischen Methoden hingegen zählen einerseits lineare Verfahren wie die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [8,9] und Absorption [10], aber auch nichtlineare Prozesse wie die kohärente Ramanstreuung und die Vierwellenmischung (FWM). An vielen wichtigen chemischen Reaktionen sind unter gewöhnlichen Bedingungen keine elektronisch angeregten Zustände beteiligt, sodaß die Untersuchung von molekularer Grundzustandsdynamik eine entscheidende Rolle zum Verständnis oder gar zur Kontrolle von Reaktionsprozessen spielt. Andererseits jedoch zeigen Grundzustände nur sehr schwache Fluoreszenz und der Nachweis der zugehörigen Dynamik gestaltet sich mit linearen Methoden sehr schwierig [11]. Kohärente Raman-Experimente dagegen ermöglichen auf einfache Weise Anregung und Nachweis molekularer Grundzustandsdynamik, wie in den frühen Experimenten zur Vibrationsrelaxation in Flüssigkeiten [12–15] gezeigt werden konnte. Gegenüber einfachen Raman-Experimenten bietet nun die CARS-Methode (*coherent Antistokes Raman scattering*) weitere Vorteile, zu denen einerseits die untergrundfreie Detektion und andererseits eine hohe räumliche Auflösung bei einem leicht nachzuweisenden, gerichteten optischen Signal gehört, welches die Charakteristik eines Laserstrahles besitzt.

Eines der ersten nichtresonanten Femtosekunden-zeitaufgelösten Vierwellenmisch-Experimente zur Beobachtung molekularer Dynamik in Flüssigkeiten wurde von Leonhard et al. [16] realisiert, worauf sich in den Folgejahren die Anwendung dieser Technik rasch verbreitete und zahlreiche experimentelle Varianten entwickelt wurden [17–21]. In der Gasphase wurde Femtosekunden-CARS vor-

wiegend über elektronische Anregung resonanzverstärkt eingesetzt, wodurch in *einem* Experiment sowohl angeregte- als auch Grundzustandsdynamik gleichzeitig verfolgt werden kann [22–24] und durch den entsprechenden *pump/dump*-Prozess eine gewisse Kontrollmöglichkeit über die Grundzustandsdynamik besteht [25]. In den bisherigen fs-CARS-Experimenten wurden ausreichende Signalstärken entweder durch resonante Verstärkung über elektronisch angeregte Zustände erzielt oder aber durch eine Beschränkung auf die flüssige Phase mit entsprechend höheren Teilchenzahldichten. In der vorliegenden Arbeit dagegen sollte mit der Entwicklung von spektral hochauflösendem, nichtresonantem fs-CARS in der Gasphase in Zellen- und Molekularstrahlexperimenten ein neuer wichtiger Baustein zur Methodik der Vierwellenmischung hinzugefügt werden.

Herkömmliche lasergestützte Experimente zur Untersuchung von Reaktionsprozessen fußen auf zwei alternativen und komplementären Ansätzen: entweder steht die *mikroskopische* Seite im Vordergrund; dann wird, wie etwa mit der in dieser Arbeit eingesetzten CARS-Methode, in einem Molekülensemble ein definierter, kohärenter Anfangszustand präpariert, dessen zeitliche Entwicklung in wiederholten, möglichst gleichartig reproduzierten Einzelexperimenten abgefragt wird oder aber unter Einsatz geeignet geformter Laserfelder gesteuert werden kann (Femtosekunden-Zeitauflösung). In der Verbrennungsforschung ist dagegen der *makroskopische*, oftmals räumlich und zeitlich inhomogene oder fluktuierende Verlauf der Reaktion von Interesse; hierbei liefert z.B. die schnelle Bestimmung von Temperaturen und lokalen Konzentrationen eine mögliche Charakterisierung des Prozesses ("schnell" bedeutet in diesem Fall den Einsatz von niederrepetierenden Nanosekunden-Einzelschußtechniken). Neben Entwicklung und Anwendung der nichtresonanten fs-CARS-Methodik in der Gasphase soll in dieser Arbeit auch eine Möglichkeit zur Verbindung der mikroskopischen und makroskopischen Perspektive aufgezeigt werden, indem wir die fs-CARS-Technik mit Hilfe gechirpter Laserpulse zu einem phasensensitiven *Einzelschußnachweis molekularer Dynamik* hin modifizieren.

Die Kapitel der vorliegenden Arbeit sind wie folgt gegliedert:

- Das erste Kapitel gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand zeitaufgelöster Vierwellenmisch-Methodik, wobei wir den Schwerpunkt auf die nichtresonante fs-CARS-Spektroskopie legen. Neben den üblichen, zeitaufgelösten Grundzustands-Nachweisschemata wird der für diese Arbeit grundlegende Mischtyp zur Unterdrückung der Vibrations- und Rotationskohärenzen gegenüber deren anharmonischen Korrekturtermen vorgestellt.
- Grundlegend für diese Arbeit war zunächst der Aufbau eines neuen Titan-Saphir-Lasersystems mit regenerativer sowie optisch-parametrischer Verstärkung. Weiterhin war der fs-CARS-Aufbau einschließlich Signalaufbereitung und neuer Meßdatenerfassungs- und Steuerungssoftware zu entwickeln, sowie die Probenpräparation einerseits in Hochdruckgaszellen und anderer-

seits mit der neu aufgebauten Molekularstrahl-Apparatur zu bewerkstelligen. Die wichtigsten Komponenten des experimentellen Aufbaus sind im zweiten Kapitel beschrieben.

- Im dritten Kapitel wird spektral hochauflösendes, nichtresonantes fs-CARS in der Gasphase anhand von Experimenten am H_2 -Molekül methodisch entwickelt. Aus der Langzeit- und Kurzzeitdynamik der gemessenen Transienten werden die anharmonischen Korrekturterme zur Rotationskonstanten mit hoher Auflösung bestimmt und mit früheren Experimenten in der Frequenzdomäne verglichen.
- Kapitel 4. und 5. beschreiben die Experimente zur Bestimmung neuer Linienverschiebungskoeffizienten, zur fs-CARS-Thermometrie und zum neu entwickelten fs-CARS-Einzelschußnachweis auf der Basis gechirpter Laserpulse.
- Im letzten Kapitel werden die Experimente zur nichtresonanten selektiven Femtosekundenanregung einzelner Vibrationsmoden komplexerer Moleküle im Molekularstrahl dargestellt.

Kapitel 1

Vierwellenmischung (FWM) in der Zeitdomäne

Die vergangenen Jahre sind reich an Literatur zu unterschiedlichsten Anwendungen der Vierwellenmischung, so daß für eine detaillierte Beschreibung auf zahlreiche Arbeiten verwiesen werden kann. Eine umfassende theoretische Behandlung der Methodik nichtlinear optischer Techniken wurde beispielsweise von Mukamel [26] gegeben, die wichtigsten theoretischen Aspekte der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Nachweisteknik sind im Anhang zusammengefaßt. Ziel dieses einführenden Kapitels ist es hingegen, den derzeitigen Stand zeitaufgelöster Vierwellenmisch-Methodik zu skizzieren und die in dieser Arbeit angewandte nichtresonante fs-CARS-Spektroskopie entsprechend einzuordnen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels beschreiben wir die Modellierung nichtresonanter, zeitaufgelöster CARS-Experimente und verdeutlichen, welche Molekülkonstanten sich je nach eingesetzten Laserwellenlängen und -Bandbreiten in den zeitaufgelösten Transienten ausdrücken. Grundlegend für den Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist dabei ein neuer Mischtyp zur Unterdrückung des Einflusses der Rotations- und Vibrationskonstanten B_e und ω_e gegenüber den entsprechenden Anharmonizitäten erster und zweiter Ordnung (Molekülkonstanten $\omega_e x_e$, α und β).

1.1 Einführung in die Vierwellenmischung

In jedem optischen Nachweisprozeß wird das Meßsignal durch die induzierte makroskopische Polarisation \mathbf{P} des Mediums bestimmt. Diese Polarisation hängt im Allgemeinen nichtlinear vom eingestrahnten optischen Feld \mathbf{E} ab:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots, \quad (1.1)$$

wobei $\chi^{(n)}(\omega_S; \omega_1, \dots, \omega_n)$ der Suszeptibilitätstensor n ter Ordnung ist. Die erste Ordnung der Suszeptibilität beschreibt lineare optische Prozesse (Absorption,

Streuung, Brechung), die zweite Ordnung ist dagegen verantwortlich für nicht-lineare Prozesse wie die Summen- und Differenzfrequenzerzeugung. In isotropen Medien (z.B. in der Gasphase) verschwinden allerdings alle geraden Ordnungen von χ , so daß die für Vierwellenmischung verantwortliche *dritte* Ordnung der Suszeptibilität die erste nichtverschwindende nichtlineare Ordnung darstellt.

1.1.1 Der CARS-Prozess

Setzt man für die eingestrahnten elektromagnetischen Felder ebene Wellen mit den Frequenzen ω_L, ω_S und ω_P an, so findet man in der im Medium erzeugten nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung $P^{(3)} = \chi^{(3)}EEE$ zusätzlich die Frequenzen $\omega_{AS} = \pm\omega_L \pm\omega_S \pm\omega_P$ wieder. Ein Spezialfall der Vierwellenmischung ist der erstmals von Terhune [27] experimentell realisierte CARS-Prozess (*coherent anti-Stokes Raman scattering*): durch Wechselwirkung der drei eingestrahnten optischen Frequenzen mit dem Medium wird aufgrund der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ eine Signalwelle $\omega_{AS} = \omega_L - \omega_S + \omega_P$ generiert (siehe Abb. 1.1a und b). Die Bezeichnung der einzelnen Frequenzen deutet hierbei auf deren jeweilige Rolle im Vierwellenmischprozess hin: der "Laserpuls" (L) bewirkt zusammen mit dem Stokes-Puls (S) eine Ramananregung des Molekülübergangs $\omega_R = \omega_L - \omega_S$, welcher dann mit dem Probe-Puls (P) über das generierte Antistokes Signal (AS) abgefragt wird.

Im Suszeptibilitätstensor (siehe auch Abschnitt 1.1.3) ist die gesamte mikroskopische Information des Mediums enthalten: jeder Übergang, der mit den eingestrahnten Laserfelder in Resonanz ist, führt zu einer verstärkten Polarisation, falls zwischen Anfangs- und Zielzustand eine Besetzungsdifferenz vorliegt [28]. Bewirkt der Laserpuls L bereits eine elektronische Anregung, so liegt *resonanzverstärktes* CARS vor. Von *nichtresonantem* CARS spricht man dagegen, wenn nur ramanresonante Übergänge beteiligt sind, aber keine elektronischen. Auf die unterschiedlichen experimentellen Schemata des resonanten bzw. nichtresonanten CARS und die sich daraus jeweils ergebende molekulare Dynamik werden wir in Abschnitt 1.1.5 eingehen.

1.1.2 Phasenanpassung und CARS-Signalintensität

Welche der möglichen Frequenzen $\pm\omega_L \pm\omega_S \pm\omega_P$ tatsächlich als Signal detektiert werden, hängt nicht nur von der genauen Form der Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ sondern auch von der Phasenanpassung der optischen Felder ab: Die Ausbreitung des Lichtes im Medium wird durch die Maxwellgleichungen beschrieben, aus denen

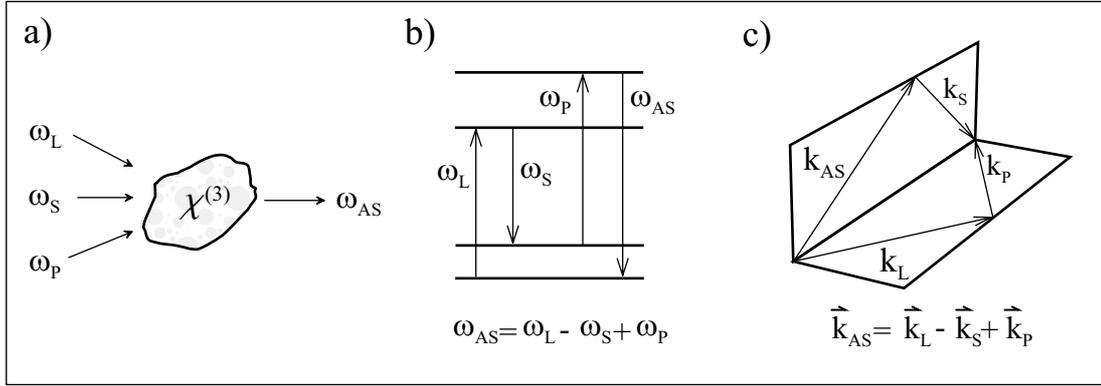


Abbildung 1.1: Vierwellenmischung. a: Durch Wechselwirkung der drei eingestrahlteten optischen Frequenzen $\omega_L, \omega_S, \omega_P$ mit dem Medium wird aufgrund der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ eine Signalwelle ω_{AS} generiert. b: Unter den möglichen Kombinationen $\omega_{AS} = \pm\omega_L \pm \omega_S \pm \omega_P$ wird im CARS-Experiment (*coherent anti-Stokes Raman scattering*) $\omega_{AS} = \omega_L - \omega_S + \omega_P$ realisiert, dabei wird der Ramanübergang $\omega_R = \omega_L - \omega_S$ angeregt. c: Untergrundfreie Selektion des Vierwellenmischprozesses in der *folded Box-Cars* Konfiguration. Erläuterungen siehe Text.

sich die inhomogene Wellengleichung

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) + \frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(t) \quad (1.2)$$

ergibt, wobei die nichtlineare Polarisierung aus Gl. 1.1 als Quellterm wirkt.

Die Integration dieser Wellengleichung liefert unter Anwendung der RWA- und SVEA-Näherung (*rotating wave* und *slowly varying envelope approximation*) direkt die Intensität des zu detektierenden Signalfeldes [26]. Legt man die Richtung der eingestrahlteten Laserfelder mit den Wellenvektoren $\mathbf{k}_L, \mathbf{k}_S, \mathbf{k}_P$ fest, so erhält man für den CARS-Prozess nach einigem Rechenaufwand [28, 29] die Signalintensität in der Ausbreitungsrichtung \mathbf{k}_{AS} :

$$I_{CARS} \sim \left| \chi^{(3)}(\omega_{AS} = \omega_L - \omega_S + \omega_P) \right|^2 I_L I_S I_P L^2 \left[\frac{\sin(\Delta k L / 2)}{\Delta k L / 2} \right]^2. \quad (1.3)$$

Dabei sind I_L, I_S, I_P die Laserintensitäten, $\Delta k = |\mathbf{k}_{AS} - \mathbf{k}_L + \mathbf{k}_S - \mathbf{k}_P|$ die Phasenfehlanpassung und L die Länge der Wechselwirkungszone. Nach Gl. 1.3 wird das Signal maximal für $\Delta k \rightarrow 0$, was gleichbedeutend mit einem geschlossenen Impulsdiagramm ist. In der *folded BoxCARS* Anordnung (Abb. 1.1c) werden die einzelnen Strahlrichtungen so gewählt, daß sich das Signal in einer von den drei eingestrahlteten Feldern abweichenden Richtung ausbreitet. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Ramanexperimenten kann das Signal somit untergrundfrei detektiert werden.

1.1.3 Die CARS-Suszeptibilität und nichtresonanter Untergrund

Die im Suszeptibilitätstensor enthaltene mikroskopische Information kann prinzipiell in zwei unterschiedlichen experimentellen Schemata gewonnen werden. In der *Frequenzdomäne* nutzt man im Idealfall monochromatische Lichtwellen, deren Wellenlänge man variiert, um die unterschiedlichen Resonanzen des Mediums spektral abzutasten. Den entgegengesetzten Weg beschreiten Experimente in der *Zeitdomäne* unter Verwendung kurzer, und damit spektral breitbandiger Laserpulse, deren Zeitabfolge kontinuierlich geändert wird. Ein wichtiger Unterschied zwischen Frequenz- und Zeitdomäne ist das Verhalten gegenüber *nichtresonantem Untergrund*:

Zur Berechnung der Suszeptibilität greift man auf den Dichtematrixformalismus zurück (vgl. Anhang) und löst die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator ρ mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie, wobei die Dipolwechselwirkung $V = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}$ als Störung eingeht. Aus dieser Rechnung ergeben sich unterschiedliche Beiträge zur Suszeptibilität dritter Ordnung, die sich in ramanresonante und sogenannte "nichtresonante" Terme einteilen lassen:

$$\chi^{(3)} = \chi_{CARS}^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)}. \quad (1.4)$$

Den ramanresonanten, frequenzabhängigen Beitrag erhält man aus dem Dichtematrixformalismus nach längerer Rechnung [28, 29] als

$$\chi_{CARS}^{(3)} \sim N \cdot \sum_{ij} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ij} \frac{\Delta\rho_{i,j}}{\omega_{ij} - \omega_L + \omega_S - i\Gamma_{ij}}, \quad (1.5)$$

wobei ω_{ij} die Frequenzen der einzelnen Ramanübergänge $i \rightarrow \rightarrow j$ sind. Die zugehörigen Ramanstreuquerschnitte (siehe z.B. Ref. [30]) sind mit $(d\sigma/d\Omega)_{ij}$ bezeichnet, $\Delta\rho_{ij}$ ist die Besetzungsdifferenz zwischen den Niveaus i und j , Γ_{ij} die Dämpfung bzw. Linienbreite der Ramanübergänge und N die Teilchenzahldichte.

Alle Ramanresonanzen und elektronische Resonanzen, die gegenüber den eingestrahlten Laserfrequenzen spektral weit entfernt sind, können dagegen im nichtresonanten Beitrag $\chi_{nr}^{(3)}$ zusammengefaßt werden. Der Imaginärteil der Suszeptibilität fällt schon bei kleinen Abständen zur Resonanzstelle schnell auf Null ab, so daß der Beitrag $\chi_{nr}^{(3)}$ in Gl. 1.4 als reell und nahezu frequenzunabhängig angesehen werden kann. Die Überlagerung dieses *nichtresonanten Untergrundes* mit dem ramanresonanten CARS-Signal führt zu komplexen Linienformen (vgl. Abb. 1.2) und begrenzt in Frequenzdomäne-Experimenten in der Regel die Nachweisgrenze. Da jedoch der nichtresonante Beitrag $\chi_{nr}^{(3)}$ einen elektronischen Ursprung hat, der ramanresonante Term $\chi_{CARS}^{(3)}$ dagegen die Antwort der Kerne beinhaltet, weisen

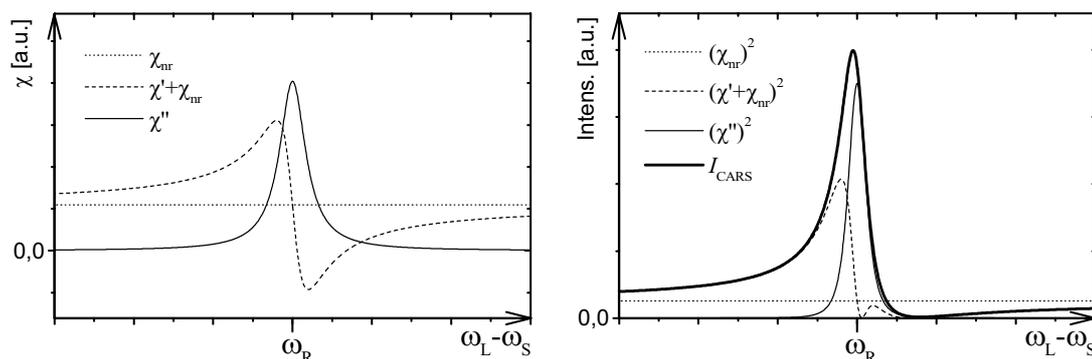


Abbildung 1.2: Der Einfluß nichtresonanten Untergrundes im frequenzauflösten CARS-Experiment: \cdots nichtresonanter Untergrund χ_{nr} (reell und frequenzunabhängig); $-\ -$ Realteil $\chi' + \chi_{nr}$ der Gesamt-Suszeptibilität; $-$ Imaginärteil χ'' der CARS-Suszeptibilität; $-$ gesamte CARS-Signalintensität $I_{CARS} \sim |\chi' + i\chi'' + \chi_{nr}|^2$.

diese beiden Terme unterschiedliche Symmetrieeigenschaften auf und reagieren verschieden auf die Polarisierungen der einfallenden Laserstrahlen. Durch eine geeignete Polarisationskonfiguration kann deshalb der nichtresonante Untergrund unterdrückt werden (\rightarrow *Polarisations-CARS*; nähere Details zu dieser Methode siehe [31–33]).

1.1.4 CARS in der Zeitdomäne

In der Zeitdomäne hingegen erfolgt eine Selektion der CARS-Suszeptibilität $\chi_{CARS}^{(3)}$ gegenüber nichtresonantem Untergrund $\chi_{nr}^{(3)}$ auch ohne den Einsatz spezieller Polarisierungstechniken. Aufgrund der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage tragen zur Signalerzeugung grundsätzlich nur Zustände bei, die mit den Laser- und Stokes-Pulsen entweder in elektronischer Einphotonen- oder in Ramanresonanz sind und damit tatsächlich besetzt werden können. Nichtresonanter Untergrund wird dagegen in der Zeitdomäne ausschließlich am Zeitnullpunkt generiert, während Laser-, Stokes- und Probe-Puls gleichzeitig mit dem Medium wechselwirken.

In der Zeitdomäne können Relaxationsprozesse direkt zeitaufgelöst beobachtet werden: Der homogenen Linienbreite Γ entspricht dann ein exponentieller Zerfall $e^{-\Gamma t}$ des gemessenen CARS Signales. Im Dichtematrixformalismus (siehe Anhang) kann Relaxation mit den zwei phänomenologischen Zerfallszeiten T_1 und T_2 beschrieben werden. Den Zerfall der Besetzung der angeregten Zustände gibt die sogenannte *longitudinale* Relaxationszeit T_1 an, der Dephasierung der Kohärenz entspricht die *transversale* Relaxationszeit T_2 . Unter gewöhnlichen Bedingungen ist T_1 wesentlich größer als T_2 , so daß in zeitaufgelösten CARS-Experimenten ausschließlich T_2 -Zeiten gemessen werden. Eine detaillierte Darstellung der experimentellen Methoden, T_1 - und T_2 -Zeiten in Vierwellenmisch-Experimenten zu

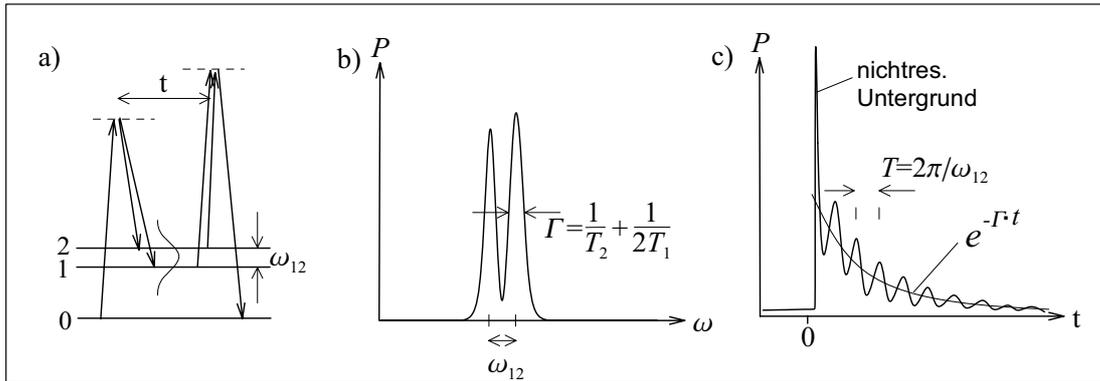


Abbildung 1.3: CARS am Beispiel eines 3-Niveausystems. Bei ausreichender Bandbreite der Laserpulse werden die Niveaus 1 und 2 gemeinsam angeregt (a). Ist Γ die spektrale Linienbreite der angeregten Übergänge (b), so nimmt das zeitaufgelöste CARS-Signal exponentiell mit $e^{-\Gamma t}$ ab (c) und zeigt Schwebungen (*quantum beats*) mit der Frequenz ω_{12} .

bestimmen, findet sich in [17].

Ermöglicht die Laserbandbreite eine gleichzeitige, kohärente Anregung mehrerer Moleküleigenzustände, so interferieren die angeregten Niveaus zu Wellenpaketen und führen im zeitaufgelösten Experiment zu Signalschwebungen (*quantum beats*). Die Frequenz dieser Schwebungen entspricht gerade dem Energieabstand zwischen den kohärent angeregten Niveaus (vgl. Abb. 1.3 c).

1.1.5 Wellenpaketdynamik im elektronisch angeregten- und im Grundzustand

Während Vierwellenmischung in der Frequenzdomäne eine rein spektroskopische Technik darstellt, eignet sich der entsprechende zeitaufgelöste Nachweis zur Untersuchung molekularer *Dynamik*. Letztere kann dabei entweder im elektronisch angeregten oder aber im Grundzustand stattfinden (vgl. Abb. 1.4). Die Spannweite des CARS-Nachweises reicht hierbei von der ausschließlichen Grundzustandsdynamik im nichtresonanten Experiment (a) über resonant verstärktes CARS zur gleichzeitigen Beobachtung von angeregter und Grundzustandsdynamik (b) bis hin zum vollständig resonanten DFWM-Nachweis¹ (c).

Nichtresonantes Femtosekunden CARS (Abb. 1.4a) wurde erstmals von Leonhardt et al. [16] zur Untersuchung von Wellenpaket- und Relaxationsdynamik in Flüssigkeiten eingesetzt, weitere ausführliche Arbeiten der Arbeitsgruppen Laubereau, Zinth und Albrecht sind in [17–19, 21] zu finden. In diesen Experimenten werden in einem ersten Schritt die Schwingungsmoden der untersuchten Moleküle im elektronischen Grundzustand ramanangeregt. Nach einer Verzögerungszeit τ_G

¹DFWM=*degenerate four-wave mixing* bezeichnet den Spezialfall der CARS-Methode, bei dem alle Laserpulse des Vierwellenmischprozesses dieselbe Zentralwellenlänge haben.

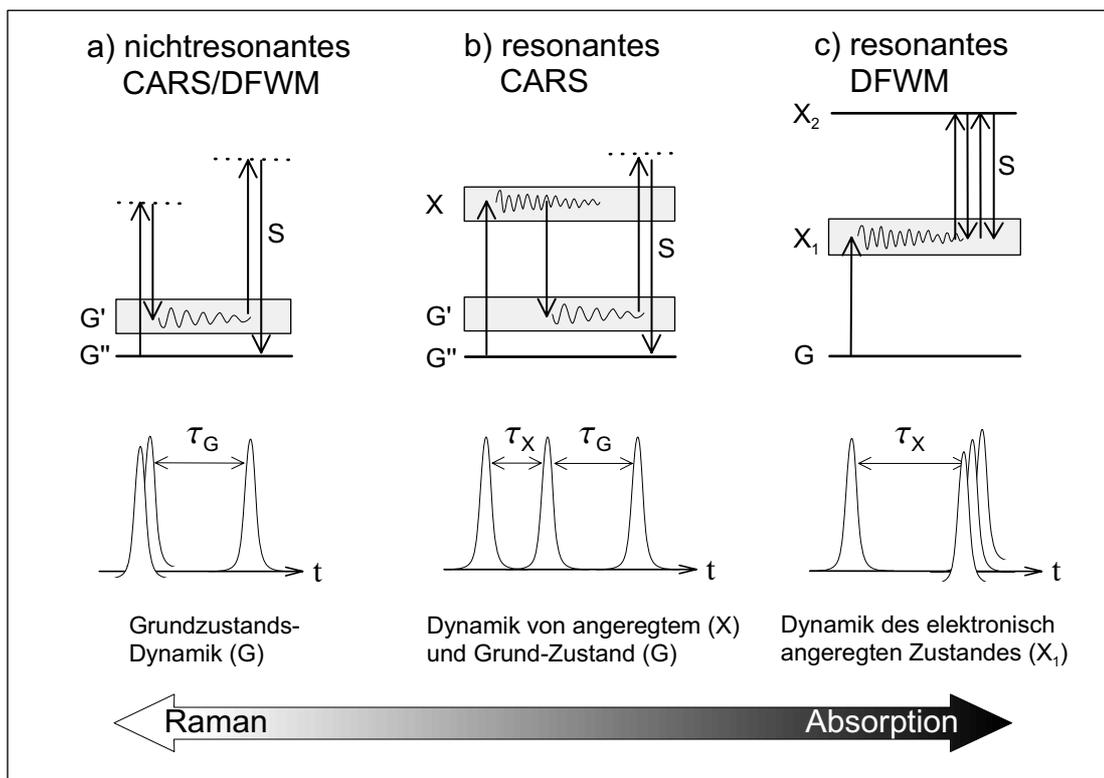


Abbildung 1.4: Vierwellenmischung in der Zeitdomäne. Der jeweils erste Laserpuls (Pump) dient zur Anregung – im Falle des nichtresonanten CARS/DFWM zusammen mit dem Stokes-Puls. Die nachfolgenden Pulse fragen um τ_X verzögert die Dynamik des elektronisch angeregten Zustandes und um τ_G verzögert die Dynamik im elektronischen Grundzustand ab. Gemessen wird jeweils das generierte Vierwellenmischsignal S . DFWM (*degenerate four-wave mixing*) bezeichnet den Spezialfall der CARS-Methode, bei dem alle Zentralwellenlängen der Vierwellenmisch-Laserpulse gleich sind.

wird dann mit dem Abfragepuls das Vierwellenmischsignal S erzeugt, und durch Variation von τ_G die entsprechende Dynamik zeitaufgelöst beobachtet.

In der Gasphase wurde dagegen überwiegend resonanzverstärktes CARS angewendet (vgl. Abb. 1.4b). Hierbei wird zunächst ein Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand präpariert. Dieses entwickelt sich frei auf der entsprechenden Potentialfläche des Moleküls, um dann nach der Zeitverzögerung τ_X resonant mit dem Stokes-Puls in den Grundzustand übertragen zu werden. Nach einer freien Entwicklung (τ_G) des Grundzustandswellenpaketes wird dieses mit dem Probe-Puls abgefragt, welcher das zu detektierende Antistokes Signal (S) nichtresonant erzeugt. Dieses Verfahren wurde von Schmitt et al. [22–24] auf Iod in der Gasphase angewendet, um die Entwicklung molekularer Vibrationsdynamik sowohl im elektronisch angeregten Zustand als auch auf der Grundzustands-Potentialenergiefläche zu verfolgen. Die Verzögerung zwischen Pump- und Stokes-Puls kann in diesem Schema nicht nur genutzt werden, um die Dynamik des ange-

regten Zustandes zu beobachten, sondern sie kann auch über den entsprechenden *pump/dump*-Prozess zur Kontrolle des erzeugten Grundzustandswellenpaketes selbst eingesetzt werden. Im Rahmen der Femtochemie gilt hierbei das besondere Interesse einer selektiven, aber ebenso breitbandigen Anregung in hohe Grundzustandsvibrationen [25, 34].

Resonantes DFWM (Abb. 1.4c) dagegen kann als eine Verallgemeinerung der Methode der Absorption angesehen werden und eignet sich besonders zum Nachweis elektronisch angeregter Wellenpaketdynamik. In der Gasphase wurde resonantes fs-DFWM erstmals von Motzkus et al. [35] zur zeitaufgelösten Beobachtung uni- und bimolekularer Reaktionen erfolgreich angewendet.

Im Folgenden beschränken wir uns ausschließlich auf nichtresonante Vierwellenmischung in der Gasphase. Nichtresonante, Pikosekunden-zeitaufgelöste CARS-Experimente am Q-Zweig der Moleküle N_2 und CH_4 in der Expansionszone eines Molekularstrahles wurden in [36, 37] beschrieben. Entsprechende fs-aufgelöste Experimente wurden von Hayden et al. [38] an Benzol und Hexatrien im Zellenexperiment durchgeführt. Nichtresonantes fs-DFWM im Molekularstrahl konnte dagegen am Paul Scherrer Institut (PSI Villigen, Schweiz) von Frey et al. [39, 40] demonstriert werden. In der vorliegenden Arbeit nutzen wir die Q-Zweig-Anregung als spezielle Variante der fs-CARS-Technik zur direkten Beobachtung molekularer Anharmonizitäten (siehe Abschnitt 1.2.2). Diese neue Methode konnte nach erfolgreichem Einsatz in der Zelle [41–44] in Zusammenarbeit mit dem PSI dann auch im Strahl realisiert werden [45, 46].

1.2 Nichtresonantes fs-CARS in der Gasphase

Nachdem im ersten Teil dieses einführenden Kapitels die Methodik der Vierwellenmischung beschrieben und die nichtresonante Vierwellenmischung entsprechend eingeordnet wurde, soll im zweiten Teil dieses Kapitels gezeigt werden, welche Molekülkonstanten sich je nach eingesetzter Wellenlänge und Bandbreite der Laserpulse in den gemessenen Transienten ausprägen. In 1.2.2 stellen wir einen neuen Mischfall vor, der die Grundlage für den Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist. Dazu skizzieren wir zunächst die theoretische Modellierung nichtresonanter Vierwellenmisch-Transienten.

1.2.1 Modellierung des nichtresonanten Vierwellenmisch-Signales

Zur Modellierung des nichtresonanten Vierwellenmischsignals gehen wir von der in Abb. 1.5 dargestellten Pulsfolge der anregenden Laserfelder E_1 , E_2 und des abfragenden Feldes E_3 aus.

a) Molekularer Response und makroskopische Polarisation:

Die Ramanpolarisation läßt sich gemäß Gl. 1.1 als Faltung der E -Felder mit $\chi^{(3)}$ berechnen. Geschieht diese Faltung im Zeit- statt im Frequenzraum, so ist statt $\chi(\omega)$ deren Fouriertransformierte $R(t)$, die *Responsefunktion*, zu verwenden. Im nichtresonanten Vierwellenmisch-Experiment tritt nur *eine* Verzögerungszeit τ auf (vgl. Abb. 1.4a), so daß eine einzelne Faltung

$$P_\tau^{(3)}(t) = E_3(t - \tau) \int_{-\infty}^{\infty} E_1(t') E_2(t') R^{(3)}(t - t') dt' \quad (1.6)$$

zur Berechnung der Polarisation $P_\tau^{(3)}(t)$ genügt [26], wobei die Felder E_1 (Laser), E_2 (Stokes) und E_3 (Probe) wie in Abb. 1.5 um die Zeit τ verzögert sind, und $R^{(3)}$ die Ramanresponsefunktion des Mediums darstellt².

Die Responsefunktion erhält man nach einigem Rechenaufwand mit Hilfe des Dichtematrixformalismus (vgl. Anhang und [26]) als:

$$R^{(3)}(t) = \theta(t) \cdot \sum_n b_{\omega_n} \exp(i\omega_n t), \quad (1.7)$$

wobei Relaxation zunächst außer acht gelassen wurde. n indiziert alle 2-photonenresonanten Übergänge des Mediums. Die Frequenzen ω_n sind den einzelnen ramanaktiven Übergängen gemäß deren Übergangsenergien $\hbar\omega$ zugeordnet. Die Koeffizienten b_{ω_n} beinhalten die Besetzungsdifferenzen der beteiligten Übergänge, die Multiplizität der Molekülzustände sowie eine Gewichtung, welche die Symmetrie und Spinstatistik des Moleküls zu berücksichtigen hat. Der Bedingung der Kausalität trägt die Stufenfunktion $\theta(t)$ Rechnung³.

b) Zeitliche Entwicklung des CARS-Signales im Pump/Probe-Schema:

Die Gesamtintensität des CARS-Signales $I_S(\tau)$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ erhält man nach kurzer Rechnung aus Gl. 1.6 und 1.7:

$$\begin{aligned} I_S(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left| P_\tau^{(3)}(t) \right|^2 dt \\ &\approx \left| R(\tau)^{(3)} \right|^2 = \theta(\tau) \cdot \left\{ \sum_n b_{\omega_n}^2 + \sum_{n,n'} b_{\omega_n} b_{\omega_{n'}} \cos [(\omega_n - \omega_{n'})\tau] \right\}, \quad (1.8) \end{aligned}$$

wobei die Näherung für den Grenzfall sehr kurzer Laserpulse gilt. Das CARS-Signal oszilliert mit den Differenzfrequenzen $\omega_n - \omega_{n'}$, es gibt damit die Schwebung zwischen den einzelnen ramanaktiven Übergängen des Moleküles wieder.

²In Gl. 1.6 und in späteren Kapiteln schreiben wir nur diejenigen Tensorkomponenten aus, die zum fs-CARS Signal tatsächlich beitragen, so daß wir in den meisten Rechnungen den vektoriellen bzw. tensoriellen Charakter von \mathbf{E} , \mathbf{R} und \mathbf{P} vernachlässigen können.

³ $\theta(t) = \begin{cases} 1 & : t \geq 0 \\ 0 & : t < 0 \end{cases}$

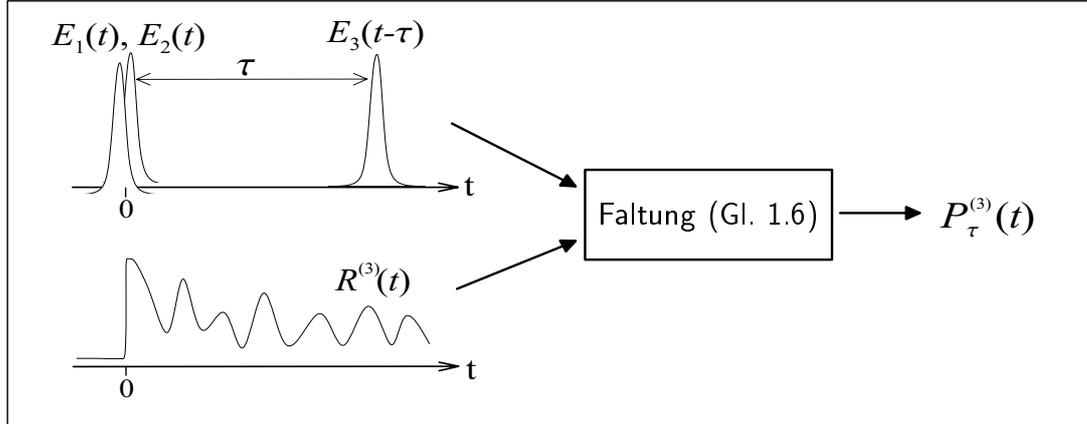


Abbildung 1.5: Für eine fest eingestellte Verzögerungszeit τ zwischen Anregung und Abfrage ergibt sich die zeitliche Entwicklung der makroskopischen Polarisation aus der Faltung (Gl. 1.6) der optischen Felder E_1 , E_2 und E_3 mit der molekularen Responsefunktion R . Erläuterung siehe Text.

„Sehr kurz“ sind in diesem Sinne alle Laserpulse, deren Dauer im Vergleich zu den Periodendauern der Schwebungen klein ist. Nach Gl. 1.8 mißt man also im Pump/Probe-Schema in erster Näherung direkt die quadrierte Responsefunktion des Mediums.

c) Spektrum des CARS-Signales:

Gleichung 1.8 beschreibt die über das vollständige Signalspektrum integrierte *Gesamtintensität* des CARS-Signales. Der mikroskopische Meßprozess selbst ist mit der Einstrahlung des Abfragefeldes abgeschlossen, so daß zwar eine Reduzierung der Bandbreite der *eingestrahnten* Laserpulse zu einer verringerten Zeitauflösung führen muß, nicht aber die spektrale Einengung des erzeugten *Signalpulses*. Man verliert also bei einer spektral aufgelösten Detektion keine Information über die molekulare Dynamik. Die spektrale Intensität $I_S(\tau, \omega)$ des Signales für die Verzögerungszeit τ zwischen Anregungs- und Abfragepulsen und die Detektionsfrequenz ω erhält man durch Fouriertransformation $\mathcal{F}_{t \rightarrow \omega}$ vom Zeit- in den Frequenzraum:

$$I_S(\tau, \omega) = \left| \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [P_\tau^{(3)}(t)] \right|^2. \quad (1.9)$$

Hierbei ist die nichtlineare Polarisation $P_\tau^{(3)}(t)$ über die Faltung Gl. 1.6 gegeben. Nach der Fouriertheorie gibt es für das Produkt aus der Dauer eines Laserpulses und dessen spektraler Bandbreite eine untere Grenze. Ist für das Zeit-Bandbreite-Produkt diese untere Grenze erreicht, so spricht man von bandbreitebegrenzten Pulsen. Sowohl für sehr kurze Laserpulse (im Sinne der Näherung in Gl. 1.8), als auch für beliebige bandbreitebegrenzte Pulse ist jedoch die *Form* des CARS-Signalspektrums zumindest für kleine Pump/Probe-Verzögerungszeiten unabhängig von τ selbst. In diesem Grenzfall enthält das Spektrum des nicht-

resonanten fs-CARS-Signals zu einer fest eingestellten Verzögerungszeit τ keine Phaseninformation, also auch keine Information über die Moleküldynamik.

Anders dagegen verhält es sich beim Einsatz von Laserpulsen, die nicht bandbreitebegrenzt, sondern gechirpt oder anderweitig geformt sind. Während gezielt geformte *Anregungspulse* eine Kontrolle über die Vibrations- und Rotationsdynamik ermöglichen [47], werden wir in dieser Arbeit gechirpte *Abfragepulse* einsetzen, um Phaseninformation der Moleküldynamik in das Signalspektrum zu übertragen und damit einen neuen Einzelschußnachweis zu ermöglichen (vgl. Kapitel 5).

1.2.2 Femtosekunden FWM-Spektroskopie des Grundzustandes

Im nichtresonanten fs-CARS-Experiment hängt es entscheidend von der Bandbreite und Zentralwellenlänge der Laserpulse sowie von der jeweiligen Charakteristik des Molekülspektrums ab, welche Konstanten sich in den zeitaufgelösten Transienten auswirken (vgl. Abb. 1.6).

In den üblichen FWM-Schemata geben die zeitaufgelösten Transienten Aufschluß über Rotationskonstanten (I) oder Vibrationsfrequenzen (II). In dieser Arbeit stellen wir dagegen einen Mischtyp vor (III), der es erlaubt, sowohl Vibrations- als auch Rotationskohärenzen zu unterdrücken und auf direktem Wege *höhere Ordnungen dieser Konstanten*, also Anharmonizitäten der Molekülpotentiale zu messen.

I. Rotations-Kohärenz-Spektroskopie (RCS)

Die einfachste Form nichtresonanter fs-CARS-Experimente liegt in der Ramananregung *innerhalb* der thermisch besetzten Rotations-Mannigfaltigkeit des elektronischen- und Schwingungsgrundzustandes. Eine solche Anregung wird realisiert mit breitbandigen Pulsen gleicher Zentralwellenlänge (DFWM) und entspricht dem typischen Schema der von Felker und Zewail [48–50] eingeführten Rotations-Kohärenz-Spektroskopie (RCS). Bei der Ramananregung linearer Moleküle gelten für die Rotationsquantenzahl J die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 2$. Für den Fall eines starren Rotors können die entsprechenden Übergangsenergien der Stokes- und Antistokeslinien mit

$$F(J + 2) - F(J) = 4B_e(J + 3/2) \quad (1.10)$$

beschrieben werden, wobei B die Rotationskonstante der Moleküle ist. Die Schwebung der einzelnen in Gl. 1.10 angegebenen Übergangsfrequenzen führt in den gemessenen Transienten zu einer regelmäßigen Abfolge scharfer *recurrence peaks*. Während dieser peaks sind die in unterschiedliche Rotationsniveaus angeregten Moleküle des Ensembles für kurze Zeit in Phase und damit ausgerichtet. Der

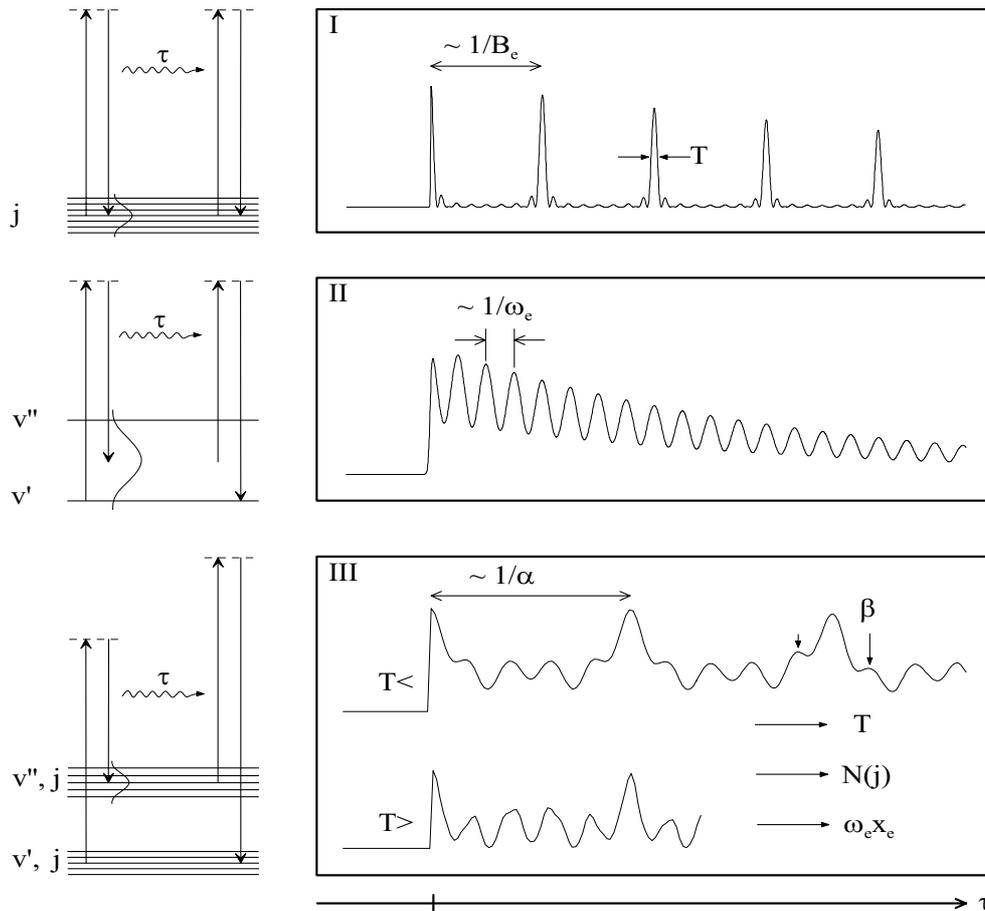


Abbildung 1.6: Nichtresonante Vierwellenmischung am elektronischen Grundzustand. I: Rotations-Kohärenzspektroskopie (RCS); Bestimmung der Rotationskonstanten B_e . II: Anregung und Nachweis von Vibrationswellenpaketen; Bestimmung der Vibrationsfrequenz ω_e . III: fs-CARS Mischtyp; Rotations- und Vibrationskonstanten wirken sich nicht auf die Transienten aus, letztere stellen vielmehr eine direkte Ausprägung der Rotations- (α, β) und Vibrationsanharmonizitäten ($\omega_e x_e$) dar. Erläuterung siehe Text.

zeitliche Abstand zwischen den Rephasierungssignalen ist proportional zur inversen Rotationskonstante B_e , welche damit direkt bestimmt werden kann (siehe Abb. 1.6-I). Die Breite der einzelnen Peaks steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der beteiligten Rotationsniveaus, also der *Temperatur*. Diese Form von RCS-Experimenten beinhaltet den DFWM-, den CARS- und den *Coherent Stokes Raman Scattering*-Prozess (CSRS).

Als RCS-Methode wurde z.B. die Ramaninduzierte Polarisationspektroskopie (RIPS) von Morgen et al. [51] eingesetzt, um Rotationskohärenzen und -Relaxationskonstanten an N_2 , CO_2 und O_2 zu untersuchen. Gegenüber den üblichen RCS-Experimenten zeichnet sich DFWM jedoch vor allem durch den großen Vorteil der Untergrundfreiheit aus. Diese Technik wurde von Frey et al. [39, 40]

eingesetzt, um die Rotationskonstanten der Moleküle N_2 , CO_2 , O_2 , SO_2 sowie Chloroform ($CHCl_3$) zu messen. Die besondere Bedeutung einer genauen Messungen von Rotationskonstanten liegt in der Anwendung zur Strukturbestimmung größerer Moleküle [49].

II. Nichtresonantes Femtosekunden Vibrations-CARS

Der zweite Typ nichtresonanter fs-Vierwellenmischung liegt in der Anregung von Vibrationswellenpaketen, wobei die Bandbreite des Anregungsfeldes mindestens zwei Vibrationsniveaus überdecken muß. Dann können die Stokesübergänge ($\Delta v = 1$) mit den Rayleytermen ($\Delta v = 0$) interferieren, so daß zum Ramanspektrum die Übergangsenergien

$$F(v + 1) - F(v) = \omega_e - \omega_e x_e - 2\omega_e x_e \cdot v \quad (1.11)$$

beitragen. Die resultierenden Oszillationen sind dann ein direktes Abbild der Molekülvibration und liefern in erster Ordnung die Vibrationsfrequenz ω_e (siehe Abb. 1.6-II). Aufgrund der großen Laserbandbreite treten auf größeren Zeitskala zusätzlich die in I und III beschriebenen Signalinterferenzen auf.

III. fs-CARS als Mischtyp zur direkten Bestimmung molekularer Anharmonizitäten

Bei dem in dieser Arbeit vorwiegend eingesetzten CARS-Schema erfolgt dagegen die Anregung von der thermisch besetzten Vibrations/Rotations-Mannigfaltigkeit *selektiv* in eine Schwingungsmode des untersuchten Moleküls (siehe Abb. 1.6-III).

Bei linearen Molekülen gelten hierbei die Auswahlregeln $\Delta v = +1$ und $\Delta J = 0, \pm 2$, wobei der Q-Zweig ($\Delta J = 0$) dominiert. Die entsprechenden Übergangsenergien des Q-Zweiges lassen sich mit

$$F(v + 1, J) - F(v, J) = \omega_e - 2\omega_e x_e(v + 1) - \alpha J(J + 1) + \beta J^2(J + 1)^2 \quad (1.12)$$

beschreiben, wobei ω_e die Vibrationsfrequenz des Ramanüberganges $v \rightarrow v + 1$ ist, die Vibrationsanharmonizität durch $\omega_e x_e$ beschrieben wird, und α, β die Rotationsanharmonizitäten erster und zweiter Ordnung sind.

Im Gegensatz zur RCS-Methode spielt damit die Rotationskonstante B für den zeitlichen Verlauf der Transiente in erster Näherung keine Rolle mehr, die Transiente wird vielmehr bestimmt durch die *Änderung* der Vibrations- und Rotationsenergien *abhängig vom Vibrationszustand* und repräsentiert somit direkt die Anharmonizität⁴ der Molekülpotentiale [41, 42]. Die resultierenden experimentellen Transienten sind periodisch, mit einer Periodendauer antiproportional

⁴Die Änderung α der Rotationskonstanten bei der Vibrationsanregung wird von Herzberg [52] bisweilen als "Rotations-Anharmonizität" bezeichnet. Obwohl der Begriff der Anharmonizität im Falle von Rotationen etwas irreführend sein mag, behalten wir diese Nomenklatur in dieser Arbeit bei.

zur Molekülkonstanten α . Ist diese Anharmonizität groß genug (wie z.B. beim H_2 -Molekül), dann können im Zellenexperiment unter Atmosphärendruck entsprechend viele Perioden des Signales beobachtet werden, bevor die Kohärenz des Prozesses durch Stöße zerfällt. Wie in Kapitel 3 anhand der experimentellen Daten gezeigt wird, liefern in diesem Falle die meßbaren Abweichungen von der exakten Periodizität sogar ein genaues Maß für die nächsthöhere Ordnung β der entsprechenden Anharmonizität. Die Vibrationsanharmonizität $\omega_e x_e$ dagegen kann direkt bestimmt werden, wenn das erste angeregte Vibrationsniveau thermisch besetzt ist und die Laserbandbreite die Übergänge $v = 0 \rightarrow v = 1$ sowie $v = 1 \rightarrow v = 2$ gleichermaßen ermöglicht (siehe hierzu die Experimente an einer Methan/Luft-Flamme in Kapitel 5).

Die hohe spektrale Auflösung des fs-CARS-Experimentes in Verbindung mit der ausgezeichneten Selektivität gegenüber nichtresonantem Untergrund erlaubt es auch, stoßinduzierte Verschiebungen einzelner Ramanlinien in Gasmischungen unter extremen Bedingungen (Temperatur, Druck) auf einfache Weise zu vermessen (siehe Kapitel 4 und [43, 44]). Weiterhin kann im fs-CARS-Experiment die Rotationstemperatur der Moleküle mit hoher Auflösung über die Modulationstiefe der Transienten bestimmt werden (siehe Kapitel 5 und [42]).

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Für die in Kapitel 3–6 beschriebenen Experimente galt es zu Beginn dieser Arbeit, zunächst die benötigte Femtosekudentechnologie bereitzustellen und für den täglichen Meßbetrieb zu optimieren und zu stabilisieren. Dazu gehören der Ti:Sa-Femtosekunden-Oszillator und regenerative Verstärker (*chirped pulse amplification*) einschließlich der zugehörigen Pumplaser, sowie die nachfolgende optisch parametrische Verstärkung und Aufbauten zur Pulscharakterisierung (Einzelschußautokorrelation und FROG). Zusätzlich zu diesen Komponenten wurde der eigentliche fs-CARS Strahlengang mit der zugehörigen Signalverarbeitung neu aufgebaut und die zugehörige Software zur Experimentesteuerung und Meßdatenerfassung unter der grafischen Programmiersprache LabView entwickelt. Neben den oben genannten Aufbauten sollen im vorliegenden Kapitel die für hohe Temperaturen ($T=1100\text{ K}$) und Drücke ($p=100\text{ bar}$) ausgelegten Gas-Zellen beschrieben sowie die im Rahmen dieser Arbeit neukonstruierte Molekularstrahlapparatur erläutert werden.

2.1 Das Femtosekunden-Lasersystem

Das zu Beginn dieser Arbeit aufgebaute Femtosekunden Lasersystem (CPA 1000, Firma Clark MXR) umfaßt einen Titan-Saphir-Oszillator zur Erzeugung der Femtosekundenpulse, einen regenerativen und einen optisch parametrischen Verstärker. Die Pulse werden im Femtosekunden-Oszillator (Modul NJA-4 in Abb. 2.1) nach dem Prinzip des *Kerr-lens modelocking* [53, 54] erzeugt. Als Pumpquelle dient ein diodengepumpter, intern frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Millenia, Spectra Physics), der mit einer Ausgangsleistung von 2.5 W (532 nm, cw) betrieben wird. Der Oszillator liefert dann Pulsenergien von etwa 3 nJ bei Pulsdauern von 80 fs FWHM. Die Zentralwellenlänge liegt typischerweise bei 790 nm, die Repetitionsrate beträgt etwa 80 MHz. Die Ausgangspulse des Oszillators werden in der Gitteranordnung des Streckermoduls (PS-1000) mit einem linearen *chirp* versehen und so auf Pulsdauern von mehreren hundert Pikosekunden ge-

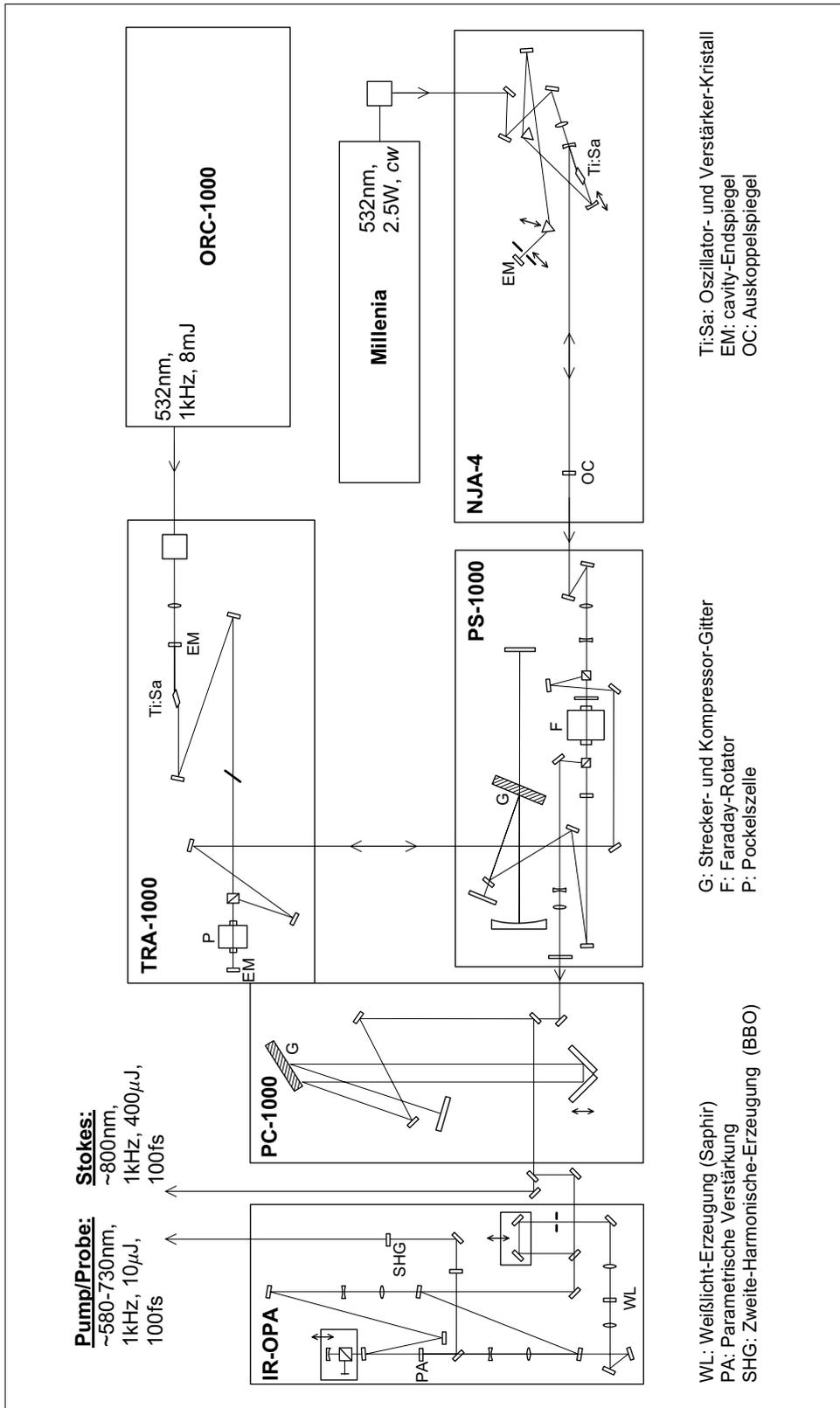


Abbildung 2.1: Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems. Erläuterung siehe Text.

streckt. Dadurch liegen nur noch geringe Pulsintensitäten vor, so daß bei der nachfolgenden Verstärkung keine unerwünschten nichtlinearen Effekte auftreten. Der regenerative Ti:Sa-Verstärker (Modul TRA-1000) wird von einem blitzlampengepumpten, intern frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (ORC-1000, Firma Clark MXR) mit Pulsenergien von 7 mJ (532 nm) bei einer Repetitionsrate von 1 kHz gepumpt. Die gestreckten Ti:Sa-Pulse werden mit dieser Repetitionsrate auf eine Pulsenergie von 1.6 mJ verstärkt und im nachfolgenden Gitterkompressor (Modul PC-1000) wieder nahezu auf die ursprüngliche Form gebracht. Weitere Details zur Pulserzeugung und zur *chirped pulse amplification* finden sich in [55–57].

Nach der Verstärkung und Kompression haben die Pulse bei einer Zentralwellenlänge im Bereich der Titan-Saphir-Fundamentalen um $\lambda=790$ nm eine Bandbreite von $\Delta\lambda_{FWHM}=14$ nm, die typische Pulsdauer beträgt 120 fs. Bei einer Repetitionsrate von 1 kHz liegt die Energie pro Puls etwa bei $800 \mu\text{J} - 1$ mJ. Einige der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an einem weiteren, vom Aufbau aber ähnlichen, kommerziellen Femtosekunden Lasersystem der Firma Spectra Physics durchgeführt.

Die ausschließliche Verwendung der Titan-Saphir-Wellenlänge würde eine zu große Einschränkung bezüglich der möglichen Experimente bedeuten, eine *selektive* Femtosekundenanregung ramanaktiver Vibrationsmoden wäre beispielsweise nicht möglich. Deshalb wird von den verstärkten 800 nm-Pulsen ein Teil zum Betreiben eines optisch parametrischen Verstärkers (Modul IR-OPA) abgezweigt. In diesem OPA wird Weißlicht an einem Saphir-Substrat erzeugt und in einem Kristall zusammen mit der Ti:Sa-Fundamentalen parametrisch verstärkt (zweistufige, kollineare Geometrie). Die entstehenden Infrarotpulse werden anschließend frequenzverdoppelt, so daß im Bereich 580–730 nm spektral durchstimmbare Pulse mit typischen Energien von 5–10 μJ und Pulsdauern von 100–120 fs zur Verfügung stehen.

Puls-Charakterisierung

Zur Puls-Charakterisierung während der Inbetriebnahme des Ti:Sa-Lasersystems wurde ein von der Firma Clark MXR zur Verfügung gestellter χ^3 -FROG (*frequency resolved optical gating*) eingesetzt. Zur Charakterisierung der im OPA erzeugten durchstimmbaren, aber weniger intensiven Femtosekundenpulse diente dagegen ein kommerzieller SHG-FROG (Femtos, Firma Positive Light) und weitere, für unterschiedliche Pulslängen und Spektralbereiche optimierte, innerhalb der Diplomarbeiten von T. Hornung [58] und R. Meier [59] aufgebaute Einzelschuß-FROG's.

Im Rahmen der hier beschriebenen Experimente wurde die FROG-Charakterisierung lediglich eingesetzt, um die Laserpulse möglichst gut auf Zeit-Bandbreite-

begrenzung zu justieren. Die neu entwickelte Methode der *Einzel-schußthermo-metrie mit gechirpten Femtosekundenpulsen* stellt innerhalb dieser Arbeit das einzige Experiment dar, welches eine gezielte Pulsformung verlangt. In jenem Experiment (siehe Kapitel 5) können jedoch die gechirpten Pulse aufgrund des verwendeten Meßprinzips direkt im eigentlichen Meßaufbau an einem einfachen Referenzmolekül wie z.B. H_2 bei bekannter Rotationstemperatur charakterisiert werden. Ein externer Diagnose-Aufbau wird in diesem Fall nicht mehr benötigt.

2.2 Der CARS-Aufbau

Abb. 2.2 zeigt den Strahlengang des Femtosekunden CARS-Experimentes: Der Ausgang des Ti:Sa-Lasers wird in zwei Teilstrahlen aufgespalten, von denen der eine als Stokes-Strahl dient, während der zweite Teil den optisch parametrischen Verstärker (OPA) pumpt (vgl. auch Abb. 2.1). Die OPA-Pulse werden mit einem Strahlteiler (BS) nochmals aufgespalten in den Pump- und Probe-Strahl. Die zeitliche Verzögerung zwischen den Pulsen wird durch computer-gesteuerte Verzögerungsstrecken (Firma *Physik Instrumente*) variiert. Die Pump-, Stokes- und Probe-Pulse werden anschließend mit einer Linse ($f=60$ cm, Suprasil) in das zu untersuchende Medium (Zelle, Molekularstrahl oder Flamme) fokussiert. Dort lagen die Pulsenergien typischerweise im Bereich 300 nJ – 1 μ J in jedem der einzelnen Strahlen. $\lambda/2$ -Platten und Polarisatoren stellen die benötigte Polarisationskonfiguration der drei Strahlen im gemeinsamen Fokus sicher (s.u.). Der in Abb. 2.2 im Abfragestrahl dargestellte Stab wurde als dispersives Medium (Material SF-10, Länge: 6cm) verwendet, um die Laserpulse auf eine Dauer von ca. 400 fs zu chirpen und so einen spektral aufgelösten Femtosekunden Einzel-schußnachweis zu ermöglichen (vgl. Kapitel 5). Bei allen Mehrschußexperimenten dagegen wurde der Stab aus dem Strahlengang entfernt.

2.2.1 Die *Folded BoxCARS*-Anordnung

Die Zentralfrequenzen ω_L und ω_S der Pump- und Stokes-Pulse werden im Experiment so gewählt, daß deren Differenzfrequenz $\omega_L - \omega_S$ gerade der Übergangsenergie des zu untersuchenden Raman-(Vibrations-)Übergangs entspricht. Mit der Einstrahlung des Probe-Pulses mit Frequenz $\omega_P = \omega_S$ ist im Vierwellenmischprozess dann auch die Frequenz des Antistokes Signales als $\omega_A = 2 \cdot \omega_L - \omega_S$ festgelegt. Dies entspricht der Energieerhaltung des Prozesses (in Abb. 2.3 links oben dargestellt).

Neben der Energie-Erhaltung ist auch Impuls-Erhaltung zu fordern, d.h. für eine korrekte Phasenanpassung der k -Vektoren zu sorgen. In der *folded boxCARS*-

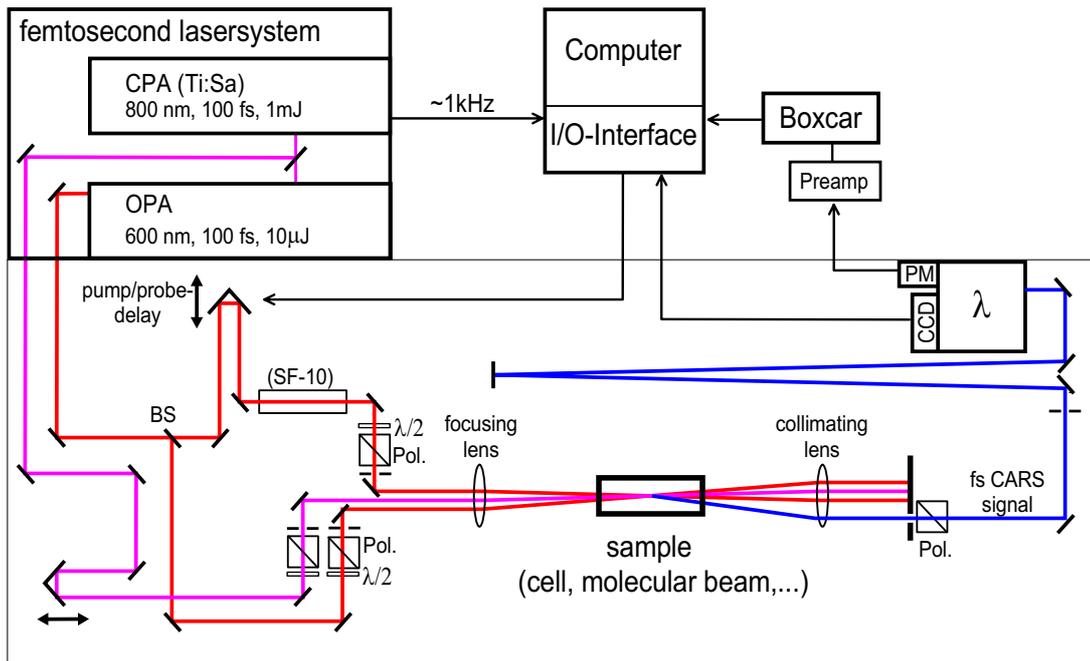


Abbildung 2.2: Aufbau des Femtosekunden CARS-Experimentes. Der im Abfragestrahlengang eingezeichnete SF-10-Stab wurde nur bei den in Kapitel 5 beschriebenen Einzelschußexperimenten eingesetzt.

Anordnung werden die Pulse unter Beachtung der Phasenanpassungsbedingung $\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_P - \mathbf{k}_A = \mathbf{0}$ nichtkollinear ins Medium fokussiert, so daß das Signal in einer neuen Richtung \mathbf{k}_A emittiert wird. Auf diese Weise kann der Signalstrahl leicht über eine Blende selektiert und dadurch untergrundfrei detektiert werden (siehe Abb. 2.3).

Für den Großteil der hier beschriebenen Experimente wurde eine parallele Polarisation der Strahlen gewählt. Bei den Messungen an Hochdruckmischungen aus H_2 und Argon wurde die Polarisation des Stokes-Pulses gegenüber der Polarisation der Pump- und Probe-Pulse um $+60^\circ$ gedreht, um den starken nichtresonanten Untergrund am Zeitnullpunkt zusätzlich unterdrücken zu können (siehe Abb. 2.4a). Das kollimierte CARS-Signal wird dann durch einen Analysator geschickt, dessen Polarisation um -60° gedreht ist und so eine ausschließliche Detektion des ramanresonanten Signalbeitrages bewirkt [31–33]. Zur Unterdrückung reiner Rotationskohärenzen (O- und S-Zweig) gegenüber den Q-Zweig-Ramanübergängen der Moleküle wurde dagegen die *magic angle* Konfiguration [60, 61] mit einer um 54.7° gedrehten Polarisation [62] der Probe-Pulse eingesetzt (Abb. 2.4b).

Das kollimierte Signal wird über eine längere optische Strecke geschickt, um Streulicht zu reduzieren, und anschließend mit einem Monochromator (SpectraPro-300i, Acton Research Corp.) spektral gefiltert (Abb. 2.2). Die Detektion erfolgt wahlweise mit einem Photomultiplier oder spektral aufgelöst mit einer Peltiergekühlten CCD-Zeile.

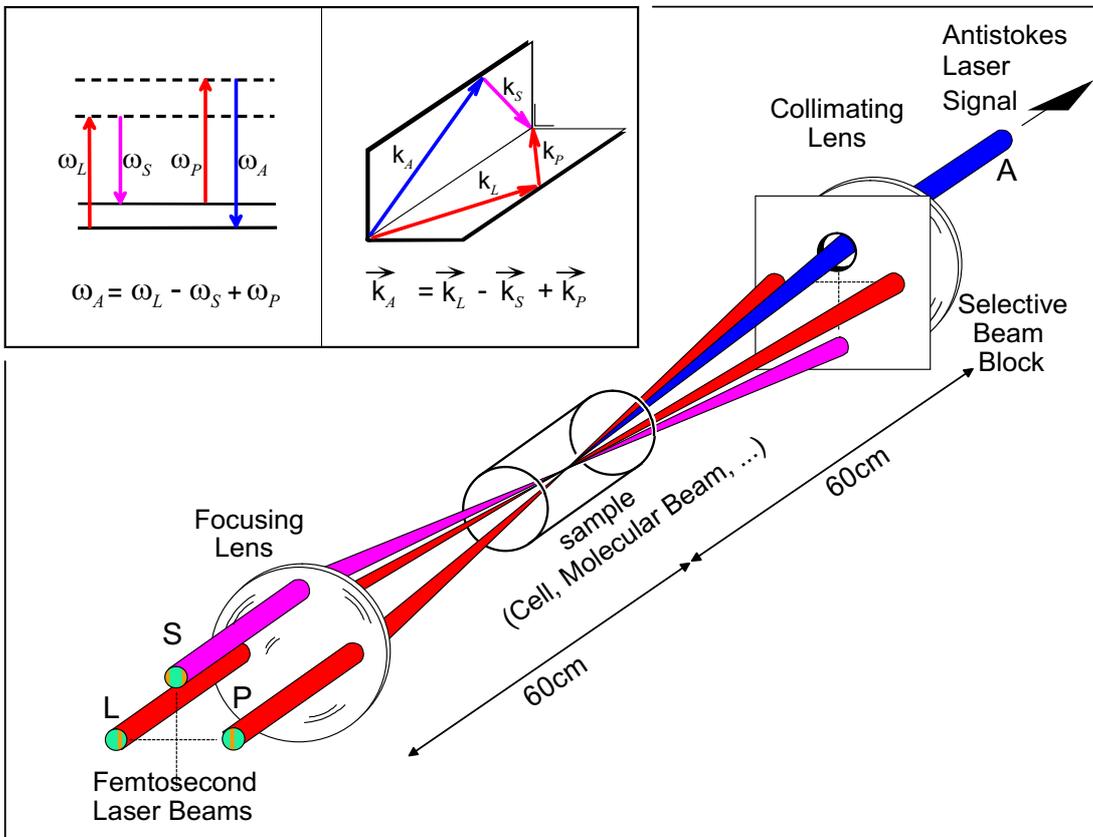


Abbildung 2.3: Nichtresonantes Femtosekunden CARS in der *folded BoxCARS*-Anordnung.

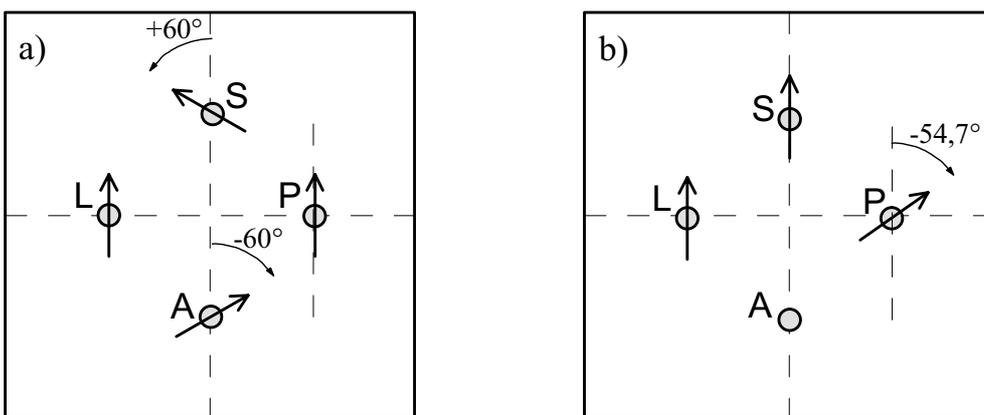


Abbildung 2.4: Polarisationskonfiguration. a: Konfiguration zur Unterdrückung des nichtresonanten Untergrundes am Zeitnullpunkt. b: *magic angle* Konfiguration zur Unterdrückung der Rotationskohärenzen (O- und S-Zweig).

2.2.2 Signalverarbeitung und Steuerung des Experimentes

Die Signale fallen am Detektor mit der Repetitionsrate des Lasersystemes von 1 kHz an. Der Ausgang des Photomultipliers wird zunächst in einem Vorverstärker (SR 445, Firma Stanford Research Systems, SRS) 25-fach nachverstärkt, bevor das Signal im Boxcar-Averager (SR 250, SRS) vom restlichen Untergrund befreit wird. Die Analog-Digital-Wandlung erfolgt mit 16 bit Auflösung. Der entsprechende AD-Wandler befindet sich auf einer externen, frei programmierbaren Prozessorkarte (ADWin-System, Firma Keithley). Die Energien der Laserpulse werden mit Photodioden überwacht, so daß bereits auf der Prozessorkarte nur diejenigen Signale weiterverarbeitet werden, die innerhalb einer gewünschten maximalen Schwankungsbreite erzeugt wurden ("Pulsbewertung"). Die optischen Verzögerungs-Strecken werden durch DC-Motor-gesteuerte Verschiebe-Einheiten (Firma *Physik Instrumente*) mit 1 μm Auflösung bei 200 mm maximalen Verstellweg realisiert. Die Steuerung des gesamten Meßablaufes übernimmt ein unter der grafischen Programmiersprache *Labview* entwickeltes Meßprogramm.

In den Zellenexperimenten wurde das Signal in der Regel für jede eingestellte Verzögerungszeit über 200 Laserschüsse gemittelt. Bei den Messungen am Molekularstrahl wurde die Repetitionsrate der gepulsten Düse auf maximal 30 Hz eingestellt, um die Qualität des Strahles durch den anwachsenden Hintergrundsdruck in der Düsenkammer nicht zu verschlechtern. In diesem Fall wurde das Signal für jede Verzögerungszeit lediglich über 30 Laserschüsse gemittelt. Bei den in Zusammenarbeit mit dem Paul-Scherrer-Institut durchgeführten Experimenten wurden die Motoren der Verzögerungs-Schienen auf konstante Geschwindigkeiten eingestellt, auf die oben erwähnte Pulsbewertung verzichtet und damit die Totzeiten im Experiment auf Null reduziert. Die Signale wurden in diesem Fall direkt mit einem Digital-Oszilloskop (TDS 544 A, Firma LeCroy) aufgenommen und über die GPIB-Schnittstelle ausgelesen. Unter der Voraussetzung eines sehr stabil arbeitenden Lasersystemes zeigte sich letztere Methode hinsichtlich der erzielten Meßwertstatistik als mindestens gleichberechtigt oder der Version mit Pulsbewertung sogar überlegen¹.

¹Vermutlich ist eine online-Pulsbewertung nur zur Minimierung von statistischen Meßfehlern geeignet, deren Ursache "schnelle" Energie-Schwankungen der Laserpulse sind (Größenordnung einige Sekunden). Längerfristigen Schwankungen kann offensichtlich nur durch die übliche Mittelung mehrfach aufgenommener Transienten begegnet werden. In diesem Fall sollte das Akzeptanzfenster der Pulsbewertung basierend auf den mittleren Pulsenergien langsam nachgeführt werden (dynamische Pulsbewertung).

2.3 Die Hochdruckzelle

Für die in Kapitel 4 beschriebenen Messungen von Linienverschiebungen wurde eine Hochdruckzelle entwickelt, die bis zu Drücken von 100 bar eingesetzt wurde. Da die Zelle für weitere, hier nicht beschriebene Experimente mit Alkalidämpfen und H_2 unter hohem Druck zu konzipieren war, wurde die Konstruktion gleichzeitig für Temperaturen bis 450°C ausgelegt.

Abb. 2.5 zeigt schematisch den Aufbau der Zelle: Der Zellkörper besteht aus einem Block aus hitzefestem Stahl, aus welchem das Innenvolumen ($l = 30$ mm, $d = 10$ mm) und die Fensteröffnungen herausgefräst sind. Die angeschweißte Gaszuleitung führt zu einem Absperrventil, welches für die genannten Temperatur- und Druck-Bedingungen spezifiziert ist. Im Bereich $10 \text{ bar} \leq p \leq 100 \text{ bar}$ wurde der Druck mit einem Manometer (Auflösung 1 bar) gemessen, bei Drücken unter 10 bar mit einer kapazitiven Meßsonde (Firma Kistler, Auflösung 10 mbar).

Als Fenstermaterial wurde wegen seiner Unempfindlichkeit gegenüber Alkali-Dämpfen Saphir gewählt. Die Fenster sind in 0° -Orientierung geschnitten, um die Femtosekundenpulse möglichst wenig zu beeinflussen. Die Dichtung gegenüber dem Zellkörper geschieht durch Goldringe, welche mit einem Überwurf-Flansch von den Saphirfenstern flachgedrückt werden. An der Zelle, dem Zuleitungsrohr und dem Ventil sind Heizmanschetten angebracht; die Kontrolle und Regelung der Temperaturen erfolgt mit Typ-K-Thermoelementen, Phasenanschnittleistungsstellern und PID-Reglern. Die gesamte Konstruktion ist nach außen mit Dämm-Material wärmeisoliert.

Aus Sicherheitsgründen wurden die Zellenexperimente an H_2 bei Temperaturen zwischen 450°C und 800°C zunächst ausschließlich im Niederdruckbereich durchgeführt. Dazu wurde eine Quarzküvette mit Fenstern optischer Qualität verwendet, die bei Raumtemperatur mit 500 mbar H_2 gefüllt und zugeschmolzen wurde.

2.4 Die Molekularstrahl-Apparatur

Die spektrale Auflösung des fs-CARS Experimentes läßt sich verbessern, indem für eine möglichst lang dauernde Phasenkohärenz zwischen den beteiligten Molekülzuständen gesorgt wird. Dies läßt sich durch starke Reduzierung der Stoßhäufigkeiten bei gleichbleibender Teilchendichte im Molekularstrahl erreichen. Da die T_2 -Zeiten nicht nur mit der Stoßhäufigkeit, sondern auch mit wachsendem Molekülgewicht abnehmen, läßt sich die Auflösung durch Verwendungen eines Strahles insbesondere bei größeren Molekülen deutlich verbessern. Nachdem fs-DFWM im Molekularstrahl am Paul Scherrer-Institut von Frey et al. [39] demonstriert werden konnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine vergleichbare Strahlapparatur für entsprechende fs-CARS-Experimente neu aufgebaut.

Die Molekularstrahl-Apparatur wurde von vorneherein zum Einsatz zweier

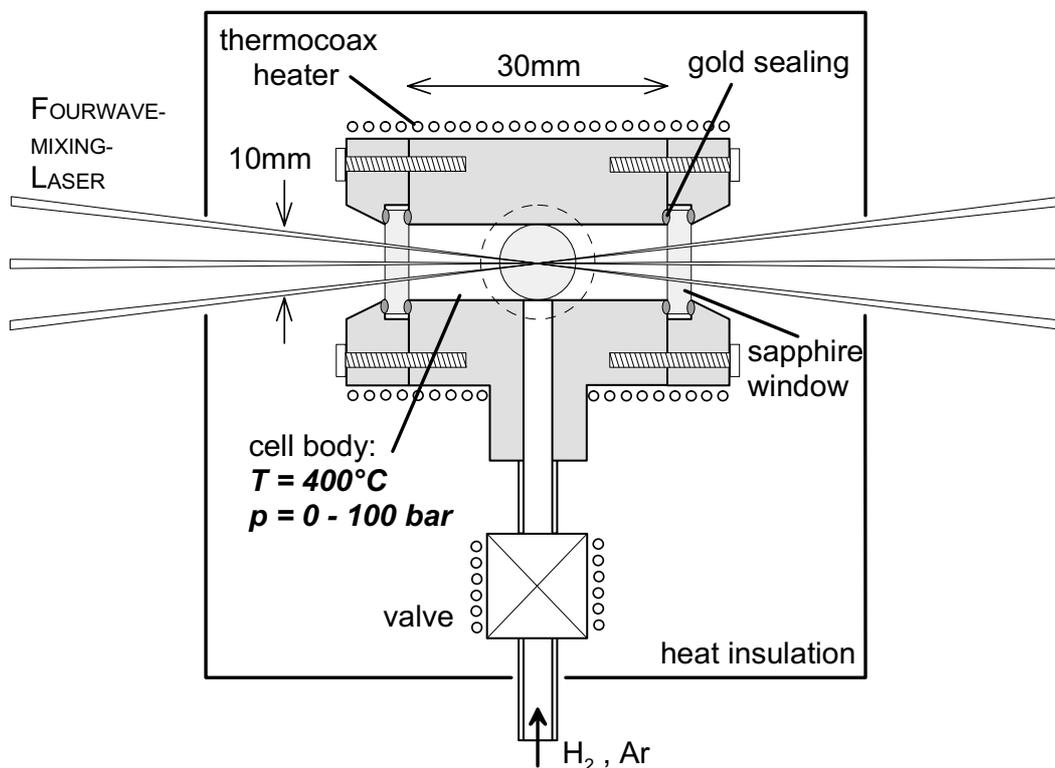


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der bis zu Drücken von 100 bar und Temperaturen von maximal $450^\circ C$ ausgelegten Hochdruckzelle. Um die Zelle auch in weiteren Experimenten mit aggressiven Alkali-Dämpfen einsetzen zu können, ist das Absperrventil in die Heizzone mit einbezogen, Gold als Dichtungs- und Saphir (0° -Orientierung) als Fenster-Material gewählt worden. Ein zusätzlicher Fluoreszenznachweis wird durch das mittlere Fenster ermöglicht.

unterschiedlicher Nachweismethoden konzipiert: zum einen sollten optische Nachweistechiken anwendbar sein (in der vorliegenden Arbeit nichtresonante Vierwellenmischung); des weiteren war aber auch ein massenselektiver Ionennachweis zu realisieren. Letzterer soll in zukünftigen Experimenten eingesetzt werden, in denen mit Hilfe von geformten Laserpulsen einzelne höher angeregte Molekülschwingungen selektiv präpariert werden sollen, um als Ausgangspunkt für chemische Reaktionen eine Kontrolle über die Reaktionspfade zu ermöglichen.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde dieses Ionenspektrometer lediglich dazu eingesetzt, die Clusterbildung im Molekularstrahl zu charakterisieren. In den hier beschriebenen Experimenten ist Clusterbildung unerwünscht, weshalb kein seed-Gas bei der Strahlpräparation verwendet wurde.

Abb.2.6 zeigt schematisch die Grundkomponenten des Strahlbaus. Eine Düse erzeugt den Molekülstrahl, dessen homogener Zentralbereich mittels einer

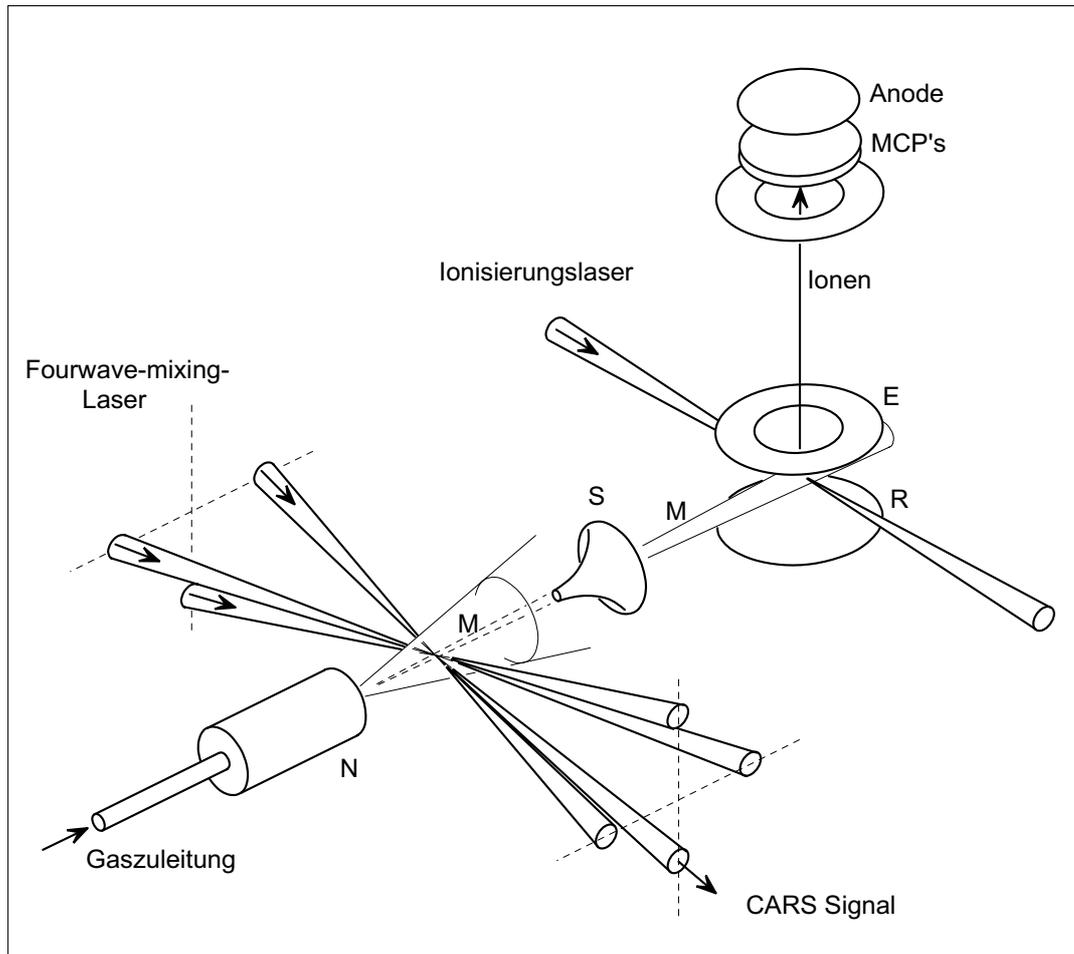


Abbildung 2.6: Die Komponenten der neu aufgebauten Molekularstrahl-Apparatur (schematisch). N: gepulste Düse, M: Überschall-Molekularstrahl, S: Skimmer, R: Repeller, E: Extraktor.

kegelförmigen Blende (Skimmer) gegenüber den diffusen Randbereichen selektiert wird. Zwischen Düse und Skimmer befindet sich das Wechselwirkungsgebiet des CARS-Prozesses, welches durch den gemeinsamen Fokus dreier Laserstrahlen definiert ist. Die Moleküle, welche den Skimmer passieren, können mit dem nachfolgenden Ionisierungslaser und dem Ionenspektrometer massenselektiv nachgewiesen werden.

Abb. 2.7 zeigt einen vertikalen Schnitt durch die Molekularstrahl-Apparatur. Diese setzt sich aus zwei getrennt gepumpten zylindrischen Kammern aus V4a-Edelstahl zusammen, der Düsenkammer und der Ionisationskammer. Beide Kammern sind über die 1mm große Öffnung des Skimmers miteinander verbunden. Ein Vakuumschieber ermöglicht die Trennung beider Kammern, um Manipulationen und Wartung an der gepulsten Düse vornehmen zu können, ohne dabei das Ionenspektrometer belüften zu müssen. Andererseits ermöglicht diese Anordnung

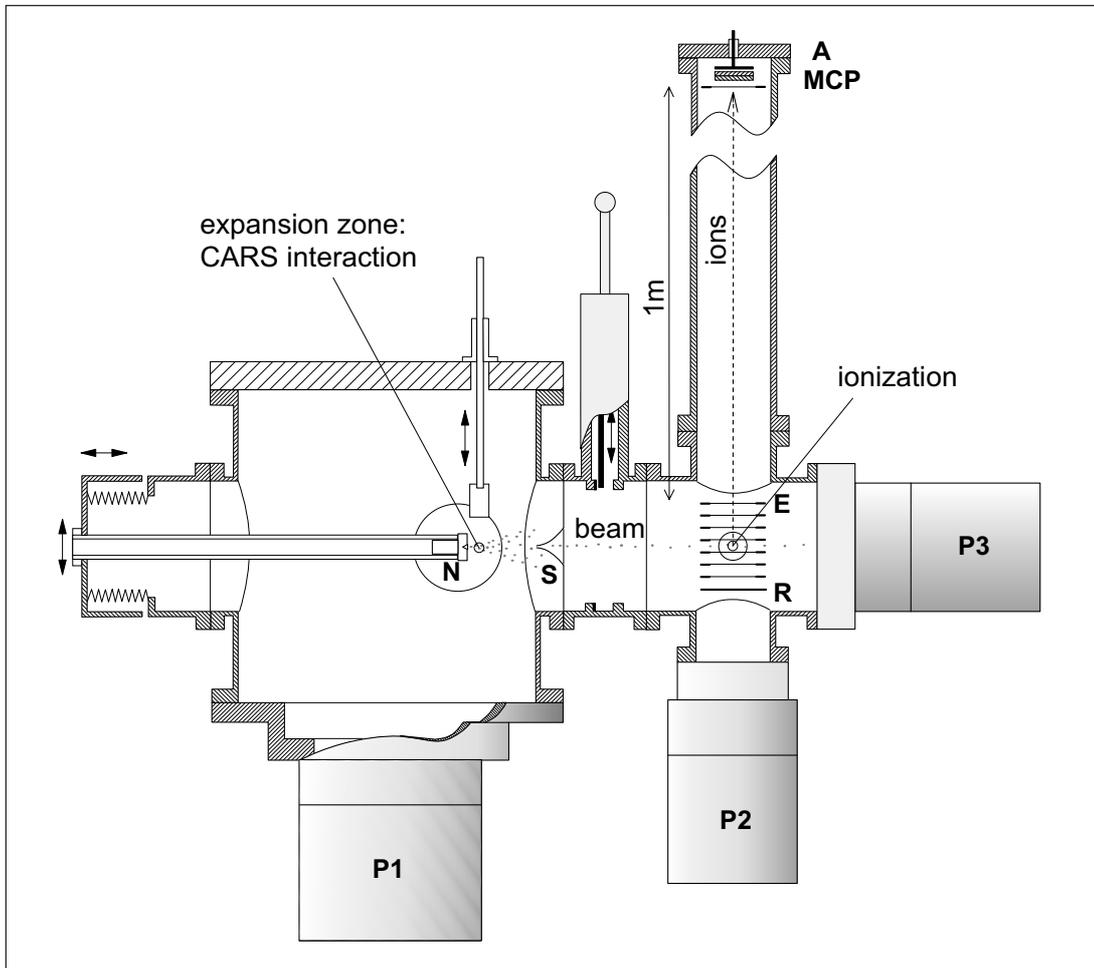


Abbildung 2.7: Vertikaler Schnitt durch die Molekularstrahl-Apparatur. N: Nozzle, S: Skimmer, R: Repeller, E: Extraktor, MCP: Vielkanalplatten (chevron-Anordnung), A: Anode, P1-P3: Turbomolekularpumpen.

Experimente mit optischem Nachweis direkt in der Düsenkammer, ohne daß die Ionisationskammer betrieben werden muß.

Die gesamte Apparatur ruht auf einem Stahlrahmen, der als Ausleger des optischen Tisches konstruiert ist. Der Tisch selbst ist auf geregelten Pressluftzylindern gelagert. Damit bilden das Lasersystem, der Vierwellenmischaufbau einschließlich des Strahlenganges des erzeugten CARS-Signales und die Molekularstrahl-Apparatur eine starre Einheit, die schwingungsgedämpft gegenüber dem Laborboden ist.

2.4.1 Die Düsenkammer

Die zylindrisch geformte Düsenkammer (Höhe und Innendurchmesser: $h = d = 314 \text{ mm}$) ist mit zwei gegenüberliegenden Fenstern versehen, durch welche die

beiden Pumplaser, der Nachweislaser und der CARS-Signalstrahl verlaufen. Die Fokussierung der Strahlen geschieht mit zwei außerhalb des Vakuums positionierten Plankonvex-Linsen ($f = 600$ mm), deren gemeinsamer Brennpunkt zwischen der Düsenöffnung und dem Skimmer liegt. Die gepulste Düse (Firma General Valve, Öffnung: $d = 1$ mm) ist auf das Ende eines Stahlrohres montiert, welches über eine vakuumgedichtete x-y-z-Verschiebe-Einheit von außen justiert werden kann. Der Vordruck P_0 für die Düse wurde (je nach Hintergrundsdruck P_b in der Düsenkammer) im Bereich 3–7 bar eingestellt.

Die Düsenkammer ist nach oben hin offen konstruiert. Sie wird durch eine 3 cm starke Plexiglas-Scheibe (Durchmesser: $d = 370$ mm) geschlossen, welche auf einem O-Ring liegt und durch den Atmosphärendruck gegen die Kammer gedrückt wird. Die Plexiglas-Scheibe selbst enthält eine Schiebedurchführung, über die ein dünnes Glasplättchen in den gemeinsamen Fokus der drei Laserstrahlen geschoben werden kann. An diesem Plättchen wird dann ein starkes Vierwellenmisch-Signal erzeugt, mit welchem der Signal-Strahlengang leicht zu justieren ist.

Charakterisierung des Überschallstrahles

Für die Charakterisierung der unterschiedlichen räumlichen Bereiche des Strahles ist die *Mach-Zahl* die wichtigste beschreibende Größe. Sie ist definiert als das Verhältnis aus mittlerer Strahlgeschwindigkeit und lokaler Schallgeschwindigkeit. Im vorliegenden Aufbau wird mit der Düse ein Überschallstrahl erzeugt, bei dem sich oberhalb eines kritischen Verhältnisses P_0/P_b am Ausgang der Düse zunächst die Mach-Zahl $M = 1$ einstellt. Unter Vernachlässigung von Viskositäts- und Wärmeleitungs-Effekten kann die Machzahl im Strahl als Funktion des Ortes berechnet werden, indem man den vollständigen Satz strömungsmechanischer Differentialgleichungen [63, 64] in geeigneten Koordinaten numerisch löst [65].

Mit Hilfe der so erhaltenen Mach-Zahl können nun alle relevanten thermodynamischen Größen (Temperatur T , Geschwindigkeit V , Druck P , Dichte ρ) über die Relationen

$$(T/T_0) = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (2.1)$$

$$V = M \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{W}} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1/2} \quad (2.2)$$

$$(P/P_0) = (T/T_0)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad (\rho/\rho_0) = (T/T_0)^{1/(\gamma-1)} \quad (2.3)$$

bestimmt werden. Hierbei ist $\gamma = c_P/c_V$ der Adiabatenexponent, W das Molekulargewicht und $R = kN_A$ die Gaskonstante.

Abb. 2.8 a) zeigt für einen Acetylenstrahl ($\gamma = 7/5$) die nach [65] numerisch simulierte Machzahl entlang der zentralen Ausbreitungsachse in Abhängigkeit vom Abstand zur Düse. Die Simulation wurde aus zwei Abschnitten zusammengesetzt,

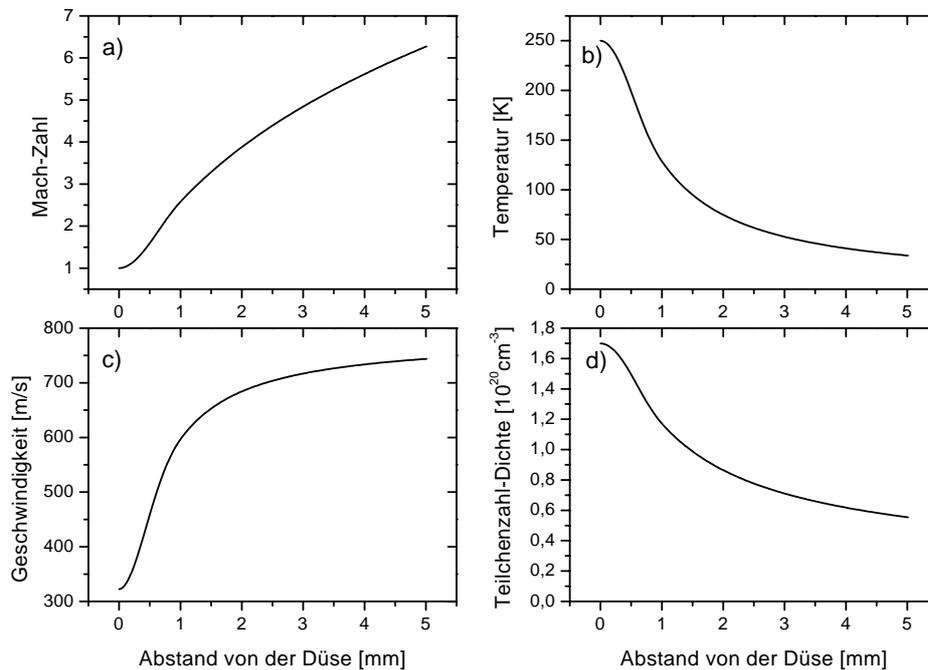


Abbildung 2.8: Charakterisierung des Überschallstrahles am Beispiel des Acetylenmoleküls ($\gamma = 7/5$). Numerische Simulation der Machzahl M , der Temperatur T , Molekülgeschwindigkeit V und Teilchenzahldichte ρ .

welche durch unterschiedliche Modelle (Nah- und Fernbereich) approximiert wurden. In Abb. 2.8 b)-d) sind die über die Gleichungen 2.1-2.3 berechneten Werte für T , V und ρ dargestellt. Der Rechnung wurden die Werte $W = 0.028$, $T_0 = 300$ K, $P_0 = 7$ bar und $d = 1$ mm zugrundegelegt.

Solange die mittlere freie Weglänge der Moleküle vor dem Passieren der Düse klein gegenüber dem Durchmesser der Düsenöffnung ist, können die Teilchen durch Stöße untereinander Energie austauschen, so daß die thermische Bewegung in eine gleichgerichtete Strahlgeschwindigkeit umgewandelt wird und bereits an der Düsenöffnung ein deutlicher Kühleffekt eintritt. Während der nachfolgenden Expansion ins Vakuum steigt die Machzahl an, während Temperatur und Dichte des Strahles sowie die Stoßfrequenz der Teilchen kontinuierlich abnehmen. In diesem Strahlbereich mit $M \gg 1$ "weiß" der Strahl nichts von den Randbedingungen, die durch den Hintergrundgasdruck gegeben sind, da sich die entsprechende Information nur mit Schallgeschwindigkeit fortpflanzen kann. Die Streuung am Hintergrundgas führt jedoch zu Schockwellen am Rand des Strahles, wodurch die Machzahl M wieder abnimmt. Bei $M = 1$ kann sich die Information über die Randbedingungen wieder entgegengesetzt zur Strahlrichtung ausbreiten und es bildet sich eine Schockwellenfront senkrecht zur axialen Hauptausbreitungsrichtung aus, die sogenannte *Mach-Scheibe*.

Der kalte Fernbereich des Strahles kann dennoch genutzt werden, wenn man

den Skimmer genügend weit vor der entstehenden Machscheibe positioniert. Durch den kleineren Hintergrundsdruck in der zweiten Kammer ändern sich die Randbedingungen für den Strahl, so daß dieser sich kontinuierlich ohne Turbulenzbildung weiter ausbreiten kann. Um den Abstand zwischen Düse und Skimmer in einem weiten Bereich variieren zu können, wurden zusätzlich zur Verschiebe-Einheit der Düse mehrere Düsenstangen unterschiedlicher Länge gefertigt.

Die in Abb. 2.8 dargestellte Charakteristik der Überschall-Expansion gilt streng genommen nur für einen kontinuierlichen Fluß in der Düse. Bei der eingesetzten Turbomolekularpumpe würde jedoch ein kontinuierlicher Strahl den Hintergrundsdruck P_b zu stark anwachsen lassen, so daß die Stöße im Strahl stark zunehmen und die Temperatur entsprechend ansteigen würde. Deshalb wurde der Strahl mit 10-50 Hz gepulst, wobei die Strahltemperatur oberhalb von 30 Hz bereits deutlich ansteigt. Im Falle kleiner Repetitionsraten stimmten die in dieser Arbeit mittels CARS Thermometrie erhaltenen Temperaturen jedoch gut mit der numerischen Simulation nach Gl. 2.1-2.3 überein.

Um möglichst gute Signal/Rausch-Verhältnisse zu erzielen, wurden zunächst mit Hilfe eines Teleskops die Strahldurchmesser und -divergenzen der Pump-, Probe- und Stokes-Pulse aneinander angepaßt, so daß die drei Foki tatsächlich genau in der selben Ebene senkrecht zur optischen Achse lagen. Diese Anpassung und der räumliche Überlapp der Foki wurde mit Hilfe einer in den Fokus gestellten CCD-Kamera (ohne Objektiv) justiert. Die Zeitnullpunkte und Kreuzkorrelationen der Laserpulse wurden zunächst mit einem BBO-Kristall bestimmt. Zur Justage des Signalstrahlenganges wurde ein dünnes Quarzplättchen (s.o.) in den gemeinsamen Fokus der drei Laserstrahlen geschoben, in welchem ein mit dem bloßen Auge sichtbares nichtresonantes CARS-Signal erzeugt wird. Anschließend wurde mit einem Argon- oder N_2 -Strahl die von außerhalb des Vakuums justierbare gepulste Düse zunächst so eingestellt, daß in der Expansionszone des Überschallstrahles ein möglichst starkes nichtresonantes Signal entstand.

Für die eigentlichen Messungen wurde der Abstand zwischen Düsenöffnung und dem CARS-Wechselwirkungsgebiet so groß wie möglich eingestellt (je nach den Ramanquerschnitten der untersuchten Moleküle ca. 2 bis 3 mm), um die Abnahme der Stoßhäufigkeiten mit zunehmender Expansion des Strahles optimal auszunutzen. Der Nachweis des CARS-Signals erfolgte wie auch bei den in den vorigen Kapiteln beschriebenen Zellenexperimenten über räumliche Filter (Lochblenden), einen Bandpassfilter (Monochromator) und den daran montierten Photomultiplier.

Da sich die Qualität des Strahles gut an der erreichten Rotationskühlung der Moleküle ablesen läßt, wurden zu Beginn der Experimente Referenzmessungen an einem N_2 -Strahl durchgeführt: die Rotationstemperatur konnte in diesem Fall bis auf $T = 32\text{K}$ reduziert werden (siehe auch Kapitel 6).

Das Timing der Düse sowie Öffnungs- und Haltespannung wurden mit dem Pulse Driver *IOTA ONE* der Firma General Valve eingestellt. Die Frequenzteilung des 1kHz-Lasertaktes und die Justage des Öffnungszeitpunktes wurden mit einem

Delay-Generator (DG 535, SRS) vorgenommen.

2.4.2 Das Ionenspektrometer

Der kalte Zentralbereich des Molekülstrahles tritt durch die 1 mm große Öffnung des Skimmers in die Ionisationskammer ein und breitet sich aufgrund des in diesem Bereich geringeren Hintergrunddruckes ungehindert aus. Durch die Fenster der Ionisationskammer werden die Pulse des Ti:Saphir-Verstärkersystems in den Strahl hineinfokussiert. Dieses Wechselwirkungsgebiet liegt im Zentrum der Ionenoptik, die von den Metallnetzen des Repellers und Extraktors begrenzt wird.

Innerhalb der Ionenoptik durchläuft jedes geladene Teilchen auf einer Strecke s dieselbe Potentialdifferenz U , so daß Ionen gleicher Ladung identische kinetische Energien qU gewinnen, mit welchen sie in die feldfreie Driftstrecke der Länge $d = 1$ m eintreten. Unterschiedliche Massen m erhalten dann bei gleicher kinetischer Energie unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten und können am Ende der feldfreien Strecke nach unterschiedlichen Driftzeiten sortiert detektiert werden.

Die Flugzeit bis zum MCP-Detektor beträgt

$$T = s\sqrt{\frac{2m}{qU}} + d\sqrt{\frac{m}{2qU}} \sim \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{qU}}, \quad (2.4)$$

ist also proportional zur Wurzel der Molekülmasse m und antiproportional zur Wurzel der Ladung q ; d.h. es erfolgt eine Trennung nach m/q .

Zur Kontrolle über unerwünschte Clusterbildung wurden im Rahmen des Neuaufbaus der Molekularstrahl-Apparatur im C_2H_2 -Strahl die Moleküle mit den Femtosekundenpulsen des CPA-Lasersystems ionisiert und mittels der oben beschriebenen Methode massenaufgelöst nachgewiesen. Ohne Einsatz eines seed-Gases konnte hierbei die Clusterbildung auf ein vernachlässigbares Maß unterdrückt werden.

2.4.3 Das Vakuumsystem

Um ein möglichst sauberes Vakuum zu erhalten, wurde ein völlig ölfreies Pumpensystem eingesetzt. Die höchste Saugleistung war dabei für die Düsenkammer vorzusehen. Hier wurde eine Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer (Modell TMH 1001P, Saugleistung 880 l/s) eingesetzt. Als Vorpumpe reichte dann eine kleine Membranpumpe (Vakubrand MD 4T, 3.3 m³/h) aus. Die Pumpen P2 und P3 in Abb. 2.7 müssen nur den durch den Skimmer tretenden Anteil des Strahles abpumpen. Hierzu wurden die an einer gemeinsamen Membran-Vorpumpe angeschlossenen Turbomolekularpumpen *Turbovac 150* und *360* der Firma Leybold verwendet.

Kapitel 3

Nichtresonantes fs-CARS in der Gasphase: Methodische Entwicklung an H₂

Im vorliegenden Kapitel wird spektral hochauflösendes, nichtresonantes fs-CARS in der Gasphase am Beispiel des H₂-Moleküls vorgestellt und methodisch entwickelt. H₂ ist der einfachste Kandidat aus der Klasse homonuklearer Moleküle, welche mit anderen optischen Methoden oft schwer nachzuweisen sind. H₂ tritt darüberhinaus sowohl als Edukt als auch als Produkt in vielen chemischen Reaktionen auf und ist neben den Molekülen N₂ und O₂ ein häufig genutztes Probenmolekül zur Bestimmung von Temperatur-Profilen und lokalen Konzentrationen in Verbrennungsprozessen.

Im CARS-Experiment (vgl. Abb. 3.1) werden in einem ersten Schritt im H₂-Molekül die Q-Zweig-Ramanübergänge

$$(v''=0, J) \longrightarrow (v'=1, J) \quad (3.1)$$

des $X^1\Sigma_g^+$ Grundzustandes mit zwei Femtosekunden-Pulsen (L : "Laser-Puls", S : Stokes-Puls) angeregt. Der nachfolgende, zeitverzögerte Probe-Puls (P) schließt den Vierwellenmisch-Prozess ab und erzeugt über die Wechselwirkung mit der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung das zu detektierende anti-Stokes-Signal (A). Auf der linken Seite von Abb. 3.1 ist der CARS-Prozess für einen einzelnen Übergang des Q-Zweiges eingezeichnet. Die Unterschiede zwischen den charakteristischen Energien ΔE_J der einzelnen Q-Zweig-Übergänge sind jedoch genügend klein, daß die Bandbreite der anregenden Laserpulse eine kohärente Anregung der gesamten thermischen Besetzung der zu $v = 0$ gehörenden J -Niveaus ermöglicht. Die entsprechenden Übergänge sind auf der rechten Seite von Abb. 3.1 noch einmal skizziert: jeder dieser Übergänge würde für sich allein bereits ein von der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe unabhängiges CARS-Signal erzeugen; durch die kohärente Anregung jedoch interferieren die einzelnen Terme und führen zu einem oszillierenden Signalverlauf.

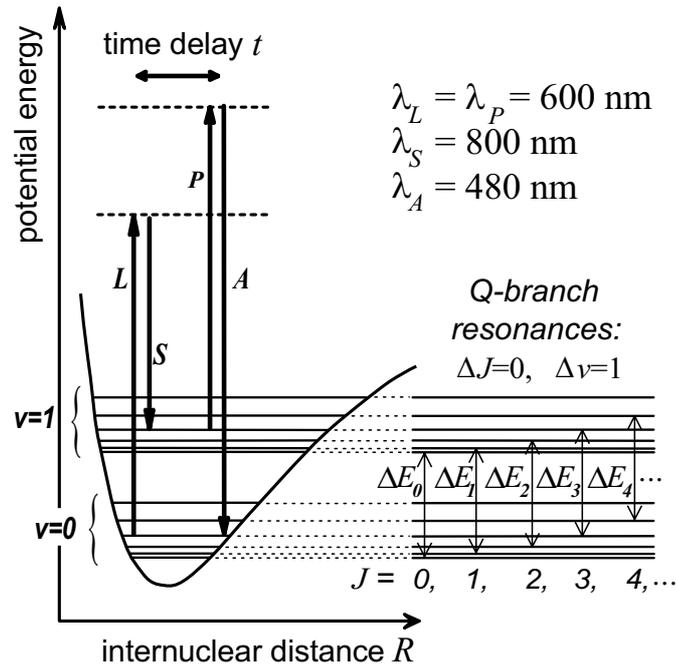


Abbildung 3.1: Prinzip der Femtosekunden CARS-Experimente an H₂. *L*: Pump-Puls, *S*: Stokes-Puls, *P*: Probe-Puls, *A*: Antistokes-Puls (Signal).

Der entsprechende experimentelle Aufbau umfaßt das in Kapitel 2 beschriebene regenerativ verstärkte Ti:Sa-Femtosekunden-Lasersystem (CPA) mit nachgeschalteter optisch parametrischer Verstärkung (OPA); die vor dem OPA mit einem Strahlteiler abgezweigten Stokes-Pulse wurden in diesem Experiment auf eine Zentral-Wellenlänge von $\lambda_S = 800$ nm (Ti:Sa) eingestellt. Die spektrale Breite lag bei $\Delta\lambda_{FWHM} = 13$ nm, die Pulsdauer bei 120 fs (FWHM). Der OPA (Pump- und Probe-Pulse) wurde auf $\lambda_L = 600$ nm justiert, um gemeinsam mit dem Stokes-puls den Vibrations-Übergang $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$ ($\omega = 4161$ cm⁻¹) anzuregen. Die spektrale Breite des OPA's lag bei $\Delta\lambda_{FWHM} = 9$ nm. Wie im vorigen Kapitel dargestellt, werden die Laufzeitunterschiede zwischen Pump und Probe mittels verstellbarer Verzögerungsstrecken kontrolliert, bevor die drei Strahlen in der *folded BoxCARS* Anordnung in die H₂-Zelle fokussiert werden (vgl. Abb. 2.2 und 2.3 in Kapitel 2). Parallele Polarisation der Laser-Strahlen wird durch $\lambda/2$ -Plättchen und Polarisatoren gewährleistet. Die Puls-Energie wurde am Ort der Zelle für jeden einzelnen Strahl im Bereich 200 bis 300 nJ eingestellt. Bei den angegebenen Pulsenergien liegt die Nachweisgrenze in unserem Aufbau bei einer Teilchenzahl von etwa $N = 1 \cdot 10^{15}$ H₂-Molekülen. Der Nachweis des Signales erfolgt hierbei mit einem als Bandpassfilter eingesetzten Monochromator und nachfolgendem Photomultiplier.

Gemessene Spektren $I_L(\lambda)$ und $I_S(\lambda)$ der Pump- und Stokes-Pulse sind exem-

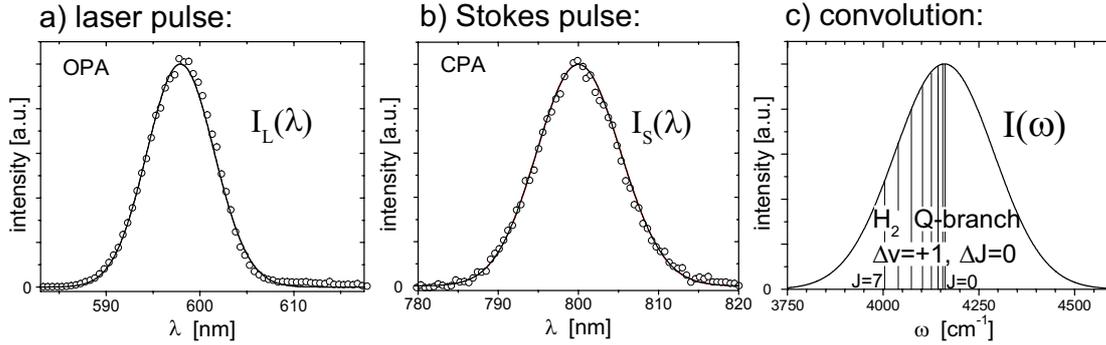


Abbildung 3.2: Faltung der Laser- und Stokes-Spektren im fs-CARS-Experiment an H_2 . Die zur thermischen Population des Grundzustandes gehörenden Q-Zweig Raman-Übergänge liegen innerhalb der resultierenden Bandbreite des gefalteten Spektrums $I(\omega) = \int I_L(\omega')I_S(\omega' - \omega)d\omega'$.

plarisch in Abb. 3.2 a) und b) dargestellt. Die Spektren sind in guter Annäherung gaußförmig, Abb. 3.2 c) zeigt das Ergebnis der Faltung $I(\omega) = \int I_L(\omega')I_S(\omega' - \omega)d\omega'$. Bei Raumtemperatur sind im wesentlichen die ersten vier Rotationsniveaus ($J = 0, \dots, 3$) des Vibrationsgrundzustandes ($v = 0$) besetzt, die entsprechenden Q-Zweig-Übergänge $v'' = 0 \rightarrow v' = 1, \Delta J = 0$ liegen, wie in c) erkennbar, relativ dicht innerhalb der Bandbreite des gefalteten Spektrums, können also bei den verwendeten Wellenlängen und Pulsdauern ohne weiteres kohärent angeregt werden.

3.1 Langzeit- und Kurzzeitdynamik

Die in Abb. 3.3 dargestellte CARS-Transiente an H_2 wurde bei Raumtemperatur ($T = 296 \text{ K}$) und einem Druck von $p = 3 \text{ bar}$ gemessen. Zunächst erkennt man in den Meßdaten (d) neben schnellen Oszillationen eine kontinuierliche Abnahme der Signalintensität; diese Relaxation der Kohärenz wird durch intermolekulare Stöße verursacht und läßt sich in einer ersten Näherung durch einen exponentiellen Zerfall beschreiben. Die zugehörige Phasenrelaxationszeit T_2 des H_2 -Moleküls ist bei der gegebenen Teilchenzahldichte vergleichsweise lang ($\sim 500 \text{ ps}$), so daß sich das Signal über den gesamten Verschiebebereich der Verzögerungsschiene beobachten läßt.

Typische Rotationskohärenz-Experimente (RCS-Methode, siehe [48–50]) beruhen auf einer Rotationsanregung *innerhalb* des Schwingungsgrundzustandes, sodaß man in erster Ordnung *recurrence peaks* mit Abständen antiproportional zur Rotationskonstante B_e beobachtet. Im CARS-Experiment dagegen findet eine *Vibrationsanregung* statt, bei welcher diejenigen Übergänge dominieren, bei denen die Rotationsquantenzahl erhalten bleibt (Q-Zweig). Nimmt man in einer ersten Annäherung für $v = 0$ und $v = 1$ dieselbe Rotationskonstante an, so erhält man für alle Q-Zweig-Übergänge identische Frequenzen und somit keine

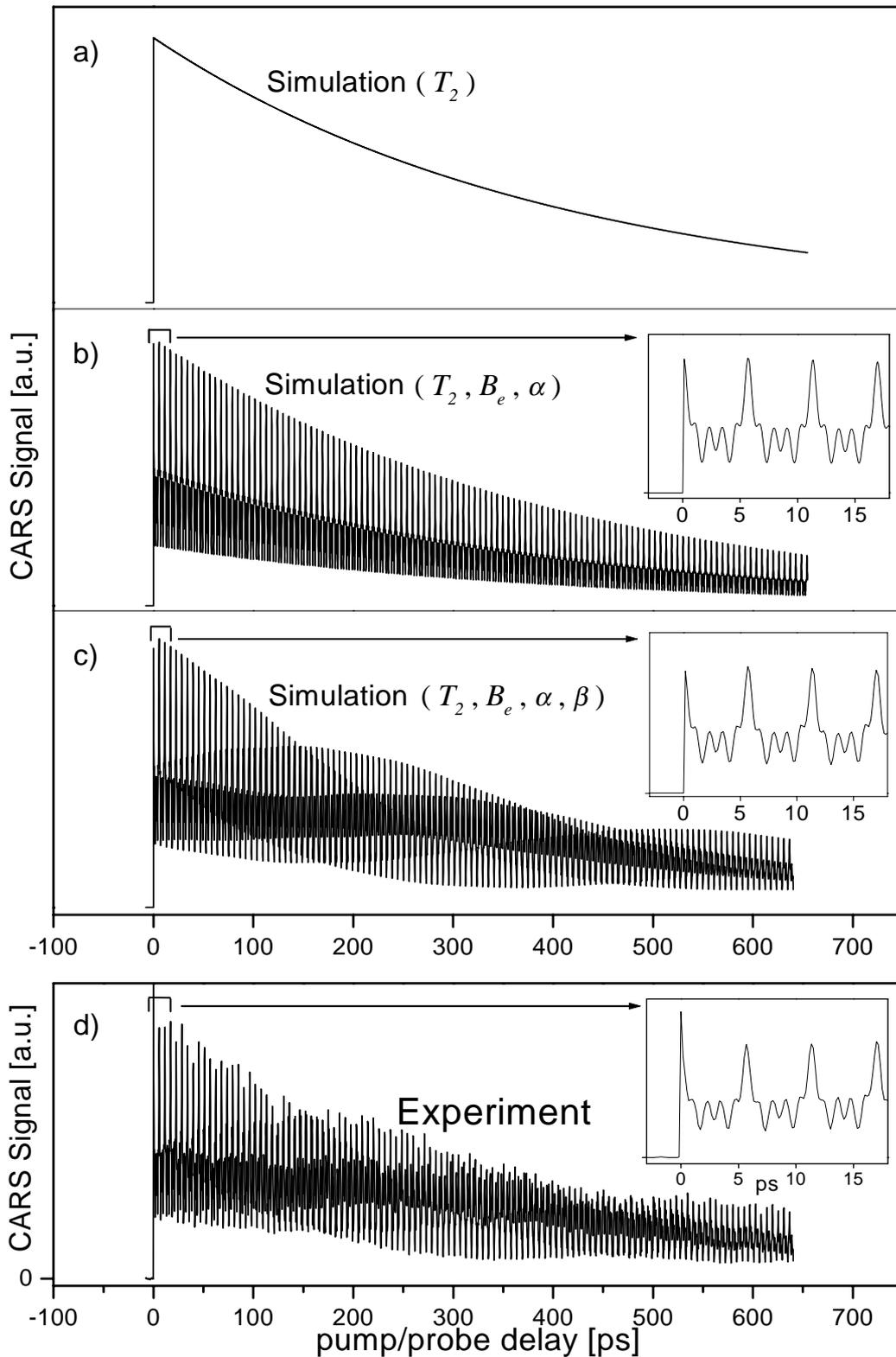


Abbildung 3.3: Nichtresonantes Femtosekunden CARS-Experiment an H_2 bei Raumtemperatur und einem Druck von $p = 3$ bar. Unten (d): Meßdaten. Oben (a,b,c): Schrittweise Simulation mithilfe der Relaxationszeit (T_2), der Rotationskonstanten (B_e) und deren Korrekturtermen erster (α) und zweiter Ordnung (β). Erläuterungen siehe Text.

Schwebungen, sondern nur den in Abb. 3.3(a) dargestellten exponentiellen Zerfall. Da jedoch die beiden H-Atome im ersten angeregten Schwingungszustand verglichen mit dem Grundzustand im Mittel einen etwas größeren Abstand aufweisen, verringert sich die Rotationskonstante bei der Anregung geringfügig: diese mit der Konstanten α beschriebene *Änderung*¹ der Rotationskonstanten führt erst zu den schnellen Oszillationen des CARS-Signales in Abb. 3.3(b). Die Kurzzeitdynamik zu Beginn der simulierten Transienten (siehe kleine Schaubilder rechts in Abb. 3.3) stimmt dann mit den experimentellen Daten schon sehr gut überein. Die Rotationskonstante selbst spielt hier im Gegensatz zur RCS-Methode nur eine untergeordnete Rolle, da sie sich nicht auf die experimentell beobachteten Frequenzen auswirkt, sondern nur indirekt die thermische Besetzung bzw. *Gewichtung* der beitragenden Übergänge bestimmt.

Jenseits einiger 10 ps nach der Anregung zeigen jedoch die experimentellen Daten gewisse Abweichungen von der mit den Konstanten B_e , α , und T_2 simulierte Transienten. Nehmen wir jedoch in der Berechnung auch die Korrektur *zweiter* Ordnung (β) der Rotationskonstanten mit, so wird auch die Langzeitdynamik der experimentellen Daten – erkennbar in langsamen, gegeneinander phasenverschobenen Oszillationen – bis ins Detail von der Simulation reproduziert, siehe Abb. 3.3(c).

Die Kurzzeitdynamik liefert also die Konstanten B_e und α , die Langzeitdynamik zusätzlich die Konstante β und die Phasenrelaxationszeit T_2 . Die Modellierung der Daten soll nun im Folgenden genauer dargestellt werden und anschließend auf hochaufgelöste experimentelle CARS-Daten angewandt werden, um die Molekülkonstanten α und β zu bestimmen und mit den Resultaten anderer Experimente zu vergleichen.

3.2 Direkte Bestimmung der Anharmonizität von Molekül-Potentialen

In Abb. 3.4 ist eine unter den selben experimentellen Bedingungen wie in Abb. 3.3, jedoch mit höherer Zeitauflösung (180fs Schrittweite) gemessene H₂-CARS-Transiente dargestellt, welche die Pikosekunden-Dynamik der interferierenden Q-Zweig-Ramanübergänge zeigt. Das Signal ist nach der Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$ zunächst periodisch, nach einigen 10 ps zeigt sich jedoch eine deutliche Abweichung von einem exakt periodischen Signalverlauf. Zu großen Verzögerungszeiten hin verändert sich das Erscheinungsbild der Transienten vollständig. Dieses Auseinanderlaufen der Schwebungsmuster entspricht der charakteristischen Langzeitdynamik in Abb. 3.3 und kann zunächst pauschal auf die Nichtkommensurabilität der Übergangsfrequenzen (Konstante β und höhere Terme) zurückgeführt werden.

¹Siehe auch Fußnote auf Seite 16. Details der Simulation: siehe nachfolgenden Abschnitt 3.2.

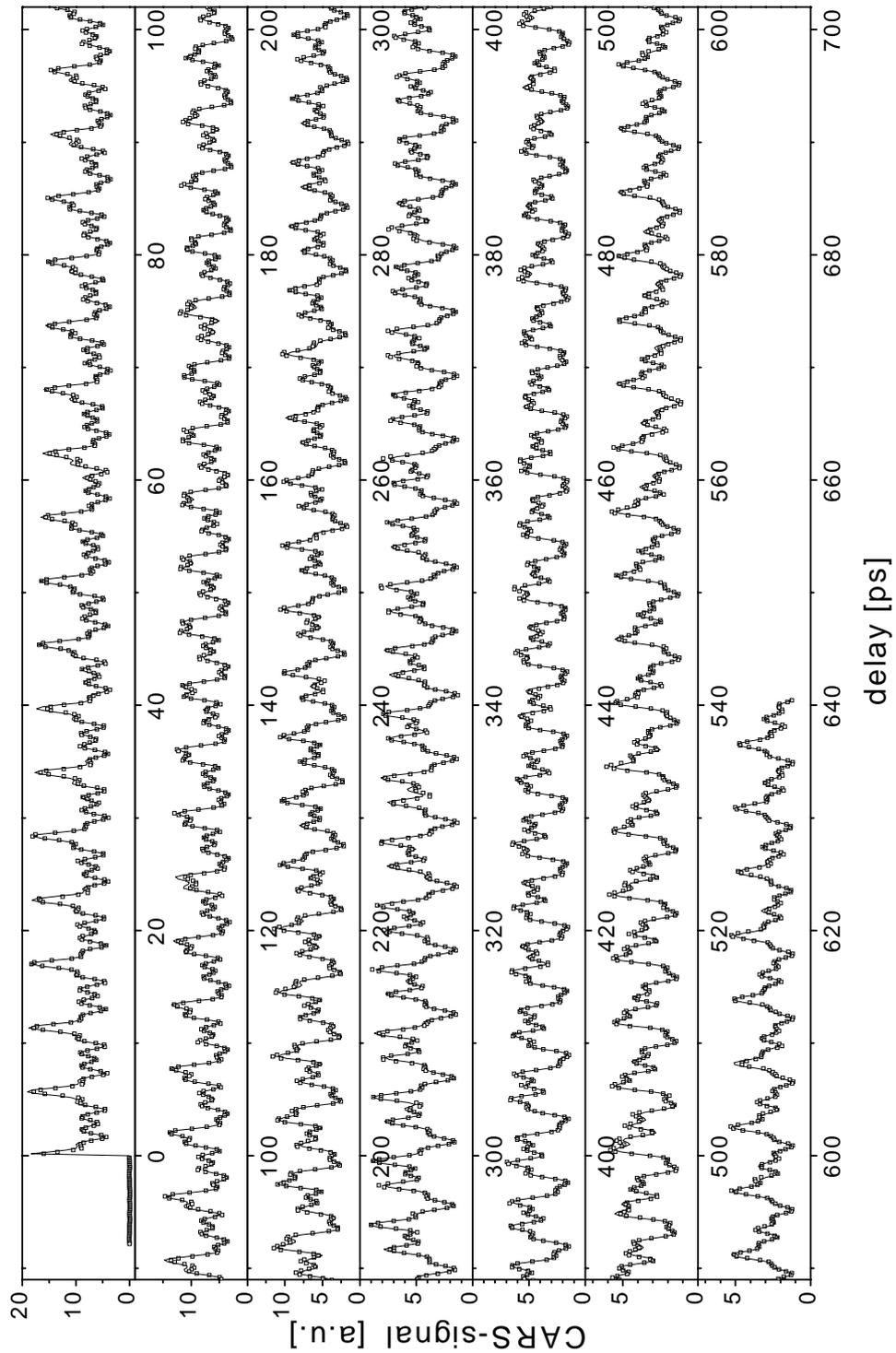


Abbildung 3.4: Hochaufgelöste Femtosekunden CARS-Transiente (H_2) bei einem Druck von $P_{H_2} = 3$ bar bei Raumtemperatur ($T = 296$ K). Durchgezogene Kurve: Theorie; Quadrate: Experiment. Die charakteristische Form der Schwebungsmuster ist eine direkte Ausprägung der Rotations-Anharmonizität (erster Ordnung) des Moleküls.

Um dieses Verhalten genauer zu simulieren, beschreiben wir mit Gl. 1.6 und 1.8 (Kapitel 1) die von der Verzögerungszeit τ zwischen Pump und Probe abhängige Intensität $I_S(\tau)$ des CARS-Signales. Im oben beschriebenen Experiment an H_2 konnten außer den Grundzustands Ramanübergängen des Q-Zweiges keine weiteren Signalbeiträge beobachtet werden. Damit reduziert sich bei Raumtemperatur (nur wenig thermische Besetzung in $v = 1$) die Raman-Responsefunktion auf

$$R(t) = \theta(t) \cdot \sum_{J=0}^{J_{max}} N_J \exp \left(i \left[\frac{\Delta E_J}{\hbar} - 2\pi\Gamma_J \right] \cdot t \right), \quad (3.2)$$

wobei N_J die relative Besetzung des Rotationsniveaus J ist. Für den Fall Lorentz-scher Linienprofile² wurde hier die halbe Linienbreite (HWHM) Γ_J eingeführt.

Sind die Bandbreiten der anregenden Laserpulse wesentlich größer als die im Meßsignal beobachteten Frequenzbeiträge, dann können die Laserpulse als deltaförmig angesehen werden, womit die Integration in Gl. 1.6 sofort ausgeführt werden kann. Ansonsten ist die Responsefunktion weiterhin mit den Anregungspulsen zu falten, oder aber man wichtet die einzelnen Ramanübergänge mit der entsprechenden spektralen Intensität, welche sich aus einer Faltung $I(\Delta E_J) = \int I_L(\nu) I_S(\nu - \Delta E_J/\hbar) d\nu$ der Spektren von Pump- und Stokes-Puls ergibt.

Die Integration über die Polarisation beinhaltet aufgrund der endlichen Breite der Abfragepulse eine zeitliche Verschmierung des Signales, die wir jedoch in einer ersten Näherung zunächst außer acht lassen. Das Signal läßt sich dann vereinfacht darstellen (vgl. Gl. 1.8, Kapitel 1) als

$$I_S(\tau) = \sum_{J=0}^{J_{max}} A_J^2 \exp(-4\pi\Gamma_J\tau) + 2 \cdot \sum_{J=0, J' > J}^{J_{max}} A_J A_{J'} \exp[-2\pi(\Gamma_J + \Gamma_{J'})\tau] \cos \left[\frac{(\Delta E_J - \Delta E_{J'})\tau}{\hbar} \right], \quad (3.3)$$

wobei die einzelnen Beiträge mit $A_J = N_J \cdot I(\Delta E_J)$ gewichtet sind. Die thermische Besetzung N_J ist hier durch eine Boltzmannverteilung mit der Temperatur T gegeben, gewichtet mit der Entartung $2J + 1$ der Rotationszustände:

$$N_J = S_J \cdot (2J + 1) \cdot \exp \left[\frac{-B_e}{kT} \cdot J \cdot (J + 1) \right]. \quad (3.4)$$

Mit der statistischen Gewichtung S_J berücksichtigen wir den Kernspin der beiden H-Atome und die Symmetrie des Moleküls ($S_J = 1$ für gerade J , $S_J = 3$ für ungerade J , vgl. Herzberg [52]).

Die Differenzfrequenzen $\Delta E_J - \Delta E_{J'}$ in Gl. 3.3 entsprechen gerade den Schwebungsfrequenzen, die in den gemessenen CARS-Transienten erscheinen. Um

²Siehe hierzu auch Kapitel 4.

die gemessenen CARS-Transienten weiter auswerten zu können, stellen wir die Schwingungs- und Rotations-Niveaus über die Konstanten B_e (Rotationskonstante), α (Rotations-Anharmonizität), ω_e (Vibrationskonstante), $\omega_e x_e$ (Vibrations-Anharmonizität) und deren höhere Ordnungen dar [52, 66]:

$$\begin{aligned} F_v(J) &= J(J+1) \cdot \left\{ B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \right\} \\ &\quad - J^2(J+1)^2 \cdot \left\{ D_e - \beta\left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \right\}, \\ G(v) &= \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Wie oben erwähnt, beschränken wir uns auf den Q-Zweig ($\Delta v = 1, \Delta J = 0$) im Grundzustand, so daß man für die Raman-Übergangsenergien

$$\Delta E_J = -\alpha J(J+1) + \beta J^2(J+1)^2 + \mathcal{C} \quad (3.6)$$

erhält. In der Konstanten \mathcal{C} fassen wir alle Terme zusammen, die nicht von J abhängen und deshalb nicht zu den Schwebungsfrequenzen beitragen, welche ja in Gl. 3.3 nur als Differenzen $(\Delta E_J - \Delta E_{J'})/\hbar$ auftreten. Damit fällt unter anderem die Rotationskonstante B_e aus der Berechnung völlig heraus.

Im Gegensatz zu typischen RCS-Experimenten, bei denen das Signal eine Periodendauer von $T_{RCS} = h/4B_e$ hat, ist die Periodendauer im fs-CARS-Experiment $T_{CARS} = h/2\alpha$. Bei ganzzahligen Vielfachen dieser Periodendauer nehmen alle cosinus-Beiträge in Gl. 3.3 den Wert *eins* an, sofern man die höheren Korrektur-Terme (β, \dots) vernachlässigt. Damit spiegelt die Femtosekunden CARS-Transiente in Abb. 3.4 direkt die Rotations-Anharmonizität des H₂-Moleküls wieder.

Die *Abweichung* von der exakten Periodizität der CARS-Transiente wird in Gl. 3.6 durch die Konstante β beschrieben. α und β können anhand der gemessenen Daten sehr genau bestimmt werden (s.u.). Die *Vibrations-Anharmonizität* $\omega_e x_e$ dagegen läßt sich erst bestimmen, wenn auch das erste angeregte Vibrationsniveau $v = 1$ ausreichend thermisch besetzt ist, und die Übergänge $(v'' = 1, J) \rightarrow (v' = 2, J)$ signifikant zum Signal beitragen. Darauf soll jedoch erst bei der Diskussion zur Flammendiagnostik mit nichtresonantem fs-CARS (siehe Abschnitt 5.2) eingegangen werden. Die simulierte Transiente in Abb. 3.4 (durchgezogene Linie) wurde berechnet, indem ausschließlich die Konstanten α, β , die Zerfallskonstante Γ sowie die frei skalierbare Gesamt-Amplitude an die experimentellen Daten angepaßt wurden. In Abb. 3.4 sowie in den beiden separat

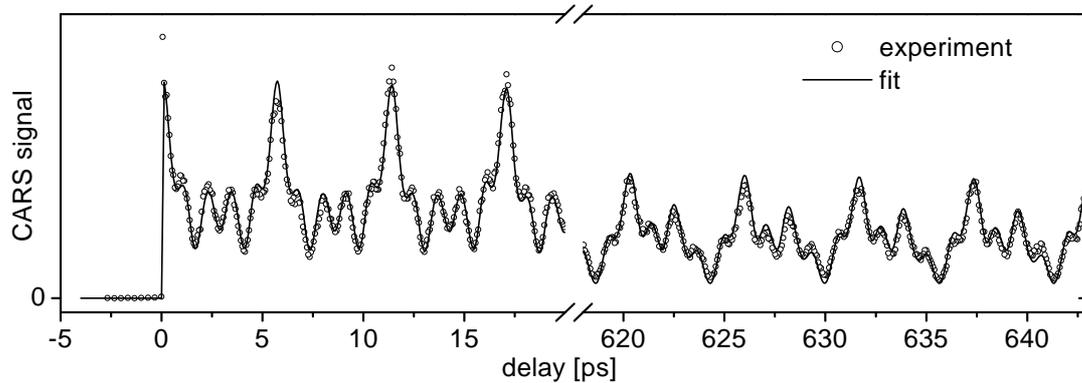


Abbildung 3.5: Zwei Ausschnitte der Femtosekunden CARS-Transiente an H₂ in unterschiedlichen Zeitbereichen nach der Anregung. $P_{H_2} = 3$ bar, $T = 296$ K. Durchgezogene Kurve: Theorie; Kreise: Experiment. Deutlich zu erkennen ist die starke Veränderung des Schwebungsmusters zu großen Verzögerungszeiten hin, wodurch auch die zweite Ordnung (β) der Rotations-Anharmonizität mit hoher Auflösung bestimmt werden kann.

aufgenommenen Transienten in Abb. 3.5 erkennt man zwischen der so simulierten Transienten und den Meßdaten eine nahezu perfekte Übereinstimmung.

Die Schwebungsfrequenzen der CARS-Transienten und die Rolle der Anharmonizitäten α und β zeigen sich auch an der in Abb. 3.6 dargestellten Fouriertransformation des an H₂ gemessenen CARS-Signales. Das Auftreten äquidistanter Peaks im Frequenzraum ist bereits eine Folge der Anharmonizität α : Die beiden Peaks niedrigster Frequenz (links) entstehen durch Interferenz des Q(1)-Überganges mit den bei Raumtemperatur etwa gleich stark besetzten Übergängen Q(0) und Q(2). Der dritte Peak spaltet bereits auf, da er sich aus den Schwebungen Q(0) mit Q(2) und Q(2) mit Q(3) zusammensetzt. Aufgrund der nächsthöheren Ordnung β der Anharmonizität haben diese beiden Schwebungen nicht genau dieselbe Frequenz.

Mit wachsender Temperatur kommen höhere Schwebungsfrequenzen hinzu (Abb. 3.6 rechts). Zur Temperaturbestimmung ist die Auswertung der Fourier-Spektren jedoch nicht besonders gut geeignet, da das CARS-Signal über einen größeren Zeitbereich gemessen werden muß, um eine ausreichende spektrale Auflösung zu liefern. Statt dessen reicht beim Zeitdomänen-CARS-Experiment die direkte Auswertung der Signal-Intensitäten an zwei unterschiedlichen Zeitpunkten innerhalb der Transienten aus (siehe dazu auch Abschnitt 5.1).

Bei der Auswertung der Fouriertransformierten der Femtosekunden-CARS-Signale zeigte sich, daß auch Molekül-Konstanten wie α oder β wesentlich genauer und auch einfacher bestimmt werden können, indem Gl. 3.3 wie oben beschrieben direkt an die Transiente in der Zeitdomäne angepaßt wird. Dies gilt um so mehr für schwerere Moleküle, da die entsprechenden Anharmonizitäten dann in der Regel wesentlich kleiner sind und sich somit weniger Oszillationsperioden innerhalb

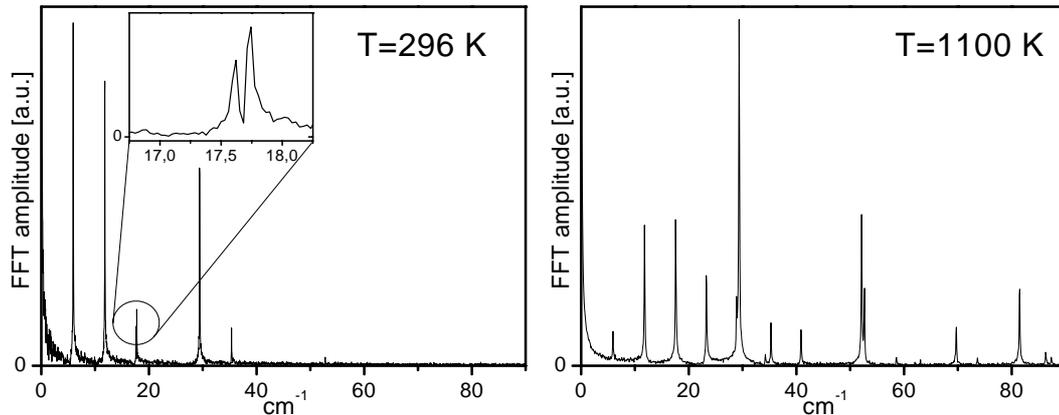


Abbildung 3.6: Fouriertransformation der an H_2 gemessenen fs-CARS-Transienten für zwei unterschiedliche Rotationstemperaturen. Der Abstand zwischen den äquidistanten Peaks ist proportional zur Anharmonizität α , die Aufspaltung der Peaks ist eine Folge der nächsthöheren Ordnung β der Rotations-Anharmonizität.

der Phasenrelaxationszeit T_2 beobachten lassen.

Durch einen Fit des Modells Gl. 3.3 an die experimentelle Transiente können die Anharmonizitäten α und β mit erstaunlich hoher Genauigkeit bestimmt werden. Der Fit ergibt: $\alpha = (2.95782 \pm 0.00005) \text{ cm}^{-1}$ und $\beta = (1.534 \pm 0.005) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Die Fehlerangabe bezieht sich hierbei auf die rein statistischen Fehler, die ihren Ursprung in den Puls- zu Puls Energie-Schwankungen des Lasers haben. Dieser Fehler ist zumindest für α bereits kleiner als die systematischen Fehler, die durch thermische Änderung der verstellbaren Verzögerungstrecken entstehen können (s.u.). Diese Tatsache zeigt jedoch auch das große Potential der Femtosekunden CARS-Methode hinsichtlich der spektralen Auflösung.

Die Tabelle in Abb. 3.7 zeigt einen Vergleich der im fs-CARS-Experiment erhaltenen Werte mit Konstanten, die an Daten aus hochauflösenden Frequenzdomäne-Experimenten angepaßt wurden. Links sind die Frequenzen der Q-Zweigliedern Q(1)-Q(4) des H_2 -Moleküls aufgelistet; die Werte sind der Arbeit von Bragg et al. [67] entnommen und mittels der dort angegebenen Linienverschiebungskonstanten auf die Bedingungen unseres Experimentes ($p = 3 \text{ bar}$) korrigiert. Dargestellt sind nur die signifikanten Stellen. Die Konstante β zeigt eine Abweichung von 3% gegenüber dem Literaturwert, die Konstante α dagegen stimmt bis auf 0.03% überein. Da sich der rein statistische Fehlerbereich aber dennoch nicht mit demjenigen des zitierten Frequenzdomänen-Experimentes überschneidet, sollte man einen systematischen Restfehler in einem der beiden Experimente vermuten. In [67] wurden keine Abschätzungen möglicher systematischer Fehlerquellen angegeben. Denkbare Fehlerquellen im fs-CARS-Experiment und Möglichkeiten zu deren Eliminierung werden in Abschnitt 3.4 näher diskutiert.

H ₂ Raman-Linie	Frequenz [cm ⁻¹]	Referenz	fs-CARS
Q(1)	4155.25469	$\alpha = 2.9588 \text{cm}^{-1}$	$\alpha = 2.9578 \text{cm}^{-1}$
Q(2)	4143.4660		
Q(3)	4125.8739	$\beta = 0.00148 \text{cm}^{-1}$	$\beta = 0.00153 \text{cm}^{-1}$
Q(4)	4102.582		
\Rightarrow Abweichung: $\alpha^{\text{fs-CARS}}/\alpha^{\text{Ref-1}} = 0.03\%$ $\beta^{\text{fs-CARS}}/\beta^{\text{Ref-1}} = -3\%$			

Abbildung 3.7: Ermittelte Anharmonizitäten für H₂ im Vergleich zu Frequenzdomäne-Experimenten. Die links angegebenen Frequenzen des Q-Zweiges wurden Ref. [67] entnommen und die Konstanten α und β daran angepaßt. In der rechten Spalte sind die mit der fs-CARS Methodik ermittelten Daten aufgeführt.

3.3 Intensitätsabhängigkeit

In Abb. 3.8 a) ist die CARS-Signalintensität in Abhängigkeit von den Intensitäten der eingestrahlten Laserfelder dargestellt. Zunächst wurde der Stokes-Strahl auf 20 μJ pro Puls am Ort der Zelle eingestellt. Bei den Intensitätsmessungen dieses Abschnittes lagen die Pulsdauern sowohl für den OPA als auch für die verstärkten Ti:Saphir-Pulse bei etwa 130 fs FWHM, der Fokussdurchmesser wurde mit Hilfe einer CCD-Kamera zu etwa 200 μm bestimmt, wodurch sich für die Stokes-Pulse eine Intensität von etwa $4 \times 10^{11} \text{W/cm}^2$ ergibt. Dann wurde der OPA-Strahl vor der Aufteilung in Pump- und Probe-Pulse abgeschwächt, so daß am Ort der Zelle in beiden Strahlen jeweils Puls-Intensitäten im Bereich von 120 nJ bis 800 nJ eingestellt werden konnten. Das CARS-Signal wurde für jede eingestellte Intensität am ersten *recurrence peak* nach $t = 0$ gemessen (Integration über mehrere Sekunden) und im doppeltlogarithmischen Diagramm aufgetragen. Wie erwartet zeigt das CARS-Signal in etwa eine quadratische Abhängigkeit gegenüber der Pump/Probe-Intensität (Quadrate in Abb. 3.8a). Als zweites wurden Pump- und Probe-Strahl auf 800 nJ pro Puls fest eingestellt und die Stokes-Intensität zwischen 300 nJ und 20 μJ variiert. Hier zeigt das CARS-Signal im gesamten Intensitätsbereich in guter Näherung eine lineare Intensitätsabhängigkeit (Dreiecke in Abb. 3.8). Damit kann davon ausgegangen werden, daß zumindest in den angegebenen Intensitätsbereichen keine Sättigungseffekte eintreten und auch keine Konkurrenzprozesse das CARS-Signal signifikant beeinflussen.

Bei der bisherigen Darstellung wurden mögliche Einflüsse des AC-Stark-Effektes noch nicht berücksichtigt. Um derartige Effekte zu untersuchen, wurden für eine fest eingestellte Pump/Probe-Energie von 300 nJ CARS-Transienten für 3 weitere Stokes-Intensitäten gemessen. Die daraus ermittelten Werte für die Konstanten α und β sind in Abb. 3.8 b) und c) dargestellt, wobei die unter-

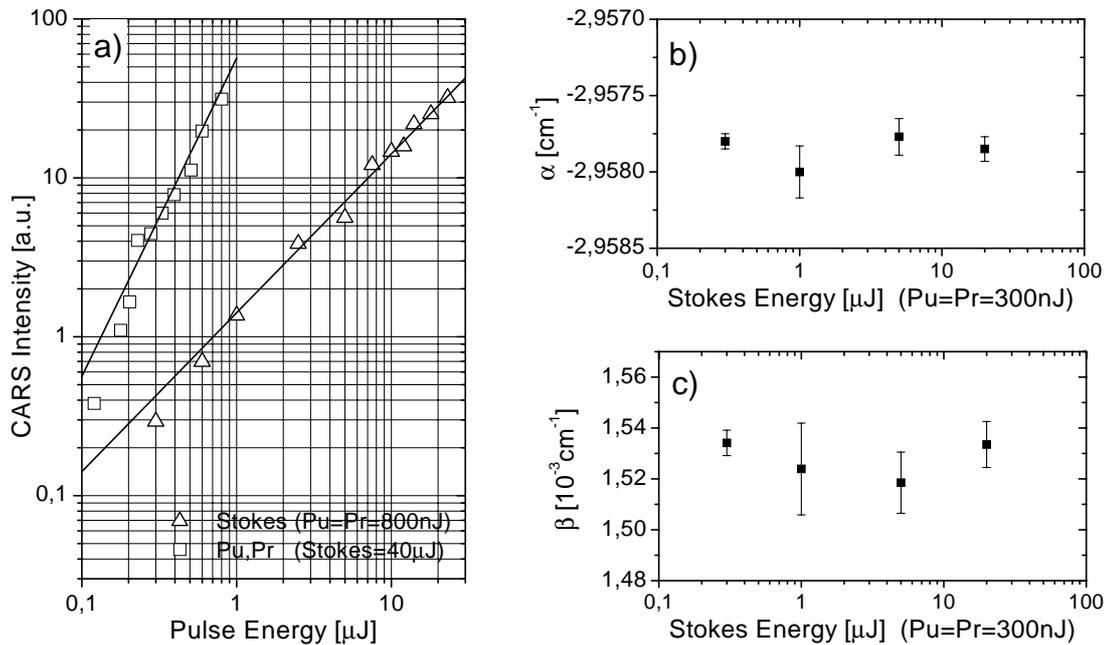


Abbildung 3.8: Intensitätsabhängigkeit des fs-CARS-Signales. Die Intensität gemessen am ersten *recurrence peak* (Pump/Probe-Delay ≈ 6.4 ps) zeigt gegenüber der Laser-Intensität der Ti:Saphir-Pulse (Stokes) ein lineares Verhalten und gegenüber der Intensität der OPA-Pulse (Pump/Probe) ein quadratisches (a). Die ermittelten Konstanten α (b) und β (c) zeigen im Rahmen der Meßfehler keine Abhängigkeit von den Puls-Intensitäten. Erläuterung siehe Text.

schiedlich großen statistischen Fehler mit den Dauern der einzelnen Messungen zusammenhängen. Im Rahmen der Fehlerbalken zeigt sich keine signifikante Intensitäts-Abhängigkeit. Damit lassen sich die in der Tabelle in Abb. 3.7 dargestellten Abweichungen zumindest nicht auf Intensitätseffekte zurückführen.

Daß sich bei der Konstantenbestimmung keine Intensitäts-Abhängigkeit feststellen läßt, kann zweierlei Gründe haben: Einerseits tragen in Gl. 3.3 und 3.6 zum Signal nur Terme bei, die von der Rotationsquantenzahl J abhängen. Effekte, die nicht oder nur schwach von J abhängen, wirken sich auf die CARS-Transienten nicht aus. Andererseits kann der AC-Stark-Effekt die molekulare Energieniveaus nur während der Einstrahlung der Laserpulse verschieben, während für die Bestimmung molekularer Konstanten der Zeitbereich freier Entwicklung *zwischen* Anregung und Abfrage relevant ist.

3.4 Spektrale Auflösung

Bei der Modellierung der hier gemessenen CARS-Transienten treten keine einzelnen Übergangsfrequenzen auf, sondern nur Differenzen $\omega_n - \omega_{n'}$ jeweils zweier Raman-Übergänge. Dies ist gleichbedeutend damit, daß in der Abfrage von mole-

kularer Wellenpaket-Dynamik nie Oszillationen von Eigenzustandswellenfunktionen gemessen werden, sondern immer nur *Schwebungsfrequenzen* zwischen mehreren Niveaus.

Da im oben beschriebenen fs-CARS Experiment an H_2 die Bandbreiten der verwendeten Laserpulse nicht ausreichen, um mindestens zwei unterschiedliche Vibrationsniveaus zu überdecken, können in diesem speziellen Fall keine absoluten Übergangsenergien gemessen werden, sondern nur Werte relativ zu einem gegebenen Referenzübergang. Somit kann auch kein fester Frequenz- oder Energiewert als Auflösung des CARS-Aufbaus angegeben werden, sondern nur ein relatives Auflösungsvermögen. Im einzelnen hängt diese spektrale Auflösung von folgenden Faktoren ab:

a: Verhältnis der Phasenrelaxations-Zeit T_2 (bzw. der maximal einstellbaren Verzögerungszeit) zur Pulsdauer

Im Falle des H_2 -Moleküls ist bei einem Druck von $p(H_2) = 1$ bar die Dephasierungszeit etwa $T_2 \approx 1$ ns. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Verzögerungseinheit³ kann diese T_2 -Zeit gerade noch eingestellt werden, so daß das CARS-Signal über die gesamte Verschiebestrecke mit guter Signalstärke detektiert werden kann. Die relative Energieauflösung wird in diesem Falle zunächst einmal nur von der maximal einstellbaren Verzögerungsstrecke begrenzt. Das Verhältnis der maximal einstellbaren Verzögerungszeit (1.3 ns) zur Pulsdauer (≈ 100 fs) gibt dabei noch nicht die relative Auflösung an, da durchaus auch Dynamik noch nachgewiesen werden kann, die um eine Größenordnung schneller als die Pulsdauer verläuft. Aus dieser Überlegung ergibt sich eine relative spektrale Auflösung in der Größenordnung von $10^{-5} : 1$.

b: statistische Fehler durch Puls-zu-Puls Energie-Schwankungen des Lasers und Rauschen in der Detektion

Die statistischen Fehler dagegen lassen sich am besten direkt im Experiment bestimmen. Abb. 3.9 zeigt eine an H_2 ($p = 3$ bar, $T = 296$ K) gemessene Femtosekunden CARS-Transiente, die sich über einen kurzen Zeitbereich bei etwa 600 ps Verzögerung zwischen Pump und Probe erstreckt. Die experimentellen Daten (Quadrate) werden gut durch die oben entwickelte Theorie (durchgezogene Kurve) beschrieben.

Zum Vergleich sind zusätzlich die theoretisch simulierten Transienten für eine um $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ verschobene Q(1)-Linie dargestellt. Die entsprechende große Abweichung von den experimentellen Daten ist deutlich zu erkennen. Ein Fit der Q(1)-Übergangs-Energie an die Meßdaten ergibt einen statistischen Fehler von deutlich unter $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

³20 cm Länge, d.h. 40 cm effektiver Lichtweg hin und zurück über den Retroreflektor

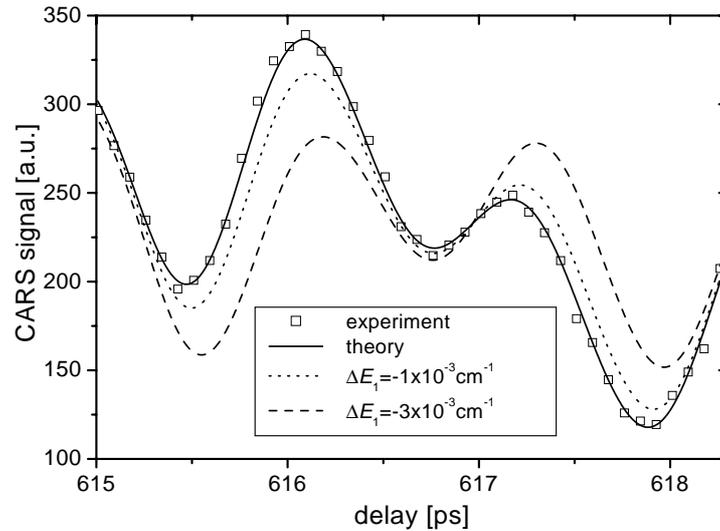


Abbildung 3.9: Abschätzung der Energie-Auflösung für einzelne Raman-Übergänge des Q-Zweiges im Femtosekunden CARS Experiment. Offene Quadrate: Experiment (H_2 , $p_{\text{H}_2} = 3 \text{ bar}$, $T = 296 \text{ K}$); Durchgezogene Kurve: Theorie. Die gepunktete und gestrichelte Kurve gibt die theoretisch simulierte Dynamik für die Verschiebung der Q(1)-Linie um $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ wieder. Schon hieran ist zu erkennen, dass sich ohne weiteres Energie-Auflösungen von deutlich besser als $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ erzielen lassen. Diese Auflösung verbessert sich linear mit ansteigender Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrage-Pulsen.

Der Fit an die gesamte Transiente (Abb. 3.4) ergibt für die Konstante β einen statistischen Fehler von $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 1.534 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Bei der Konstanten α liegt der statistische Fehler bei $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ($\alpha = -2.95782 \text{ cm}^{-1}$), womit fast die Grenze des in a) angegebenen Auflösungsvermögens von $10^{-5} : 1$ erreicht ist.

c: Systematische Fehler: Eichung der Verzögerungsschienen, sowie deren thermische Ausdehnung

Schwieriger abzuschätzen sind die möglichen systematischen Fehlerquellen. Die eingesetzten Verzögerungsschienen werden von DC-Motoren angetrieben, wobei ein Strichdecoder alle Bewegungen aufzeichnet und somit über eine PID-Regelung eine Einstellung der gewünschten Zeitverzögerungen ermöglicht. Die Eichung der Verzögerungseinheiten wurde zunächst mit einem elektronischen Mikrometer-Meßgerät (Auflösung $1 \mu\text{m} : 1 \text{ cm}$) überprüft und zusätzlich mit einer interferometrischen Messung (He-Ne-Justierlaser) verglichen. In beiden Fällen konnten keine Abweichungen zu dem in den Verzögerungsschienen eingebauten Decoder gefunden werden. Als Obergrenze für den entsprechenden systematischen Fehler kann damit etwa $10^{-4} : 1$ angenommen werden.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient für Aluminium liegt bei $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,

wobei man aufgrund der Raumklimatisierung und der Wärmekapazität des optischen Tisches von Temperaturschwankungen von wenigen 1/10 K während der Messung ausgehen kann. Die thermischen Fehler sind also wie auch bei a) in der Größenordnung von etwa $10^{-5} : 1$ anzusiedeln.

Wie oben erläutert, liegen die möglichen Eichungenauigkeiten der Verzögerungsschienen eine Größenordnung über dem möglichen relativen Auflösungsvermögen bzw. über den in weiteren Kapiteln dieser Arbeit abgegebenen statistischen Meßfehlern. Um die systematischen Fehlerquellen noch besser zu kontrollieren, kann in spektral hochauflösenden CARS-Experimenten auf eine online-Energiebewertung der Laserpulse (vgl. Abschnitt 2.2.2) verzichtet werden, sodaß im Gegenzug die Verzögerungsschienen *kontinuierlich* bewegt werden und die Interferenzen eines He-Ne-Lasers parallel zur eigentlichen Messung zur genaueren Zeiteichung genutzt werden können. Dazu sind dann lediglich das entsprechende Interferenzbild mit einer Photodiode zu messen, das Signal mit einer Hysterese zu versehen (Schmitt-Trigger) und die entstehenden Rechteckpulse während der Messung mitzuzählen.

Kapitel 4

Linienverschiebung in Hochdruck-Gasmischungen

Im vorigen Kapitel konnten mit der fs-CARS-Methode Molekülkonstanten höherer Ordnung direkt und mit hoher Auflösung bestimmt werden. Jene Konstanten beschreiben die Übergangsenergien *mehrerer* Ramanlinien. Es liegt nun nahe, auch Effekte wie stoßinduzierte Linienverschiebungen zu untersuchen, die einzelne Übergänge individuell beeinflussen.

Der CARS-Nachweis wird in der Frequenzdomäne seit langem erfolgreich zur Bestimmung lokaler Konzentrationen und Temperaturen in Verbrennungsprozessen und zur Charakterisierung von Plasmen eingesetzt [68–71]. Gerade bei der Modellierung solcher frequenz aufgelöster Experimente spielt die genaue Kenntnis der auftretenden Stoßprozesse sowie der einzelnen Linienparameter und Verschiebungskoeffizienten eine wichtige Rolle, insbesondere in Gasmischungen unter extremeren Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck. Zahlreiche spektroskopische Untersuchungen wurden zu diesem Zweck vor allem am H_2 -Molekül in Mischungen mit unterschiedlichen Fremdgasen durchgeführt. Da H_2 besonders gut der theoretischen Berechnung zugänglich ist, ist dieses Molekül auch ein idealer Kandidat, um intermolekulare Potentiale und Stoßprozesse detailliert zu untersuchen [68, 70–75].

Die erste Beobachtung geschwindigkeitsabhängiger Stoßinhomogenitäten einzelner Ramanlinien von Farrow et al. [74] initiierte weitere temperaturabhängige Messungen [75] der Q-Zweig-Linienparameter des H_2 -Moleküls unter Einfluß der Störgase Helium, Argon und Xenon. Zusammen mit semiklassischen Rechnungen, die auf *ab initio* Potentialen beruhen [72, 73], führten diese Messungen zu einem genaueren Verständnis der Linienprofile und Stoßprozesse zwischen H_2 und schweren Stoßpartnern. Während die zuvor zitierten Arbeiten ausnahmslos auf frequenz aufgelösten Methoden wie der hochauflösenden inversen Ramanspektroskopie basieren, soll in dieser Arbeit erstmals die Selektivität der fs-CARS-Technik gegenüber nichtresonantem Untergrund ausgenutzt werden, um Linienverschiebungskoeffizienten zu messen.

4.1 Zerfallsraten und Linienformen

Wie in Kapitel 3 erläutert wurde, wird die CARS Transiente am Q-Zweig eines Moleküls durch

$$I_S(\tau) = \sum_{J=0}^{J_{\max}} A_J^2 \exp(-4\pi\Gamma_J\tau) + 2 \cdot \sum_{J=0, J' > J}^{J_{\max}} A_J A_{J'} \exp[-2\pi(\Gamma_J + \Gamma_{J'})\tau] \cos\left[\frac{(\Delta E_J - \Delta E_{J'})\tau}{\hbar}\right], \quad (4.1)$$

beschrieben, wobei $I_S(\tau)$ die gemessene Signalintensität in Abhängigkeit von der pump/probe-Verzögerungszeit τ angibt. Die Koeffizienten A_J beinhalten die thermische Besetzung der Rotationsniveaus sowie die den einzelnen Q-Zweig-Übergängen zugeordnete spektrale Intensität der Anregungspulse. Die Übergangsennergien sind mit ΔE_J , die entsprechenden Linienbreiten (HWHM) mit Γ_J bezeichnet.

Bei kleinen Drücken wird die Dopplerbreite größer als die Druckverbreiterung der Linien. Dies führt zu einer *Abnahme* der Linienbreite mit *wachsendem* Druck, falls die mittlere freie Weglänge kleiner als die Wellenlänge des entsprechenden Überganges ist [76]. Bei größeren Drücken spielt die Dopplerbreite dagegen keine wesentliche Rolle mehr, und die Linienbreite nimmt mit wachsendem Druck zu. Hierdurch entsteht eine minimale Linienbreite, das sogenannte Dicke-Minimum [77].

Bei Drücken oberhalb des Dicke-Minimums (~ 2.5 bar bei reinem H_2) und unterhalb der Dichte, bei der die endliche Dauer der Stöße im Vergleich zu der Zeit zwischen zwei Stößen wichtig wird (~ 100 bar), haben die Linien des Raman-Q-Zweiges in guter Näherung ein *Lorentz-Profil* [74]. Innerhalb dieser Grenzen, die das sogenannte *impact regime* [78] absteckt, ist die halbe Linienbreite (HWHM) in Einheiten von $[\text{s}^{-1}]$ gegeben [79] durch:

$$\Gamma_J(p, T) = 2\pi D_0(T)\nu_J^2/p + \gamma_J(T)p, \quad (4.2)$$

wobei $D_0(T) = 0.01176T^{0.8314}$ der optische Diffusions-Koeffizient für das H_2 -Molekül in Einheiten $[\text{cm}^{-1}\text{bar s}^{-1}]$, ν_J die Ramanübergangsenergie in $[\text{cm}^{-1}]$, $\gamma_J(T)$ der Selbstverbreiterungskoeffizient für das Rotationsniveau J , und p der Druck in $[\text{bar}]$ ist.

Abb. 4.1 zeigt die Linienbreiten Γ , die man durch Anpassung des Modells 4.1 an CARS-Transienten erhält, welche im Rahmen dieser Arbeit bei unterschiedlichen H_2 -Drücken gemessen wurden. Die durchgezogene Kurve gibt die Werte aus Gl. 4.2 für den Q(1)-Übergang an. Man erkennt hier eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

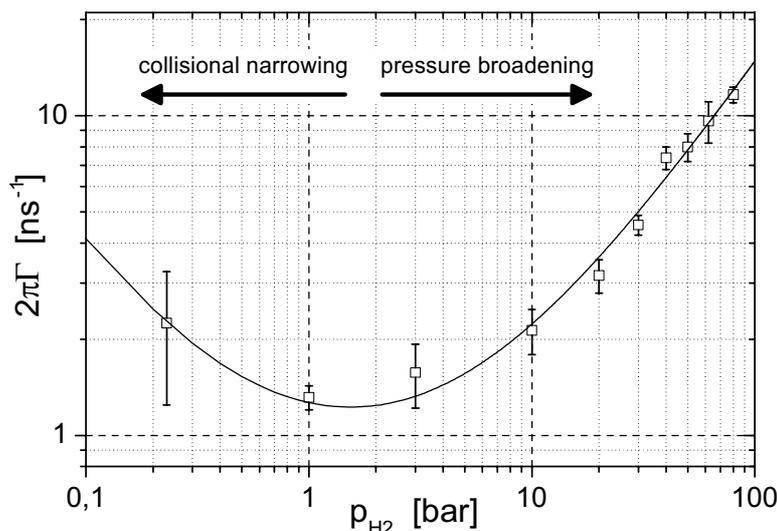


Abbildung 4.1: Aus den CARS-Experimenten an H_2 ermittelte globale Zerfallszeiten der Kohärenz bei Raumtemperatur im Vergleich mit der theoretischen Vorhersage für den Q(1)-Übergang.

Gleichwohl reichte die Statistik der aufgenommenen Meßdaten nicht aus, die in Gl. 4.2 geforderte J -Abhängigkeit der Linienbreiten experimentell zu bestimmen. Eine unabhängige Variation von mindestens zwei unterschiedlichen Linienbreiten lieferte zumindest unter Anwendung eines reinen Levenberg-Marquardt-Fits [80] keine brauchbaren, mit der Theorie zu vereinbarenden Werte. Auch konnte aus den experimentellen Transienten keine verlässliche Aussage über die Linienform abgeleitet werden.

4.2 Stoßinduzierte Linienverschiebung

Die Wirkung intermolekularer Stöße auf die Linienformen einzelner Übergänge läßt sich in folgendem intuitiven Bild beschreiben: jedem molekularen Übergang ordnet man einen Oszillator zu; bei Annäherung zweier Moleküle verschieben sich die Molekülpotentiale aufgrund der Wechselwirkung, wodurch es zu einer kurzzeitigen Frequenzänderung und damit zu auch zu einer Phasenverschiebung der Oszillatoren kommt (Dephasierung). Ebenfalls ändert sich die über die Zeit gemittelte Übergangsenergie (bzw. das gesamte Linienprofil) mit wachsender Dichte und Stoßgeschwindigkeit. Dies bedeutet aber auch, daß über die temperatur- und druckabhängige Bestimmung von Linienverschiebungen und -profilen gewissermaßen intermolekulare Potentiale "abgetastet" werden können.

Trotz der zuvor erwähnten Unempfindlichkeit der fs-CARS-Methode auf unterschiedliche Linienformen ist das Verfahren gegenüber Linienverschiebungen

hochempfindlich¹. Die i.a. nichtlineare Abhängigkeit molekularer Übergangsenergien (Linienzentrum) vom Druck wird durch

$$\Delta E_J(p, T) = \Delta E_J^0 + a_J(T)p + b_J(T)p^2 + \dots \quad (4.3)$$

beschrieben, wobei ΔE_J^0 die Energie des Q(J)-Überganges für $p \rightarrow 0$ bezeichnet. Die Koeffizienten a und b hängen sowohl von der Temperatur T als auch vom Rotationsniveau J ab. Rahn et al. [81] ermittelten diese Koeffizienten für reines H_2 im Bereich $0 \leq J \leq 5$ und $296 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf den linearen Bereich der Verschiebung und vernachlässigen im Folgenden den nichtlinearen Koeffizient b_J und höhere Ordnungen, die erst bei höheren Drücken signifikant werden.

Gas-Mischungen werden auf die gleiche Weise beschrieben, jedoch ist die gewöhnliche lineare Mischungsregel für die Koeffizienten a_J anzuwenden:

$$a = c_A a_A + (1 - c_A) a_{A-B}. \quad (4.4)$$

Hierbei ist c_A die Konzentration der Mischungskomponente A . a_A und a_{A-B} bezeichnen die Koeffizienten für Stöße zwischen gleichen ($A-A$) und unterschiedliche Komponenten ($A-B$). Abweichungen von diesen Mischungsregeln aufgrund von asymmetrischen Linienprofilen wurden von Farrow et al. [74] beobachtet. Die Abweichung von der Linearität nimmt dabei mit wachsender Temperatur zu. Nachfolgend wurde von Berger et al. [75] ein theoretisches Modell vorgeschlagen, welches sowohl geschwindigkeits- als auch phasenändernde Stöße berücksichtigt. Im Rahmen dieses Modells verschwindet die oben erwähnte Nichtlinearität für den Linienschwerpunkt.

Um die linearen Verschiebungskoeffizienten a_J für reines H_2 und binäre Mischungen H_2 -Ar experimentell zu bestimmen, reicht es aus, für unterschiedliche Drücke entsprechende Femtosekunden CARS Transienten aufzunehmen und anschließend das Modell Gl. 4.1 an die experimentellen Datensätze anzupassen. Da in Gl. 4.1 keine Übergangsenergien separat auftreten, sondern lediglich als Differenzen $\Delta E_J - \Delta E_{J'}$, können alle Parameterabhängigkeiten der Übergangsenergien ΔE_J vernachlässigt werden, die für die einzelnen J identisch sind. Auch laserinduzierte AC-Stark-Verschiebungen [82] der Molekülzustände können in einer ersten Näherung vernachlässigt werden, wie wir im vorigen Kapitel gezeigt haben. Allerdings können mit den in dieser Arbeit eingesetzten Laserbandbreiten im Falle des H_2 -Moleküls *keine absoluten Übergangsenergien* bestimmt werden, sondern nur Differenzen zu einem bereits bekannten, zum CARS-Signal beitragenden Übergang des Q-Zweiges. Zu einer direkten Bestimmung der Q-Zweig Übergangsenergien wären in diesem experimentellen Schema Bandbreiten erforderlich, die zwei Vibrationsniveaus gleichzeitig überdecken.

¹Die mit hoher spektraler Auflösung meßbaren Übergangsenergien beziehen sich dabei immer auf den Schwerpunkt der ansonsten (bis auf deren Breite) nicht näher bestimmten Linienform.

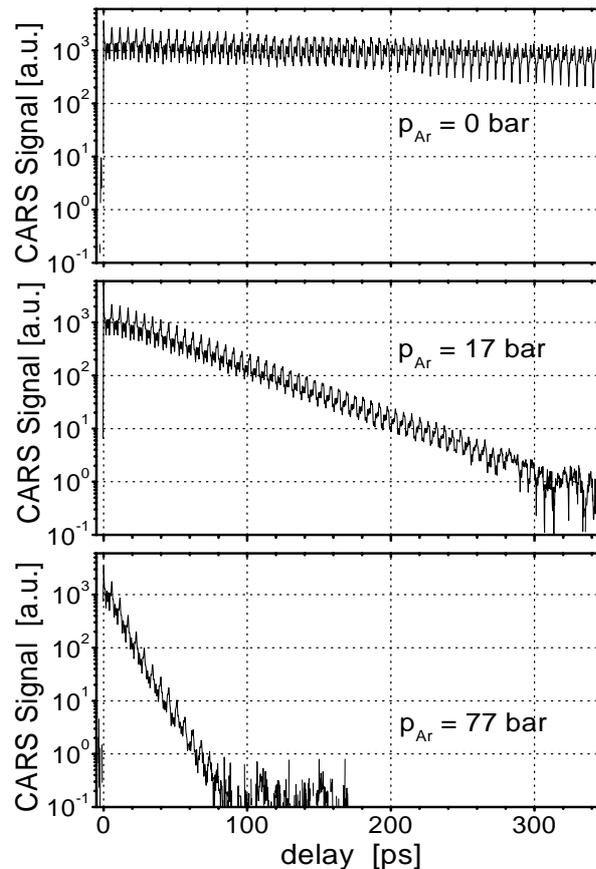


Abbildung 4.2: Typische nichtresonante fs-CARS Transienten an Hochdruck-Gasmischungen H_2 -Ar, gemessen bei konstantem H_2 -Druck $p_{\text{H}_2} = 3$ bar und variablem Argon-Druck.

4.3 Bestimmung neuer Linienverschiebungskoeffizienten für H_2 -Ar

Abbildung 4.2 zeigt drei typische nichtresonante fs-CARS Transienten am Q-Zweig des H_2 -Moleküls unter Beimischung von Argon. Der H_2 -Partialdruck wurde dabei konstant auf $p = 3$ bar gehalten, während der Argon-Partialdruck zwischen 0 und etwa 80 bar variiert wurde. Das CARS-Signal kann über vier Größenordnungen hinweg nachgewiesen werden. Vergleichbare, hier nicht explizit dargestellte Transienten, wurden für reines H_2 im selben Druckbereich aufgenommen. Die Temperatur lag bei allen Messungen bei $T = (296 \pm 1)$ K.

Für reines H_2 wurden bereits von May et al. [83] und Rahn et al. [81] mit Hilfe von Ramanspektroskopie in der Frequenzdomäne J -abhängige Linienverschiebungskoeffizienten experimentell bestimmt. In Abbildung 4.3 sind links die entsprechenden [81] entnommenen druckabhängigen Verschiebungen als Geraden dargestellt. Die zusätzlich eingetragenen Meßpunkte entsprechen den Werten,

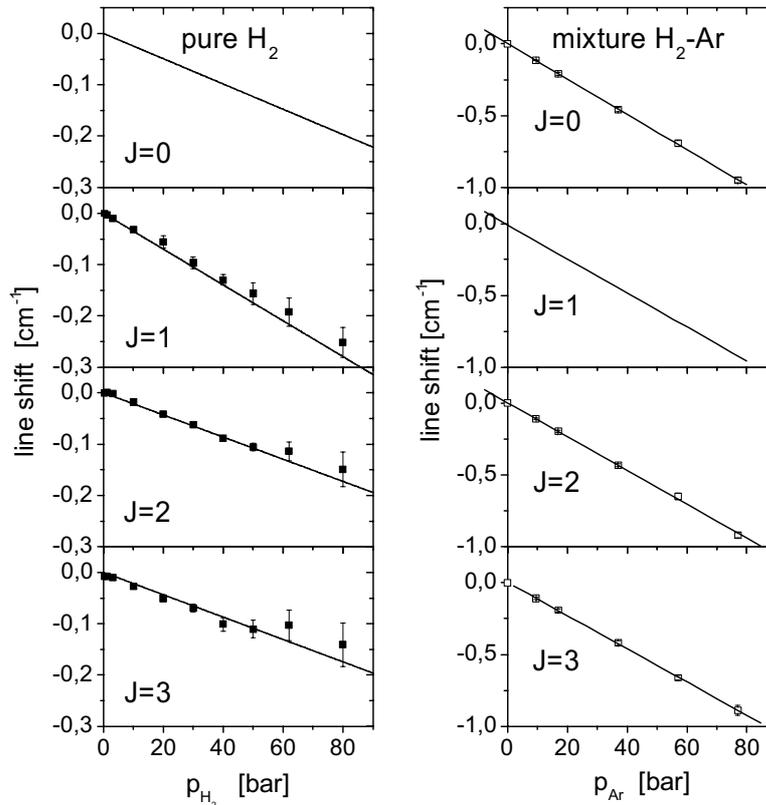


Abbildung 4.3: Bestimmung neuer Linienverschiebungskoeffizienten in H_2 -Ar-Mischungen bei hohen Drücken. Linke Spalte: reines H_2 ; die durchgezogenen Linien zeigen die in früheren Arbeiten mit Hilfe von hochauflösender inverser Ramanspektroskopie gewonnenen Linienverschiebungen [81], Quadrate: Nichtresonantes Femtosekunden CARS-Experiment. Rechte Spalte: Mischung H_2 -Ar; als Referenzpunkt wurde die einzige bisher vermessene Linienverschiebung des $Q(1)$ -Überganges verwendet ($J=1$, durchgezogene Linie), für $J=0,2,3$ erhalten wir mit Hilfe der Femtosekunden CARS-Methode neue J -abhängige Linienverschiebungskoeffizienten (Quadrate: Experiment, durchgezogene Linien: linearer Fit).

welche man aus dem fs-CARS-Experiment erhält. Da im Fall von H_2 in unserem Experiment keine absoluten Energiewerte ermittelt werden konnten, wurde die in [81] für den $Q(0)$ -Übergang angegebene Verschiebung als Referenzwert für die Linienverschiebungen der restlichen Niveaus $J = 1, 2, 3$ herangezogen. In Abb. 4.3 (links) zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den mit Femtosekunden CARS ermittelten Werten und den Verschiebungen, die mit hochauflösender Ramanspektroskopie in der Frequenzdomäne gewonnenen wurden.

Im Falle binärer Mischungen der Komponenten H_2 und Argon treten wegen des schwereren Stoßpartners wesentlich stärkere Stoßverbreiterungen und Linienverschiebungen auf. Die relative J -Abhängigkeit der Verschiebung ist damit geringer und schwerer nachweisbar. In [83] konnte der Linienverschiebungskoeff-

fizient a für H_2 -Ar nur für das Rotationsniveau $J = 1$ bestimmt werden. Basierend auf diesem Referenzwert, können nun mit nichtresonantem Femtosekunden CARS die Energieverschiebungen für die Q(0)-, Q(2)- und Q(3)-Übergänge neu bestimmt werden.

Auf der rechten Seite in Abb. 4.3 ist der von May et al. [83] gemessene Verschiebungskoeffizient für $J = 1$ als Gerade mit entsprechender Steigung dargestellt. Für die Niveaus $J = 0, 2, 3$ sind die im Femtosekunden CARS-Experiment ermittelten Meßpunkte mit den daraus gewonnenen Anpassungsgeraden eingezeichnet.

Die Tabelle in Abb. 4.4 faßt die Linienverschiebungskoeffizienten nochmals zusammen. Die eingeklammerten Werte stellen die aus [81,83] entnommenen Koeffizienten dar. Die neu bestimmten Koeffizienten für H_2 -Ar weisen in der letzten signifikanten Stelle eine deutliche J -Abhängigkeit auf und nehmen mit wachsender Rotationsquantenzahl J ab.

Die relativen Meßfehler unseres CARS-Experimentes scheinen zunächst bei H_2 -Ar-Mischungen (Abb. 4.3 rechts) viel kleiner zu sein als bei reinem H_2 (Abb. 4.3 links). Allerdings ist hier zu beachten, daß keine absoluten Übergangsenergien bestimmt werden: subtrahiert man von allen Verschiebungen die entsprechenden Referenzwerte der Q(1)-Linie, so ergeben sich wieder relative Fehler, die mit denen beim reinem H_2 vergleichbar sind. Die eigentliche J -Abhängigkeit ist für die Mischungen H_2 -Ar in Abb. 4.3 kaum zu erkennen, da sie klein ist im Vergleich zur absoluten Linienverschiebung.

In Abb. 4.5 sind noch einmal die neu bestimmten Linienverschiebungen für H_2 -Ar dargestellt, es wurde jedoch von jedem Energiewert die entsprechende Verschiebung des Q(1)-Überganges subtrahiert. Die resultierende *relative* Linienverschiebung für die Q(1)-Linie ist dann konstant gleich Null, wogegen die J -abhängigen Abweichungen der anderen Übergänge deutlich erkennbar werden. Bei hohen Argon-Partialdrücken zerfällt die Kohärenz im CARS-Prozess so schnell, daß sich das gerade noch meßbare Signal auf immer kleinere Zeitbereiche erstreckt, wodurch die Energieauflösung abnimmt. Deshalb nehmen die Abweichungen von einem linearen Verlauf in Abb. 4.5 bei Drücken $p \geq 60$ bar stark zu. Dennoch bleibt zu erkennen, daß die Linienverschiebung signifikant vom jeweils beteiligten Rotationsniveau J abhängt.

4.4 Interpretation der neu bestimmten J -Abhängigkeit

Eine detaillierte Deutung der beobachteten J -Abhängigkeit der Verschiebungskoeffizienten an H_2 -Ar erfordert die Berechnung einer großen Anzahl von Trajektorien des Stoßprozesses, über welche dann die Phasenänderung der Q-Zweigübergänge auf den durchlaufenen Wegen zu bestimmen wären. Zumindest eine qualita-

J	$\text{H}_2\text{-H}_2$			$\text{H}_2\text{-Ar}$
	a_J	a_J^*	a_J^{**}	a_J
		[$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$]		[$10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$]
0	(-2.46)	-2.46	-2.35	-12.3 ± 0.1
1	-3.4 ± 0.1	-3.56	-3.14	(-11.82)
2	-2.0 ± 0.1	-2.23	-2.07	-11.8 ± 0.1
3	-2.0 ± 0.3	-2.25	-2.25	-11.6 ± 0.2
4	-1.5 ± 0.6	-1.99	–	–

Abbildung 4.4: Linienverschiebungskoeffizienten bei $T = 296 \text{ K}$ für reines H_2 und Mischungen $\text{H}_2\text{-Ar}$. Vergleich mit Werten, die mit Hilfe von Hochauflösender Ramanspektroskopie in der Frequenzdomäne erhalten wurden. *Ref [81], **Ref [83]. Erläuterungen siehe Text.

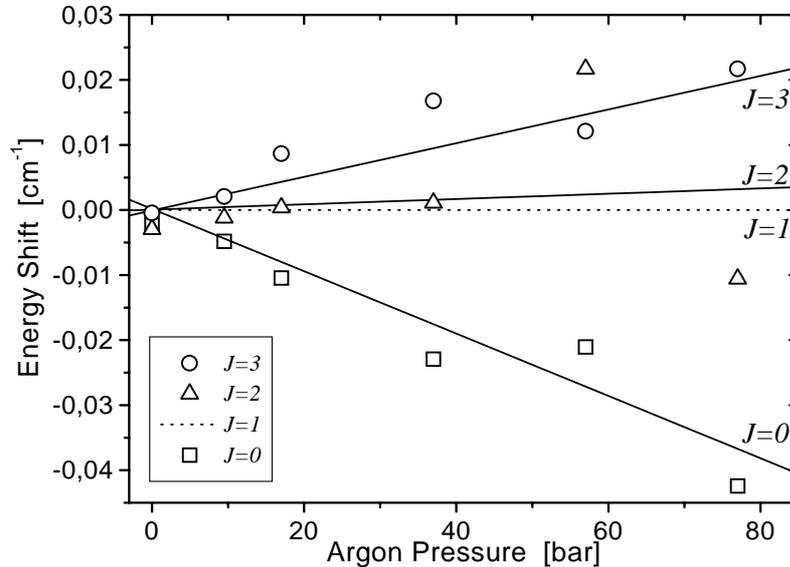


Abbildung 4.5: Druckabhängige Linienverschiebungen der Q-Zweig-Ramanübergänge des H_2 -Moleküls bei konstantem H_2 -Partialdruck von 3 bar unter Beimischung von Argon. Dargestellt sind die im Femtosekunden CARS-Experiment gemessenen Linienverschiebungen *relativ* zu dem [83] entnommenen Wert für die Q(1)-Linie, deren Verschiebung hier als konstant gleich Null erscheint. Eine signifikante J -Abhängigkeit der Linienverschiebung ist klar zu erkennen.

tive Beschreibung ergibt sich jedoch schon aus einer einfacheren Argumentation:

Beim H_2 -Molekül ist die erste Ordnung intermolekularer Wechselwirkungen die Quadrupol-Wechselwirkung. Eine solche Wechselwirkung zwischen einem H_2 -Molekül und dem induzierten Dipolmoment eines Argon-Atoms führt zu einer gewissen Ausrichtung des H_2 -Moleküls während des Stoßes. Bei kleinen Rotationsquantenzahlen J sollte eine solche Ausrichtung stärker sein, da die Rota-

tionsperiode klein gegenüber der Stoßdauer ist und das H₂-Molekül dem Stoßprozess "folgen" kann. Bei höheren Quantenzahlen J bewirken die schnelleren Rotationen dagegen eine "Verschmierung" des Quadrupolmomentes, sodaß die Wechselwirkung zum Stoßpartner abnimmt, was eine kleinere Verschiebung zur Folge hat. Entscheidend für die J -Abhängigkeit ist also das Verhältnis zwischen Stoßdauer und Rotationsperiode.

Die Stoßdauer hängt von der Reichweite des Molekülpotentials ab, kann also über die Größenordnung typischer intermolekularer Schwingungsperioden auf einige zehn bis hundert Femtosekunden abgeschätzt werden. Die Energie eines klassischen starren Rotors mit dem Trägheitsmoment I und der Winkelgeschwindigkeit ω ist mit $E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2$ gegeben, der entsprechende quantenmechanische Ausdruck lautet $E_{rot} = (\hbar^2/2I)J(J+1)$. Damit erhält man die klassische Rotationsperiode als $t_{rot} = \hbar/JB$. Im Falle des H₂-Moleküls ($B \approx 60 \text{ cm}^{-1}$) gilt also $t_{rot} \approx 100 \text{ fs}/J$. Aus dieser Abschätzung ist sofort ersichtlich, daß die klassische Rotationsperiode t_{rot} des H₂-Moleküls mit seiner im Vergleich zu anderen Molekülen relativ großen Rotationskonstante bereits für kleine J in der Größenordnung der Stoßdauer liegt, die Rotationen also während des Stoßes nicht mehr als "eingefroren" gedacht werden können (vgl. [84], S.332). Bei schwereren Molekülen, deren Rotationskonstante wesentlich kleiner als die des H₂-Moleküls ist, sollte dagegen der Effekt der hier beobachteten J -Abhängigkeit weitaus geringer ausfallen.

Kapitel 5

Femtosekunden Thermometrie und fs-CARS Einzelschußtechnik

Vor allem die hohe räumliche Auflösung (Fokusbereich) und die gerichtete, untergrundfreie Signalerzeugung zeichnen den CARS-Prozess als ideales Hilfsmittel zur Messung von räumlichen Konzentrations- und Temperaturprofilen in Umgebungen aus, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich sind. Molekularer Wasserstoff und Stickstoff gehören dabei zu den am häufigsten verwendeten Probenmolekülen. H_2 ist einerseits interessant als *Edukt* in Verbrennungsprozessen, tritt aber auch als *Produkt* zahlreicher chemischer Reaktionen auf. N_2 dagegen liegt in jeder mit Luft brennenden Flamme vor, ist aber nicht so reaktiv wie H_2 , und damit über weit größere räumliche Bereiche des Verbrennungsprozesses hin als reines *Diagnosemolekül* nachweisbar.

Zur Temperaturmessung wurde CARS bisher üblicherweise in der Frequenzdomäne eingesetzt [68–71]. In diesem Kapitel soll dagegen nichtresonante Femtosekunden-CARS Thermometrie eingeführt werden. Wie auch bei der Anwendung zur Messung von Linienverschiebungen (Kapitel 4) erlaubt das zeitaufgelöste Experiment eine einfachere und effektivere Selektion des ramanresonanten Signales gegenüber nichtresonantem Untergrund.

Im Folgenden stellen wir das Prinzip der fs-CARS Thermometrie zunächst am H_2 -Molekül vor, und wenden daraufhin die Methode bei Methan/Luft-Flammen an, wobei der in der Luft enthaltene Stickstoff als Probenmolekül eingesetzt wird. Den entsprechenden Messungen liegt ein gewöhnliches Pump/Probe-Schema zugrunde, Temperaturen lassen sich also erst durch wiederholte Messung mit unterschiedlichen Zeitverzögerungen der Laserpulse bestimmen. Um auch räumlich und zeitlich fluktuierende Verbrennungsprozesse mit möglichst hoher Temporauflösung charakterisieren zu können, ist ein entsprechender Einzelschußnachweis gefragt. Eine elegante Möglichkeit hierzu ist die neu entwickelte Methode mit gechirpten Probe-Pulsen, wie wir im Verlauf dieses Kapitels demonstrieren werden. Gegenüber Nanosekunden-Einzelschußtechniken sollte die Methode der Femtosekunden-Einzelschußthermometrie aufgrund der um ein bis zwei Größen-

ordnungen höheren Repetitionsraten neue Möglichkeiten in der Verbrennungsdagnostik eröffnen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen temperaturabhängigen Experimente wurden in einer Quarz-Zelle durchgeführt, die bei Raumtemperatur mit 500 mbar H_2 gefüllt und dann zugeschmolzen wurde. Die Temperatur wurde mit Typ-K Thermoelementen kontrolliert und in einem Ofen über PID-geregelte Heizelemente stabilisiert. Als Testflamme wurde die Verbrennung von Methan an Luft in einer Diffusionsflamme bei Atmosphärendruck gewählt.

5.1 Bestimmung von Rotationsbesetzungen und Temperaturen

Beim leichten H_2 -Molekül ist das fs-CARS-Signal in Bereichen kleiner Verzögerungszeiten zwischen Pump und Probe nur in sehr geringem Maße abhängig von den stoßinduzierten Ramanlinienbreiten oder deren Änderungen. Ebenso beeinflussen kleine Linienverschiebungen den Beginn der Transienten nicht meßbar, da sich das energieabhängige Auseinanderlaufen der Schwebungsmuster erst nach und nach mit wachsender Verzögerungszeit additiv aufbaut.

Im Gegensatz dazu wird die Transiente von Änderungen der relativen Rotationsbesetzung N_J gleich zu Beginn stark beeinflusst. Die Besetzung N_J der Rotationsniveaus bzw. die Temperatur kann also über die zeitaufgelöste Modulationstiefe des Signales zu Beginn der Transiente *unabhängig* von Linienformen oder -verschiebungen gemessen werden. Quantitativ können wir die Modulationstiefe durch den Term kT/B_e des Boltzmannfaktors in Gl. 3.4 beschreiben.

Abb. 5.1 demonstriert die starke Abhängigkeit des zeitaufgelösten CARS-Signales von der Rotationsbesetzung und damit auch von der Temperatur. Die in Abb. 5.1a dargestellten H_2 -Transienten wurden im Temperaturbereich $296 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}$ gemessen und stimmen sehr gut mit der theoretischen Vorhersage überein. Die Simulation der Transienten stützt sich hierbei auf die in Abb. 5.1b dargestellten relativen Rotationsbesetzungen. Diese entsprechen den Boltzmannverteilungen bei den jeweils experimentell bestimmten Temperatur, gewichtet mit der Spinstatistik (vgl. Kapitel 3) der Rotationsniveaus.

Um die nichtresonante fs-CARS-Methode im Hinblick auf Temperaturmessungen beurteilen zu können, beschränken wir uns auf einen kleinen Zeitbereich der Transienten um den ersten *recurrence peak*¹ bei $T_{\text{CARS}} = h/2\alpha_e \approx 5.7 \text{ ps}$. Die berechneten CARS-Signale (siehe Abb. 5.2) legen zur Temperaturbestimmung zwei einfache Prozeduren nahe: bei der ersten wertet man die Breite des *recur-*

¹Der Bereich um $\tau = 0$ kommt für Temperaturbestimmungen nicht in Frage, weil dort die eigentliche CARS-Transiente vom Kohärenzpeak (nichtresonanter Untergrund) überlagert ist.

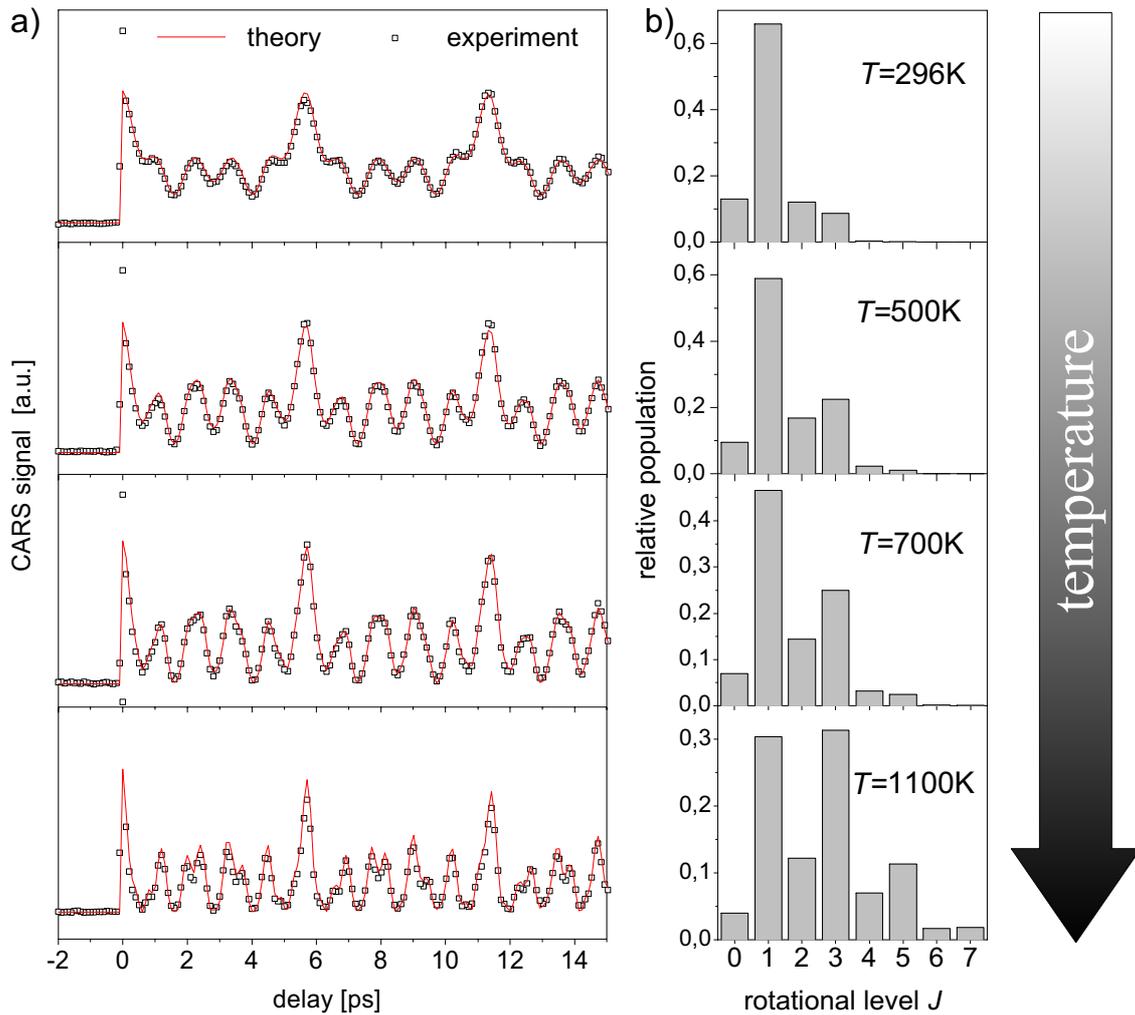


Abbildung 5.1: a: Femtosekunden-CARS-Transienten an H₂ und die entsprechenden Besetzungen der einzelnen Rotationsniveaus bei vier unterschiedlichen Temperaturen. Durchgezogene Kurve: Theorie; Quadrate: Experiment. b: Rotationsbesetzungen (Quantenzahl J) im elektronischen- und Schwingungsgrundzustand.

rence peaks (c) aus, welche mit wachsender Temperatur abnimmt. Alternativ hierzu kann die gemessene Signalintensität bei zwei unterschiedlichen Verzögerungszeiten verglichen werden. Die Verzögerungszeit $\tau_1 = 5.7$ ps dient als Referenzpunkt (c); der zweite Meßpunkt wird so ausgewählt, daß eine optimale Temperaturauflösung erzielt wird, z.B. $\tau_2 = 5.1$ ps für den Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ (b) und $\tau_2 = 4.6$ ps für Temperaturen $T \geq 1000 \text{ K}$ (a). Der Fit des theoretischen Modells Gl. 3.3 an vollständige CARS-Transienten (0–1 ns), die im Rahmen dieser Arbeit im Bereich $0.5 \leq p_{\text{H}_2} \leq 1.8 \text{ bar}$, $296 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}$ gemessen wurden, lieferte statistische Temperaturfehler von etwa 1 K im gesamten abgedeckten Temperaturbereich. Zum Vergleich wurden die Temperaturen mit einem Thermo-

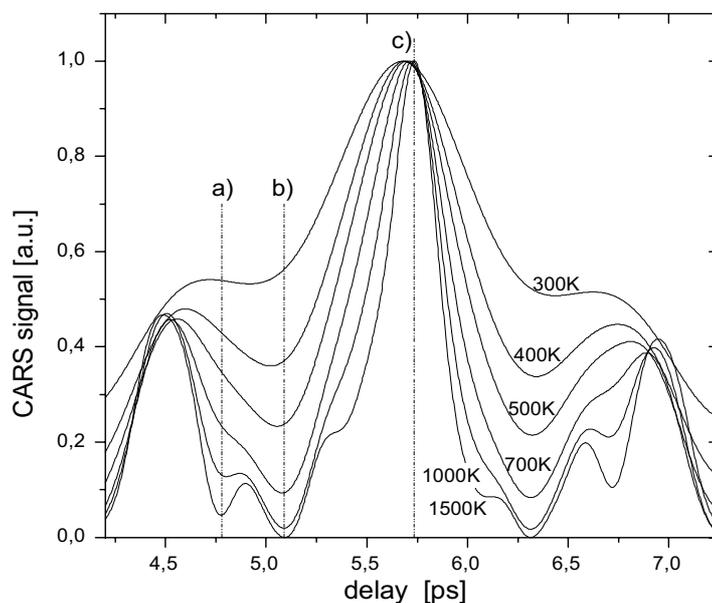


Abbildung 5.2: Temperaturbestimmung mit fs-CARS über die Bestimmung von peak-Breiten bzw. Modulationstiefen. Die Simulation der H_2 -CARS-Transienten zeigt den *recurrence peak* bei $\tau = h/(2\alpha) \approx 5.7$ ps und basiert auf Laserpulsen mit Gaußschen Spektren, die an die gemessenen Spektren des Experimentes gefittet wurden. Erläuterungen siehe Text.

element gemessen, welches innerhalb des Ofens befestigt wurde. Die Abweichung zu dieser Referenzmessung betrug bei Raumtemperatur etwa 2 K. Bei der Temperatur $T = 1100$ K lag die Abweichung bei 20 K, was Folge einer inhomogenen Temperaturverteilung des Ofens sein könnte.

5.2 Femtosekunden Flammendiagnostik

Um einen direkten Vergleich zum Probemolekül H_2 zu erhalten, wurde zunächst N_2 bei Raumtemperatur im Zellenexperiment untersucht. Abb. 5.3 zeigt eine an N_2 ($p = 200$ mbar²) gemessene nichtresonante fs-CARS-Transiente. Die Pump-Wellenlänge lag in diesem Experiment bei 673 nm und die Stokes-Wellenlänge bei 800 nm, so daß der Vibrationsübergang $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$ ($\omega_e = 2360$ cm⁻¹) ramanangeregt wurde. Der Vergleich zwischen Fit (nach Modell in Gl. 3.3) und den experimentellen Daten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Modulation des CARS-Signales an N_2 ist langsamer als bei H_2 , da die

²Der im Vergleich zu den an H_2 durchgeführten Experimenten vergleichsweise niedrig gewählte Druck trägt dem höheren N_2 -Molekülgewicht Rechnung: bei höheren Drücken wäre die Stoßrelaxation zu schnell, um auch auf längeren Zeitskalen ein ausreichend starkes Signal zu beobachten.

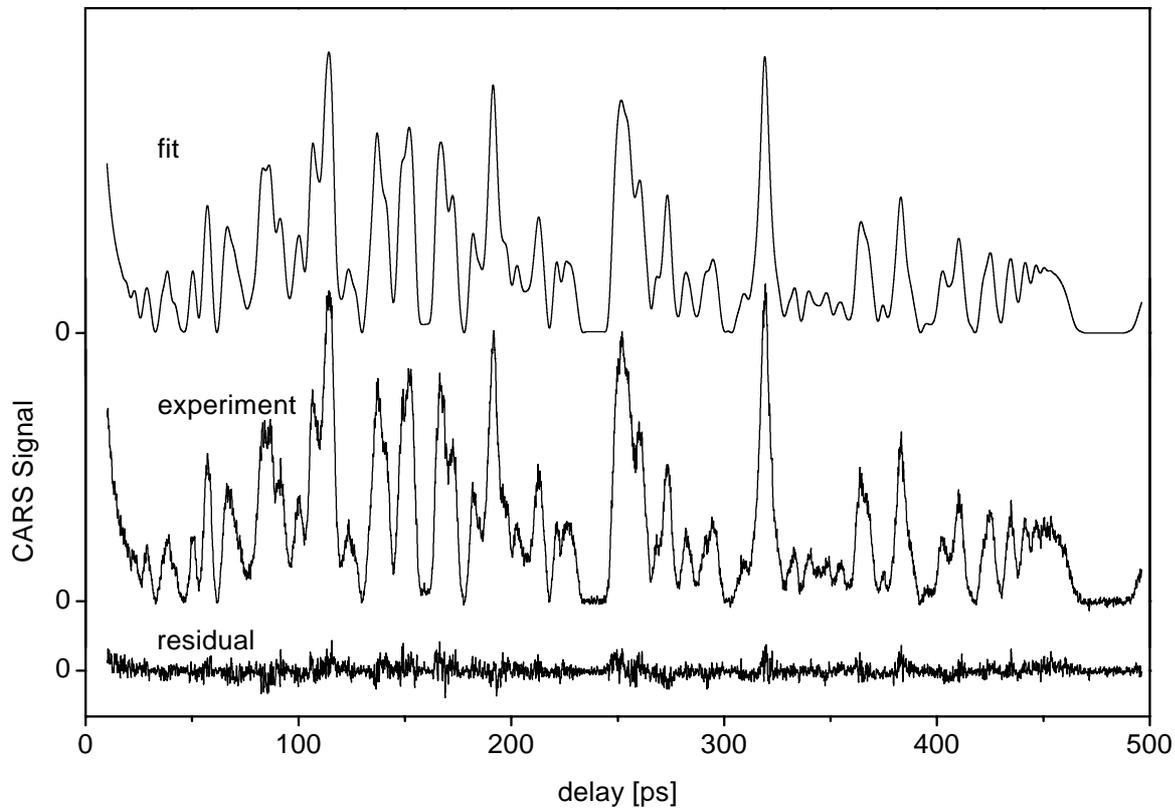


Abbildung 5.3: Nichtresonantes fs-CARS an N_2 bei $T=300$ K und $p=200$ mbar.

Rotations-Anharmonizität des N_2 -Moleküls mit $\alpha(N_2) = 0.017 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich kleiner ist als die des H_2 -Moleküls ($\alpha(H_2) = 2.96 \text{ cm}^{-1}$). Die Rotationskonstante ist mit $B_e = 2.01 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls wesentlich kleiner als bei H_2 ($B_e = 60.8 \text{ cm}^{-1}$). Deshalb sind erheblich mehr Rotationen thermisch besetzt und die Transiente ist wesentlich tiefer durchmoduliert als die H_2 -Transiente bei gleicher Temperatur in Abb. 5.1. Der Fit an die in Abb. 5.3 dargestellten Meßdaten liefert zunächst eine Temperatur von über 300 K. Läßt man bei der Anpassung der Daten allerdings eine J -Abhängigkeit der Stoßraten zu [86,87], so erhält man $T = (295.3 \pm 1) \text{ K}$, was gut mit den im Labor herrschenden Bedingungen übereinstimmt.

In Abb. 5.4 wurde das Temperaturverhalten der N_2 -Transienten simuliert. In die Simulation wurde zusätzlich zur Anregung $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$ auch der Übergang $v'' = 1 \rightarrow v' = 2$ mit eingeschlossen, da das Vibrationsniveau $v = 1$ bei höheren Temperaturen thermisch besetzt ist und dieser Übergang ebenfalls vom Laserspektrum überdeckt wird. Der Signalpeak, der bei hohen Temperaturen am weitesten von den umgebenden Strukturen getrennt ist, sich somit am ehesten für Temperaturmessungen eignet und gleichzeitig auch noch bei sehr tiefen Temperaturen erkennbar ist, ist mit einem Pfeil markiert.

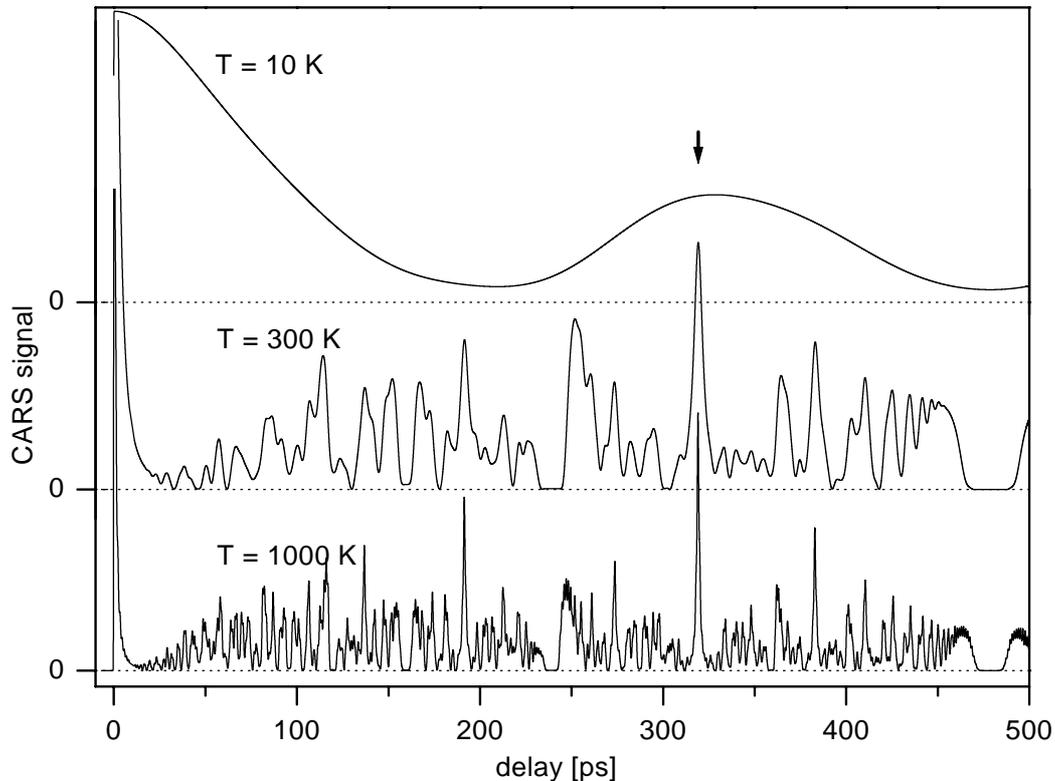


Abbildung 5.4: Simulierte fs-CARS Transienten an N_2 für unterschiedliche Temperaturen.

5.2.1 Femtosekunden CARS an Methan/Luft-Flammen

Eine einfache Modellflamme an Luft wurde am Ende eines von Methangas durchströmten Stahlröhrchens realisiert. Die Flamme wurde so im CARS-Aufbau platziert, daß der gemeinsame Fokus der Laserstrahlen in den heißen Randbereich der Flamme zu liegen kam. Abbildung 5.5 zeigt die so an den N_2 -Molekülen der Luft gemessene fs-CARS Transiente. Sie wird dominiert von einem starken Signalbeitrag am Zeitnullpunkt. Innerhalb der ersten 10 Pikosekunden zeigt sich lediglich eine kontinuierliche Dephasierung, in deren Verlauf das Signal fast bis auf Null abfällt. Bei größeren Zeiten zeigen sich dann stark modulierte Rephasierungspeaks. Die dargestellte Transiente wurde über drei aufeinanderfolgende Messungen gemittelt (Zeitraum der Messung etwa 5 Minuten), während denen die Flamme von äußeren Luftturbulenzen abgeschirmt und der Methandurchfluß möglichst konstant gehalten wurde. Der in Abb. 5.5 dargestellte Ausschnitt der Transiente zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der komplexen Strukturen im Vergleich mit der Theorie.

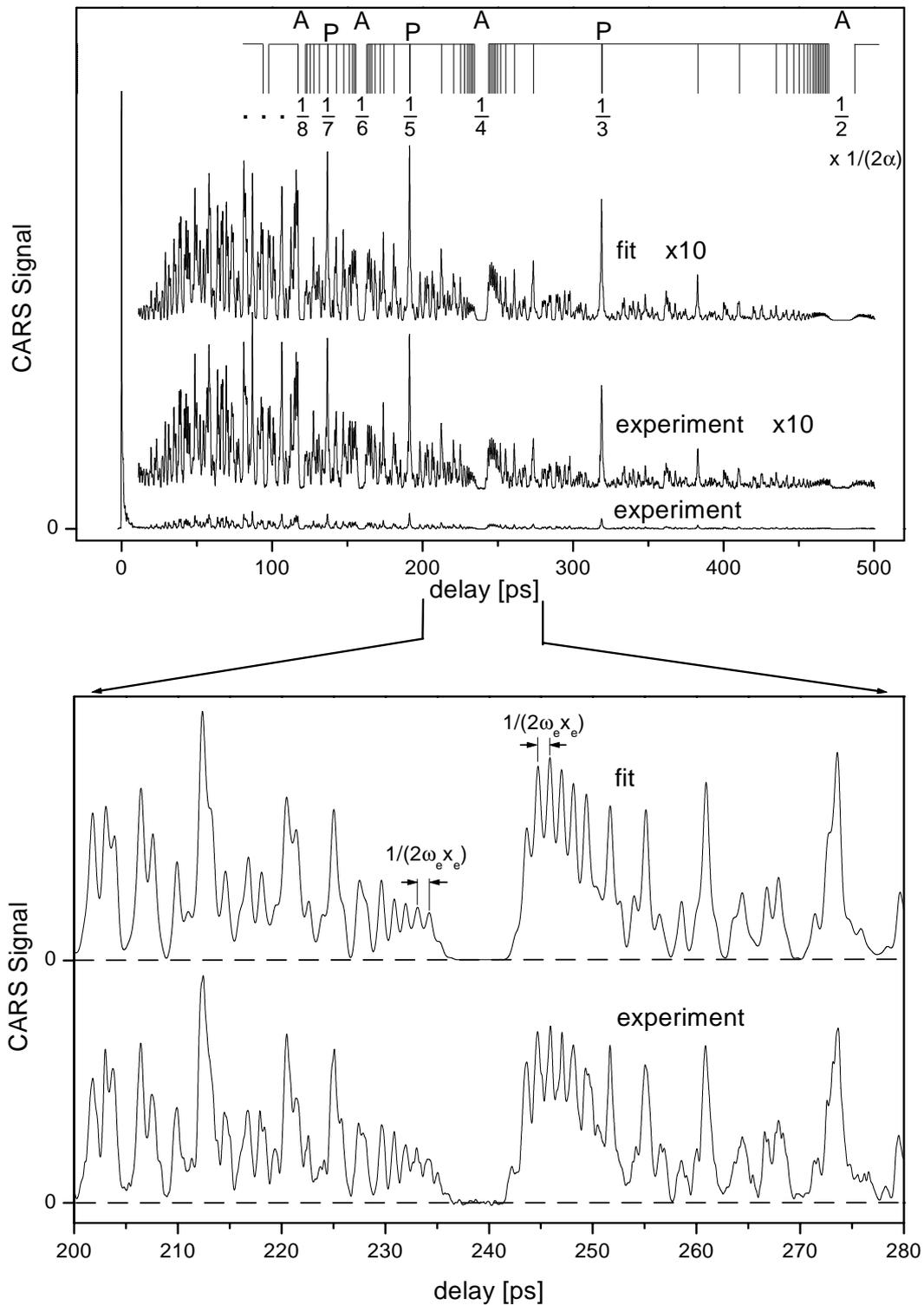


Abbildung 5.5: Nichtresonantes fs-CARS an N_2 in einer Methan/Luft-Flamme. A: Auslöschungsbereiche; P: zur Temperaturbestimmung geeignete Peaks.

5.2.2 Auswertung der Flammen-Transiente

Der an der Methan/Luft-Flamme gemessene Signalverlauf ist modellhaft für alle von den Vibrations- und Rotations-Anharmonizitäten $\omega_e x_e$ und α bestimmten fs-CARS Transienten. Der typische zeitliche Verlauf des CARS-Signales läßt sich an die Q-Zweig-Übergänge jedes linearen Moleküls mit entsprechender Spinstatistik S_J (siehe Gl. 3.4) anpassen, skaliert mit der molekülabhängigen Periodendauer $T_{cycle} = h/(2\alpha)$ des Signales und mit der Modulationstiefe kT/B_e bzw. Temperatur T . Aufgrund dieser Gemeinsamkeiten der beobachteten Strukturen soll die in Abb. 5.5 dargestellte Transiente in diesem Abschnitt als Prototyp für stark modulierte CARS-Transienten linearer Moleküle zunächst qualitativ beschrieben werden. Aus dieser Beschreibung läßt sich dann auch der optimale Verzögerungsbereich hinsichtlich einer Temperaturbestimmung festlegen.

Sieht man von höheren Ordnungen (β) der Rotationsanharmonizität ab und vernachlässigt man den Zerfall der Kohärenz durch Stöße, so ist die Transiente streng periodisch mit einer Periodendauer von $h/(2\alpha) = 957$ ps. Eine Periode setzt sich (wie auch bei den CARS-Transienten an H_2) aus zwei gleichlangen, im zeitlichen Verlauf spiegelsymmetrischen Bereichen zusammen. Die erste Halbperiode ist gerade mit der in Abb. 5.5 (oben) dargestellten Transiente abgedeckt.

Die dargestellte Halbperiode wird weiter unterteilt von Auslöschungsbereichen (in Abb. 5.5 mit A markiert), in denen das Signal jeweils für etliche Pikosekunden verschwindet. Diese Auslöschungsbereiche folgen zu kleineren Zeiten hin immer dichter aufeinander und liegen bei $1/2, 1/4, 1/6, \dots$ der Periodendauer $h/(2\alpha)$. Die Segmente zwischen jeweils zwei Auslöschungsbereichen werden von scharfen Signalpeaks geteilt, welche zum Rand der Segmente hin zeitlich immer schneller aufeinanderfolgen. In der Nähe der Auslöschungsbereiche gehen diese Signalpeaks in Oszillationen über (s.u.). Die Hauptpeaks liegen bei $1/3, 1/5, 1/7, \dots$ der Periodendauer $h/(2\alpha)$ der Transienten.

Diese zeitliche Abfolge der *recurrence peaks* innerhalb der fs-CARS Transienten an N_2 ergibt sofort den optimalen Verzögerungsbereich für Temperaturmessungen: Je größer die Pump/Probe-Verzögerungszeit wird, desto besser erscheinen die Hauptpeaks von den restlichen Strukturen der Transienten separiert. In der auf Seite 62 dargestellten Simulation (Abb. 5.4, Pfeil) wurde bereits deutlich, daß sich der Signalpeak bei $t = h/(6\alpha) \approx 319$ ps mit wachsender Temperatur zuerst von den umgebenden Strukturen trennt und über die Messung seiner Breite eine Temperaturbestimmung ermöglichen sollte.

In dem in Abb. 5.5 unten dargestellten Ausschnitt erkennt man deutlich die vollständige Auslöschung des Signales bei $t = h/(8\alpha) \approx 239$ ps und die oben erwähnten charakteristischen Oszillationen. Letztere haben eine Periodendauer von 1.15 ps und sind in der Fouriertransformierten der Transienten (siehe Abb. 5.6) als starke Frequenzkomponente bei 0.867 THz zu erkennen. Diese Frequenz ist identisch mit der doppelten Vibrations-Anharmonizität $2\omega_e x_e$ des N_2 -Moleküls, die nächsten zwei höheren Ordnungen $4\omega_e x_e$ und $6\omega_e x_e$ sind in Abb. 5.6 eben-

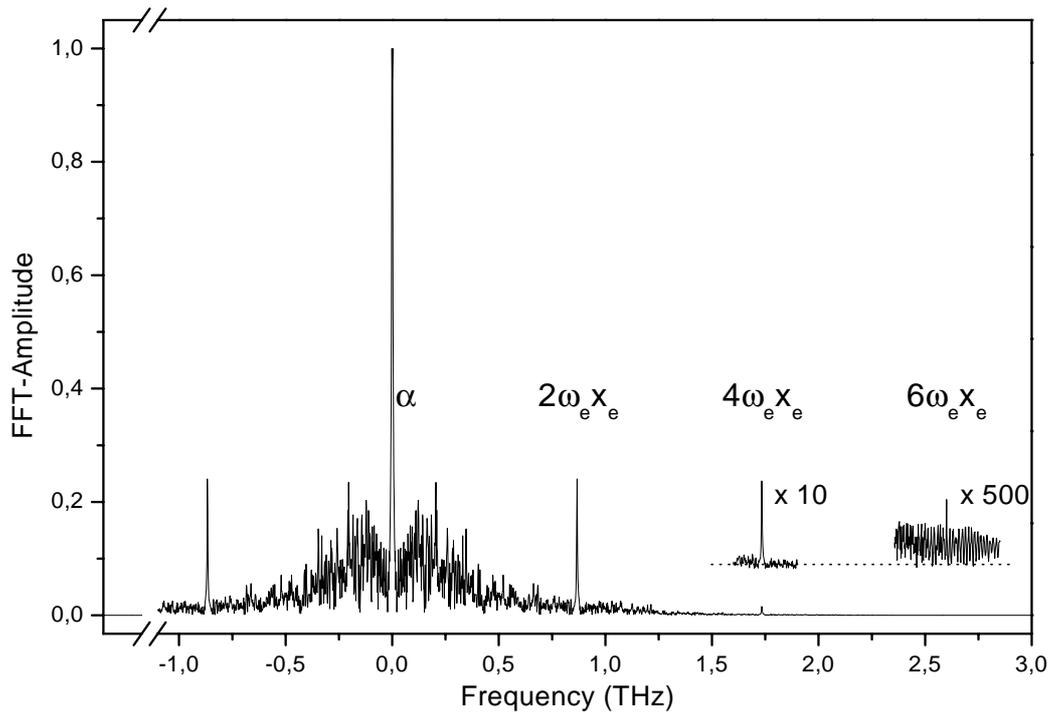


Abbildung 5.6: Fouriertransformierte der in Abb. 5.5 dargestellten Transiente (Methan/Luft-Flamme).

falls zu erkennen. Die Rotationsanharmonizität α ist gegenüber der Vibrationsanharmonizität $\omega_e x_e$ sehr klein, kann deshalb im Fourierspektrum nicht aufgelöst werden und erscheint in Abb. 5.6 als peak bei der Frequenz $\omega = 0$. Diese Konstante kann aber wie schon beim H_2 -Molekül durch einen Fit der zeitaufgelösten Transiente bestimmt werden.

Der Fit an die CARS-Transiente ergibt die in Abb. 5.7 zusammengestellten Werte für die Konstanten α und $\omega_e x_e$, die Temperatur T der Flamme und die Stoßrate k_{coll} . Spektroskopische Konstanten höherer Ordnung (β_e , γ_e , $\omega_e y_e \dots$) konnten aus den Meßdaten nicht gewonnen werden. Eine zukünftige Arbeit [87] soll jedoch vibrationsabhängige Zerfallsraten in die Modellierung der Transienten mit einschließen.

Der im Fit erhaltene statistische Temperaturfehler beträgt $\Delta T \approx 10$ K. Im Gegensatz hierzu betragen die statistischen Fehler sowohl in der Messung an N_2 bei Raumtemperatur als auch in den Experimenten am H_2 -Molekül (Abschnitt 5.1) etwa $\Delta T \approx 1$ K. Der größere statistische Fehler in der Flammenmessung läßt auf tatsächliche Temperaturschwankungen während der Messung schließen: um bei hohen Temperaturen zu arbeiten, wurde die Transiente in Abb. 5.5 im heißen Randbereich der Flamme gemessen, in welchem Turbulenzen auftreten können, die zu entsprechenden Temperaturschwankungen führen.

	α [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	k_{coll} [ns ⁻¹]	T [K]
Flamme*	0.017428(22)	14.377(20)	6.72 ± 1.68	1293 ± 10
Ref. **	0.017370(3)	14.330	–	–

Abbildung 5.7: fs-CARS an Methan/Luft-Flamme: ermittelte Konstanten des N₂-Moleküls. *: Ergebnisse dieser Arbeit, **: Vergleichsdaten ($\alpha = B_0 - B_1$, $\omega_e x_e = (\omega_{01} - \omega_{12})/2$) aus Tabyaoui et al. [88].

5.3 fs-CARS Einzelschußthermometrie

Das in Kapitel 1.6 beschriebene und in den bisherigen Experimenten dieser Arbeit eingesetzte Meßverfahren ist typisch für die meisten zeitaufgelösten Nachweistechiken: In einem ersten Schritt regt ein breitbandiges Femtosekunden-Laserfeld (Pump) das zu untersuchende Medium (z.B. ein Molekül-Ensemble) kohärent an, worauf sich das System frei weiterentwickelt, bis in einem zweiten Schritt ein weiterer Laserpuls (Probe) zur Abfrage eingestrahlt wird. Der Abfragepuls erzeugt ein Signal (Absorption, LIF, Ionensignal etc. – in unserem Fall das Vierwellenmischsignal), dessen Stärke von der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe abhängt. Information über die mikroskopische Dynamik des Mediums erhält man in diesem Meßschema nach der Wiederholung einer Vielzahl von Einzelerperimenten, die mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten durchgeführt werden.

Alternativ hierzu soll in den folgenden Abschnitten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entwickelte fs-CARS-*Einzelschuß*methode auf der Basis geschirpter Abfragepulse diskutiert werden. Mit dieser Nachweismethode erhält man bereits mit einer *einzelnen* eingestrahkten Puls-Sequenz Information über die *Dynamik* des untersuchten Mediums. Über die Modulationstiefe dieser Dynamik kann dann wie schon in den zuvor beschriebenen Experimenten die Temperatur bestimmt werden.

5.3.1 Herkömmliche fs-Einzelschußtechniken

In der *Frequenzdomäne* spielen Einzelschußexperimente eine wichtige Rolle zur schnellen Bestimmung der Besetzung von Rotations- und Vibrationszuständen; Die Methoden des Breitband-CARS [89] und des Zweifarben-CARS [90,91] werden dabei vor allem zur räumlich hochaufgelösten und schnellen Messung makroskopischer Variablen wie Temperaturen und lokalen Konzentrationen in Verbrennungsprozessen eingesetzt.

In der *Zeitdomäne* hingegen steht molekulare Dynamik im Vordergrund, zu deren Untersuchung in der Regel Mehrschußverfahren eingesetzt werden. Einzel-

schußtechniken in der Zeitdomäne dienen bisher vorwiegend der Charakterisierung gezielt geformter Laserpulse, welche zur Kontrolle molekularer Dynamik eingesetzt werden. An erster Stelle steht hierbei die einfache Einzelschußautokorrelation mit zwei nichtkollinear in einem Verdopplerkristall überlagerten Linienfoki. Eine zusätzlich spektral aufgelöste Detektion des frequenzverdoppelten Lichtes ermöglicht dann bereits eine nahezu vollständige Charakterisierung des optischen Feldes. Eine Weiterentwicklung dieser Technik stellt die FROG-Methode (*frequency resolved optical gating*) [92, 93] und die *induced grating autocorrelation*-Technik [94] dar. Eine direkte Zeit-Frequenz-Abbildung mittels winkelaufgelöster Autokorrelation wurde von Kabelka et al. [95] zur Vermessung phasenmodulierter Pulse eingesetzt³.

Bei all den hier genannten Techniken steht immer noch die Pulscharakterisierung im Vordergrund. Demgegenüber wurde von Sweetster und Trebino [96] mit der FASTGAS-Technik (*fs augmented signal time-gated absorption spectroscopy*) ein auf Vierwellenmischung beruhender optischer Schalter eingesetzt, um im Licht, welches durch eine Probe geleitet wird, die Oszillationen des *free induction decay* (FID) selektiv nachzuweisen und so *das Medium selbst* zu charakterisieren. Allerdings wird auch bei diesem Verfahren letztendlich ein nichtlinearer optischer Prozess in einem Medium mit bekannter Charakteristik eingesetzt, um *Laserpulse zu vermessen*, die durch das zu untersuchende Medium geleitet und damit moduliert werden.

5.3.2 Prinzip des neu entwickelten fs-FWM-Einzelschußnachweises

Statt über eine Probe mit bekannter molekularer Antwortfunktion geformte Laserpulse zu charakterisieren, kann jedoch auch in der entgegengesetzten Richtung vorgegangen werden, indem man *gezielt geformte Laserpulse* anwendet, um die unbekannt *Dynamik* eines nichtlinearen optischen Mediums zu messen. Auf dieser Idee beruht der neu entwickelte nichtresonante fs-CARS Einzelschußnachweis:

Um lediglich Temperaturen mit fs-CARS zu messen, würde, wie in Abb. 5.2 (Seite 60) bereits gezeigt, eine Messung zu zwei unterschiedlichen Pump/Probe-Verzögerungszeiten genügen. Dazu könnten zeitverzögert zwei Abfragepulse unterschiedlicher Wellenlänge eingestrahlt werden. Demzufolge erhalte man mit

³Auf verkippten Linienfoki basierende Einzelschußtechniken direkt auf den CARS-Nachweis zu übertragen, ist dagegen aus dreierlei Gründen wenig hilfreich: Einerseits ist in diesem Fall die beste Zeitauflösung bei Beobachtung in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den Pump- und Probe-Strahlen zu erreichen, was beim CARS-Nachweis jedoch nicht ohne weiteres mit der Phasenanpassungsbedingung in Einklang zu bringen ist. Andererseits hängen sowohl das beobachtbare Zeitfenster als auch die Zeitauflösung empfindlich vom Strahlprofil und vom Verkipfungswinkel ab. Weit schwerer noch wiegt jedoch der Nachteil, daß das Medium im echten Einzelschußbetrieb keine räumlichen Dichteschwankungen entlang des Linienfokus haben darf, wie dies z.B. bei turbulenten Verbrennungsprozessen der Fall ist.

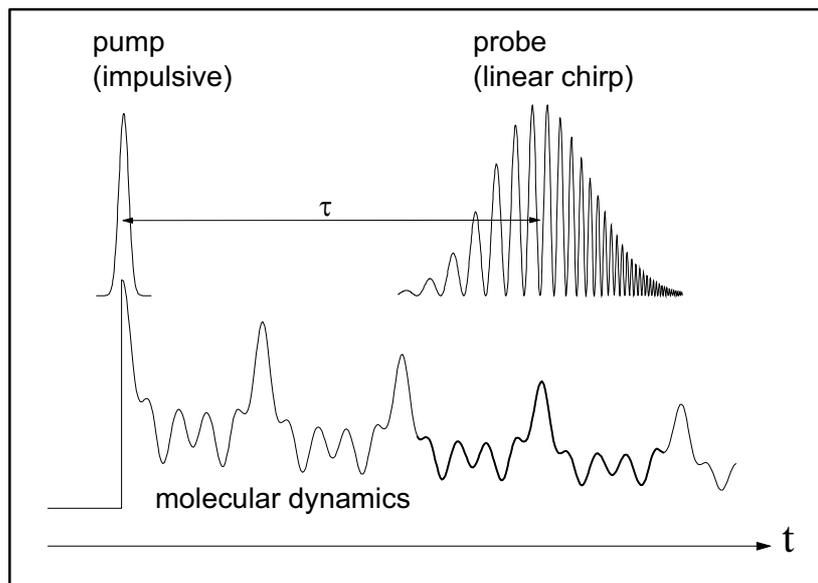


Abbildung 5.8: Schema des neu entwickelten Einzelschuß fs-CARS-Nachweises. Um mit einer einzelnen Pulssequenz bereits Information über die molekulare Dynamik zu erhalten, wird ein gechirpter Abfragepuls eingesetzt. Erläuterung siehe Text.

einer solchen Pulssequenz zwei CARS-Signale in unterschiedlichen Spektralbereichen, die unterschiedliche Zeitpunkte der molekularen Entwicklung wiedergeben. Allgemeiner und experimentell einfacher zu realisieren ist jedoch der Einsatz eines *einzelnen, gechirpten* Abfragepulses (siehe Abb. 5.8), welcher unterschiedliche Zeitpunkte in der dynamischen Entwicklung des Mediums kontinuierlich mit verschiedenen optischen Frequenzen abfragt. Wie im Folgenden gezeigt wird, überträgt sich dann die Frequenz-Zeit-Abhängigkeit des Abfragefeldes auf das Spektrum des Signales, so daß der *zeitliche Verlauf* der Moleküldynamik linear auf den *spektralen Verlauf* des Signales abgebildet wird⁴.

Im Vergleich hierzu arbeitet man bei reinen Frequenzdomäne-Nachweistechniken von vornherein im spektralen Bereich, misst also die Frequenzen, aus denen sich letztendlich die Dynamik in der Zeitdomäne zusammensetzt. Jedoch geben Experimente in der Frequenzdomäne in der Regel keine Auskunft über die relative Phasenlage der beobachteten Frequenzen, so dass man also kein vollständiges Bild von der Dynamik erhält. Bei der Einzelschußnachweismethode mit gechirpten Pulsen bleibt dagegen die Phaseninformation der Moleküldynamik erhalten.

⁴Dies geschieht zumindest innerhalb des Zeitfensters, welches vom Abfragepuls überdeckt wird.

5.3.3 Zeit-Frequenz-Abbildung mit gechirpten Laserpulsen

Die zuvor skizzierte Zeit-Frequenz-Abbildung im Einzelschuß fs-CARS-Experiment soll anhand von Abb. 5.9 verdeutlicht werden: Für eine ideale Abbildung wäre eine Darstellung der Form

$$|R(t)|^2 \longrightarrow I_S(\tau, \omega) = \int \hat{F}_\tau(\omega, t') |R(t')|^2 dt' \quad (5.1)$$

wünschenswert, wobei der Operator $\int \hat{F}_\tau(\omega, t') \cdots dt'$ ein Zeitfenster der *zeitabhängigen* molekularen Entwicklung $|R(t)|^2$ auf die *wellenlängenaufgelöste* spektrale Intensität des Signales abbildet⁵. In einer ersten Annäherung nehmen wir für die Faltungsfunktion \hat{F}_τ eine Darstellung der Form

$$\hat{F}_\tau(\omega, t') = |E_3(t' - \tau)|^2 \cdot \delta(\omega - \omega_S - \phi \cdot (t' - \tau)) \quad (5.2)$$

an, wobei $\omega_S = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ die Zentralfrequenz des CARS-Signales ist. Diese Faltungsfunktion entspricht in den Koordinaten t' und ω der in Abb. 5.9 gestrichelt eingezeichneten Geraden. Die Konstante ϕ gibt direkt den chirp des Abfragepulses an, und die eigentliche Abbildung vom Zeit- in den Frequenzraum vereinfacht sich von Gl. 5.1 auf $t \longrightarrow \omega = \omega_S + \phi * t$. Das durch die Pulsdauer des gechirpten Abfragefeldes E_3 gegebene Zeitfenster der Abbildung ist in Gl. 5.2 durch die Gewichtung mit $|E_3(t' - \tau)|^2$ berücksichtigt.

Allerdings kann man einem gechirpten Laserpuls aufgrund des endlichen Zeit-Bandbreiteproduktes nie zu festen Zeiten einzelne Frequenzen zuordnen. Vielmehr erscheint ein solcher Puls im Zeit-Frequenzraum annäherungsweise als verkippte Ellipse, ist also zu jedem Zeitpunkt sowohl in t - als auch in ω -Richtung "verschmiert". Die entsprechende Faltungsfunktion ist in Abb. 5.9 entsprechend mit Konturlinien angedeutet. Diese Faltungsfunktion führt dann mit der nicht-eindeutigen Zeit-Frequenz-Zuordnung in Gl. 5.1 zu einem gewissen Informationsverlust über die Dynamik der Responsefunktion.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß Gl. 5.1 mit einer ellipsenförmigen, im Zeit-Frequenzraum verkippten Faltungsfunktion zusammen mit Abb. 5.9 lediglich die Idee des Einzelschußnachweises vermitteln kann. Eine vollständige Modellierung hat letztendlich direkt mit Gl. 1.6 und 1.9 (siehe Kapitel 1) zu erfolgen. Auf die hierbei auftretenden Abweichungen von der direkten Zeit-Frequenzabbildung werden wir unten noch detaillierter eingehen.

Im Folgenden wenden wir zunächst fs-CARS mit gechirpten Abfragepulsen im Experiment am H₂-Molekül an, bestimmen anhand der Meßdaten den Gültigkeitsbereich von Gl. 5.1 und demonstrieren die Anwendung des Verfahrens in

⁵ $R(t)$ sei dabei wie schon in Abschnitt 1.2 als die Ramanresponsefunktion zur Zeit t definiert und $I_S(\tau, \omega)$ die spektrale Intensität des CARS-Signales für die Verzögerungszeit τ zwischen Pump und Probe.

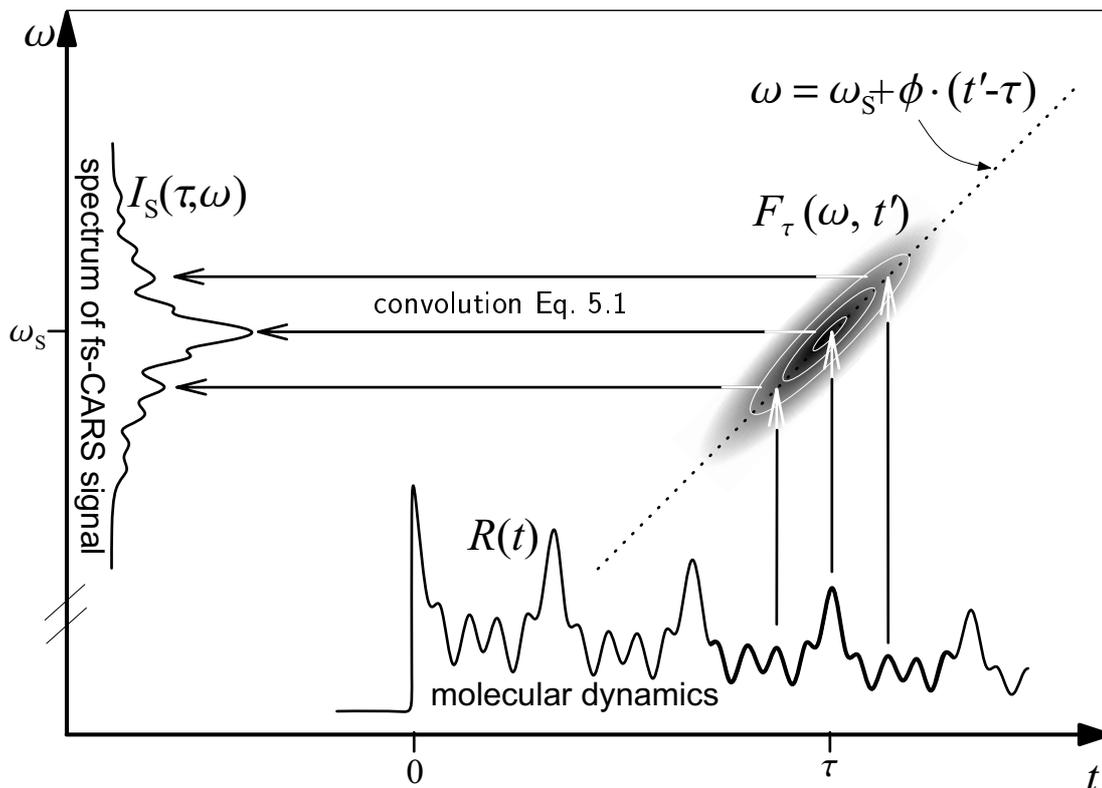


Abbildung 5.9: Ideale Zeit-Frequenz-Abbildung im Einzelschußexperiment mit gechirpten Abfragepulsen. Erläuterung siehe Text.

der fs-Einzelschußthermometrie. Die in diesen Experimenten beobachteten Abweichungen von der in Abb. 5.9 dargestellten idealen Zeit-Frequenz-Abbildung werden zusammen mit Hinweisen auf eine genauere Modellierung in Abschnitt 5.4 diskutiert.

5.3.4 Spektral aufgelöstes fs-CARS mit gechirpten Pulsen an H_2

Zur experimentellen Realisierung des Femtosekunden-Einzelschußnachweises wurde der schon in Kapitel 3 eingesetzte CARS-Aufbau leicht modifiziert, indem ein dispersives Element (SF-10-Stab der Länge $L = 6$ cm) in den Abfragestrahlengang eingefügt wurde, welches die Abfragepulse von 120 fs Dauer auf ca. 400 fs Dauer streckt. Für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen Pump und Probe wurde das fs-CARS Signal an H_2 spektral aufgelöst gemessen. Die auf diese Weise entstandenen zweidimensionalen Spektrogramme sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die experimentellen Daten (5.10 a und b) wurden bei den Temperaturen $T = 300$ K und $T = 1100$ K aufgenommen; helle Bereiche bedeuten große Signalintensität, dunkle Bereiche stehen für kleine CARS-Signale.

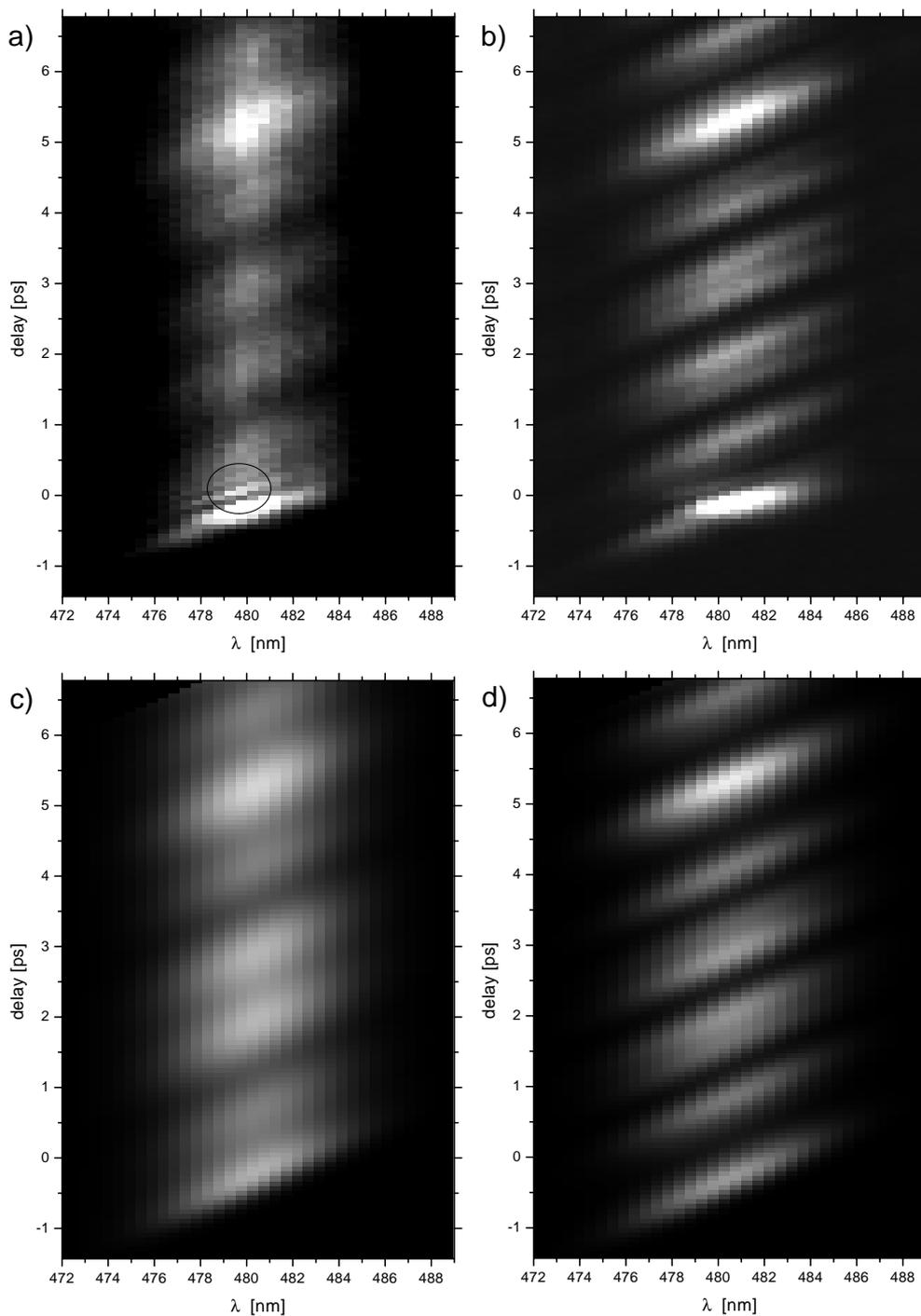


Abbildung 5.10: Spektrogramme zur Femtosekunden Einzelschußthermometrie mit gechirpten Laserpulsen am H_2 -Molekül. Oben: Experimentelle Daten (a: $T = 300$ K, b: $T = 1100$ K). Unten: Simulation (c: $T = 300$ K, d: $T = 1100$ K). Abweichungen zwischen Simulation und Experiment zeigen sich besonders in der Nähe des Zeitnullpunktes (siehe Kreis links oben).

Legt man in den Spektrogrammen bei einer festen Detektionswellenlänge einen Schnitt entlang der Zeitachse (in Abb. 5.10 vertikal), so ergeben die Signalintensitäten längs dieses Schnittes gerade die gewöhnlichen zeitaufgelösten CARS-Transienten, wie sie in Abb. 5.1 zu Beginn dieses Kapitels mit herkömmlicher Pump/Probe-Technik erzielt wurden. Zusätzlich aber zeigen die Spektrogramme in Abb. 5.10 eine lineare Verkipfung: je nach Detektionswellenlänge sind die Transienten in der Zeitachse gegeneinander verschoben, wobei diese Verschiebung linear von der Detektionswellenlänge abhängt. Damit ist die in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 beschriebene *lineare Zeit-Frequenz-Abbildung* zumindest in erster Näherung gegeben.

Die in Abb. 5.10 unten dargestellten Spektrogramme (c und d) wurden mit Gl. 5.1 simuliert. Dazu wurde eine in Zeit- und Frequenzrichtung gaußförmige Faltungsfunktion $F_\tau(\omega, t')$ an die experimentell gewonnenen Spektrogramme angepaßt. Die experimentellen Daten zeigen im Bereich des Zeitnullpunktes zusätzliche Signaloszillationen – in Abb. 5.10a mit einem Kreis markiert –, die mit Gl. 5.1 nicht reproduziert werden können (Details hierzu: siehe Abschnitt 5.4). Bei der Anpassung der berechneten Spektrogramme wurde deshalb zunächst der Verzögerungsbereich $-500 \text{ fs} \leq \tau \leq +500 \text{ fs}$ nicht berücksichtigt.

5.3.5 fs-CARS Einzelschußthermometrie an H_2

Da die Strukturen in Abb. 5.10 durch den chirp des Abfragepulses verkippt sind, kann die Modulationstiefe des Signales als ein Maß für die Rotationstemperatur mit einem einzigen Spektrum zu einer festen Verzögerungszeit τ gemessen werden. Abb. 5.11 zeigt den Vergleich gemessener fs-CARS-Spektren mit ungechirpten (a) und gechirpten (c) Abfragepulsen. Die korrespondierenden relativen thermischen Besetzungen der einzelnen Rotationsniveaus sind in b) dargestellt. Der chirp des Abfragepulses in (c) wurde gleich groß wie bei der Messung der Spektrogramme in Abb. 5.10 gewählt. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls wurde sowohl im gechirpten als auch im ungechirpten Fall auf $\tau = 2.88 \text{ ps}$, also etwa die halbe Oszillationsperiode des CARS-Signales eingestellt.

Die beiden Spektren in Abb. 5.11a bei $T = 300 \text{ K}$ und $T = 1100 \text{ K}$ unterscheiden sich lediglich durch eine geringfügige Verbreiterung in der roten Flanke. Diese asymmetrische Verbreiterung muß als Folge der sich ändernden Rotationsbesetzung interpretiert werden: mit wachsender Temperatur verbreitert sich die Boltzmannverteilung über den energetisch dicht benachbarten Q-Zweig-Übergängen zu höheren Quantenzahlen J hin.

Die mit gechirpten Abfragepulsen gemessenen fs-CARS Signalspektren in Abb. 5.11c zeigen eine im Vergleich zum ungechirpten Experiment wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit. Ein qualitativer Vergleich der Spektren in

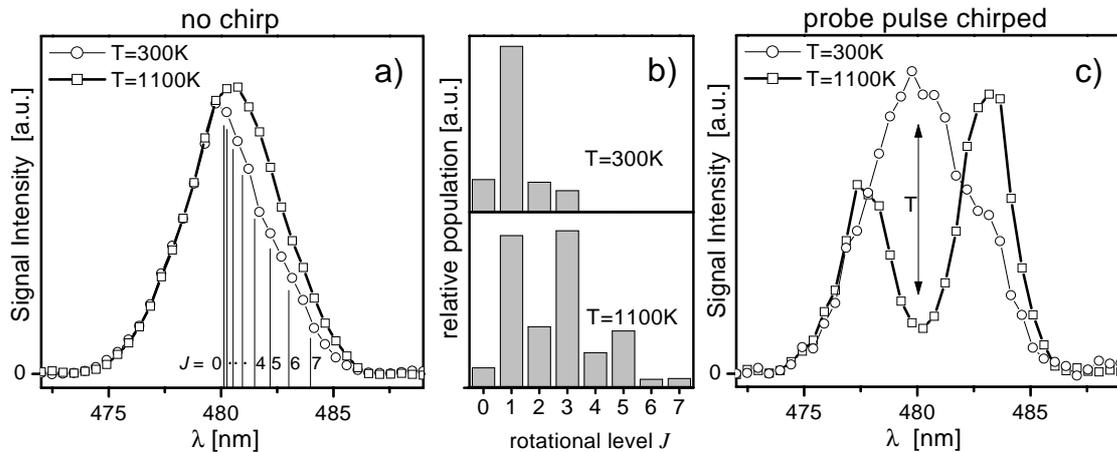


Abbildung 5.11: Einzelschuß fs-CARS-Experiment an H_2 : Temperaturabhängigkeit des Signalspektrums für *nicht gechirpte* (a) und für *gechirpte* Abfragepulse (c). In beiden Fällen wurde eine Pump/Probe-Verzögerungszeit von $\tau = 2.88$ ps fest eingestellt. Die korrespondierende Besetzung der einzelnen Rotationsniveaus ist in (b) dargestellt.

Abb. 5.11a) und c) verdeutlicht also bereits, daß sich durch die Verwendung gechirpter Pulse die Temporauflösung im Femtosekunden Einzelschuß CARS-Experiment deutlich verbessern läßt.

Abb. 5.12 zeigt die Temperaturbestimmung an gechirpten fs-CARS Einzelschußspektren im Detail: die Amplitude des Abfragepulses ist in a) dargestellt; der von der entsprechenden Einhüllenden überdeckte Zeitbereich der Responsefunktion (b) wird auf das Signalspektrum (c) abgebildet. Die Responsefunktion stellt gewissermaßen einen Schnitt in den in Abb. 5.10 dargestellten Spektrogrammen längs der Zeitachse dar, das Signalspektrum entspricht einem Schnitt zur Zeit τ längs der Frequenzachse. Höhere Temperaturen bewirken eine größere Modulationstiefe der Responsefunktion, diese Modulation zeigt sich direkt im Signalspektrum. Die Simulation erfolgte mit Gl. 5.1, wobei die Faltungsfunktion gewählt wurde, die zuvor an die Spektrogramme in Abb. 5.10 gefittet wurde. In c) sind die schon in Abb. 5.11c gezeigten Meßdaten dargestellt, welche offensichtlich eine gute Übereinstimmung mit der Simulation zeigen.

Ein Fit an das bei $T = 1100$ K⁶ gemessene Spektrum liefert eine Temperatur von $T = 1070$ K zurück. Der Grund für diese Abweichung könnte darin liegen, daß die Meßdaten nicht im "echten" Einzelschußmodus aufgenommen wurden. Die spektralen Signalintensitäten wurden vielmehr mit einem Photomultiplier am Ausgangspalt eines Monochromators gemessen, dessen Gitter schrittweise verstellt wurde, wodurch Puls-zu-Puls Energieschwankungen des Lasers zu den statistischen Temperaturfehlern beitragen können.

Um nun Temperaturen tatsächlich mit einer einzelnen fs-Pulssequenz zu mes-

⁶Die Referenzmessung wurde mit einem innerhalb des Ofens befestigten Thermoelement durchgeführt.

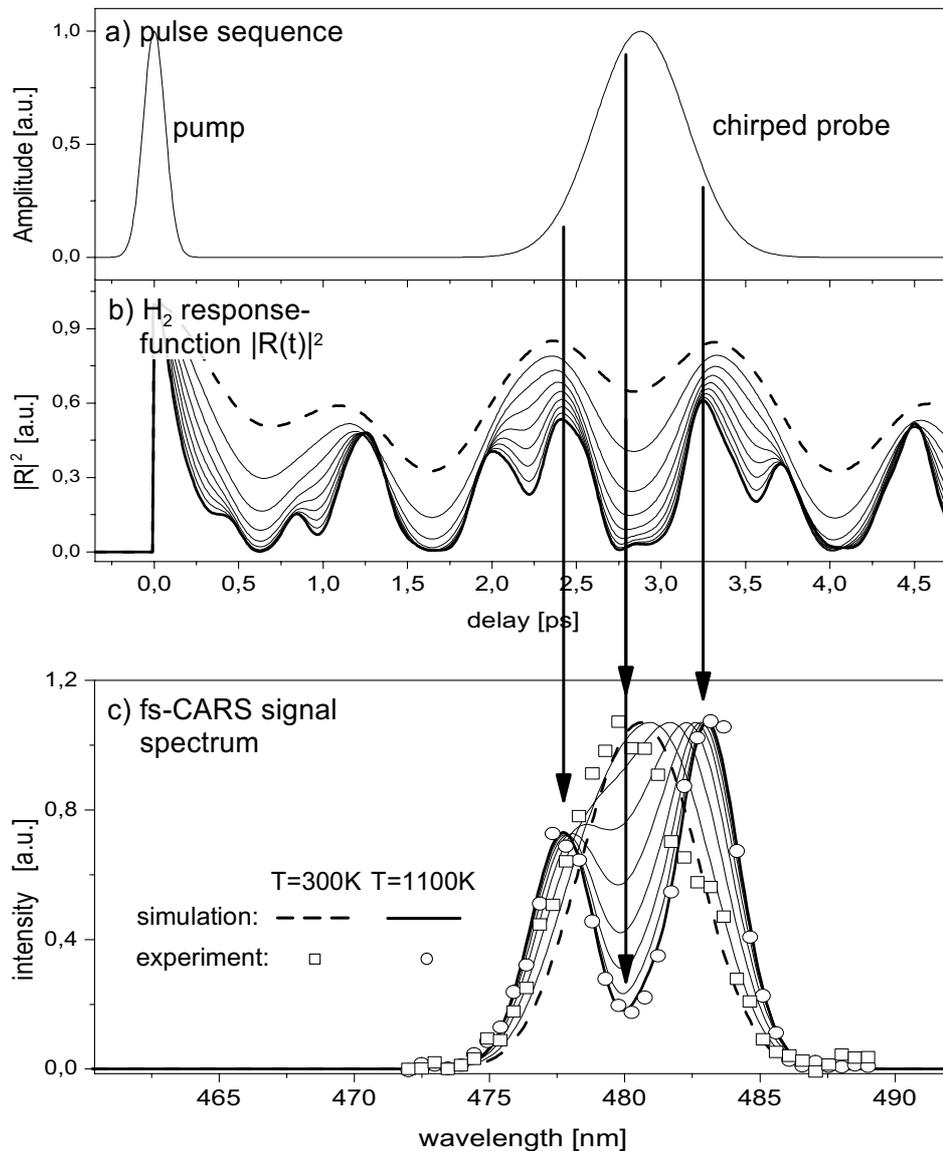


Abbildung 5.12: fs-CARS-Einzelschußthermometrie an H₂. a: Pulssequenz; der zeitlich gestreckte, linear gechirpte Abfragepuls ist gegenüber den Anregungspulsen um $\tau = 2.88$ ps verzögert. b: Quadrierte Ramanresponsefunktion $|R(t)|^2$ des H₂-Q-Zweiges, dargestellt für unterschiedliche Temperaturen im Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 1100 \text{ K}$. c: Spektral aufgelöstes fs-CARS-Signal.

sen, könnten zwei Photomultiplier als Detektoren eingesetzt werden, auf welche zwei unterschiedliche Spektralbereiche des Signales gelenkt werden. Intensitätsschwankungen des Lasers sollten sich dann nicht mehr erheblich auf die Temperaturfehler der Messung auswirken, da der Vergleich zweier Signalintensitäten immer innerhalb eines einzelnen Laserschusses erfolgen kann (selbstreferenzierendes Verfahren).

5.4 Grenzen des Einzelschuß-Verfahrens

Bisher gingen wir davon aus, daß die Struktur der gemessenen Spektrogramme in Abbildung 5.10 auf der gewöhnlichen, zeitaufgelösten CARS-Transiente und einer einfachen, linearen Verkipfung aufgrund des gechirpten Abfragepulses beruhen. Zumindest bei Raumtemperatur jedoch sind in Abb. 5.10 in der Nähe des Zeitnullpunktes zusätzliche Strukturen zu erkennen, die einer schnellen, rasch abklingenden Oszillation entsprechen. Ansatzweise ist das selbe Phänomen auch bei $T = 1100$ K zu beobachten, nur ist hier der Effekt weitaus schwächer ausgeprägt. Diese Abweichungen von den in früheren Abschnitten dieser Arbeit vorgestellten CARS-Transienten zeigen, daß die mit gechirpten Probe-Pulsen gemessenen CARS-Spektren nicht exakt durch eine lineare Abbildung vom Zeit- in den Frequenzraum beschrieben werden können.

In Gl. 5.1 wurde die Abbildung der zeitlichen Moleküleentwicklung $R(t)$ auf das CARS-Signalspektrum mit

$$I_S(\tau, \omega) = \int \hat{F}_\tau(\omega, t') |R(t')|^2 dt' \quad (5.3)$$

beschrieben. Abweichend von diesem Modell ist allerdings im CARS-Experiment die Polarisation durch die Faltung

$$P_\tau^{(3)}(t) = E_3(t) \int_{-\infty}^{\infty} E_1(t + \tau - t') E_2(t + \tau - t') R^{(3)}(t') dt' \quad (5.4)$$

gegeben (vgl. Abb. 1.5 und Gl. 1.6 in Kapitel 1 und Mukamel [26]), so daß sich für die spektrale Intensität des CARS-Signales

$$I_S(\tau, \omega) = \left| \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [P_\tau^{(3)}(t)] \right|^2 \quad (5.5)$$

$$= \left| \int_{-\infty}^{\infty} F_\tau(\omega, t') R^{(3)}(t') dt' \right|^2, \quad (5.6)$$

ergibt. Die Faltungsfunktion $F_\tau(\omega, t')$ ist dann durch die Fouriertransformation der bandbreitebegrenzten Anregungsfelder E_1, E_2 und des gechirpten Abfragefeldes E_3 gegeben:

$$F_\tau(\omega, t') = \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [E_3(t) E_1(t + \tau - t') E_2(t + \tau - t')]. \quad (5.7)$$

Der Ausdruck in Gl. 5.6 kommt zwar der Abbildung in Gl. 5.3 bzw. 5.1 bereits nahe, ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die in Gl. 5.6 und 5.3 unterschiedliche Reihenfolge der Betragsquadratbildung. Abweichend von der linearen Zeit-Frequenz-Abbildung ergeben sich hierdurch kurz nach der Femtosekundenanregung zusätzliche Interferenzen, die sich in den beobachteten schnellen Signal-Oszillationen auswirken (s.u.).

5.4.1 Modellierung am Zweiniveausystem

Das zuvor erwähnte oszillatorische Verhalten zum Zeitpunkt der Anregung und die entsprechende Abklingzeit lassen sich am einfachsten an einem isolierten Zweiniveausystem charakterisieren, welches ausschließlich zwei Vibrationsniveaus $|0\rangle$ und $|1\rangle$ beinhaltet. Wir gehen dabei erstens davon aus, daß die Bandbreite der Laserpulse – wie schon in den bisher dargestellten fs-CARS Experimenten an H_2 – nicht ausreicht, um Vibrationswellenpakete zu erzeugen. Zweitens vernachlässigen wir Rotationen. Die Responsefunktion ist dann eine Stufenfunktion mit anschließender Oszillation:

$$R(t) = \theta(t) \cdot \exp(i\Omega_{01} t), \quad (5.8)$$

wobei die Frequenz Ω_{01} der Übergangsenergie von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ entspricht. Aus Gl. 5.8 ergibt sich mit der entsprechend beschränkten Laserbandbreite tatsächlich keine meßbare Moleküldynamik, da im CARS-Experiment die *quadrierte* Responsefunktion gemessen wird⁷, $|R(t)|^2$ aber in Gl. 5.8 für $t > 0$ zeitlich konstant ist. Oszillationen aufgrund des gechirpten Abfragepulses können also in diesem idealisierten System isoliert betrachtet werden. In Abb. 5.13 ist das Puls-Schema des Modellexperimentes dargestellt:

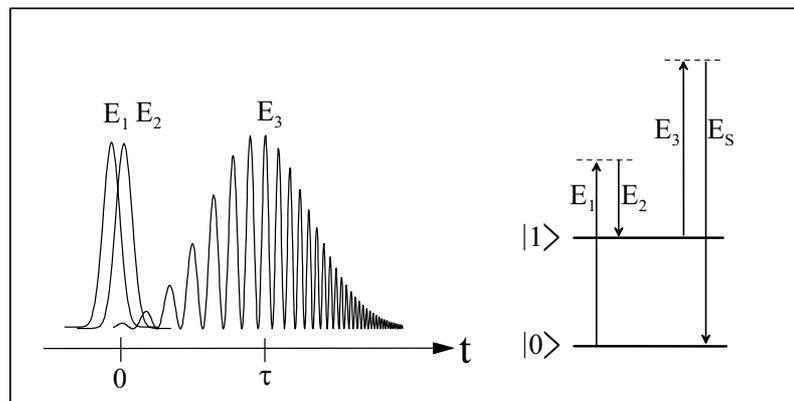


Abbildung 5.13: Gechirptes fs-CARS am Zweiniveausystem.

Die gleichzeitig eingestrahlt Pulse $E_1(t)$ und $E_2(t)$ regen das System über den nichtresonanten Ramanprozess in den Zustand $|1\rangle$ an, wobei mit dem gechirpten Abfragepuls $E_3(t)$ nach einer Verzögerungszeit τ das Signal $E_S(t)$ erzeugt wird.

⁷siehe Kapitel 1, Gl. 1.8

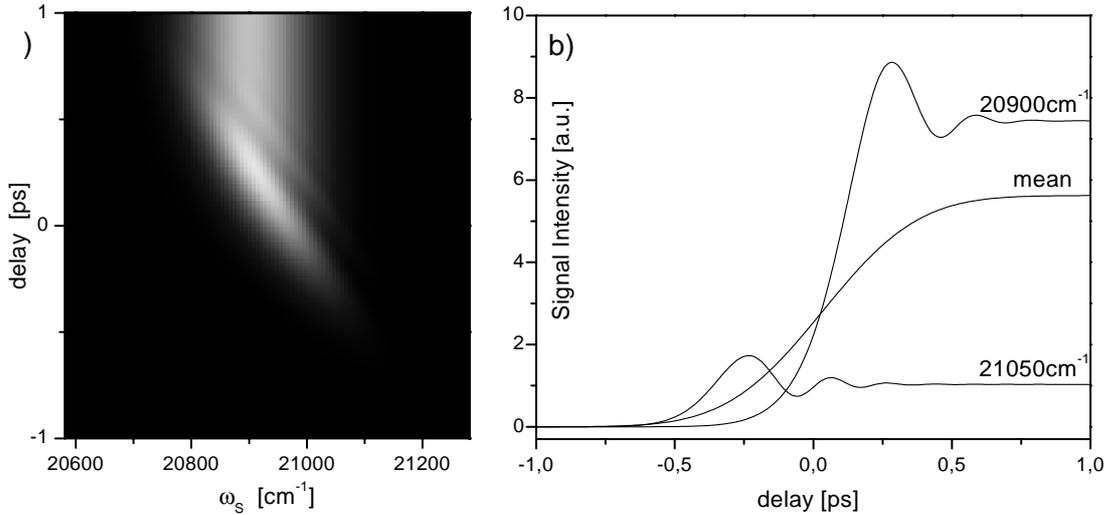


Abbildung 5.14: Simulation des fs-CARS-Signales am Zweiniveausystem bei Verwendung eines gechirpten Abfragepulses. a: Frequenz-Zeit-Spektrogramm. Die Ordinate gibt die Detektionsfrequenz an, die Abszisse bezeichnet die Verzögerungszeit τ zwischen Anregung und Abfrage. Helle Bereiche entsprechen hohen Signalintensitäten. b: CARS-Transienten bei zwei unterschiedlichen Detektionswellenlängen und spektral integrierte Transiente (mean). Erläuterungen siehe Text.

Die Simulation in Abb. 5.14 zeigt die Intensität des CARS-Signales am Zweiniveausystem in Abhängigkeit von Verzögerungszeit und Detektionswellenlänge. Hierzu wurden die Anregungspulse E_1 und E_2 durch die Zentralwellenlängen $\lambda_1 = 606$ nm, $\lambda_2 = 826$ nm und eine \cos^2 -förmige Einhüllende mit einer Pulsdauer von $\Delta t_{1,2}^{FWHM} = 100$ fs festgelegt. Der Abfragepuls E_3 wurde mittels Fouriertransformation als linear gechirpter Puls aus dem Spektrum eines 100fs-Pulses der Zentralwellenlänge $\lambda_3 = \lambda_1 = 606$ nm konstruiert, so daß seine Dauer auf $\Delta t_3^{FWHM} = 1.0$ ps anwächst. Als Übergangsenergie Ω_{01} zwischen den beiden Niveaus wurde die Differenz zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Vibrationsniveau des H_2 -Moleküls gewählt. Mit diesen Daten wurde Gl. 5.4 mit der Responsefunktion (Gl. 5.8) berechnet und für unterschiedliche Verzögerungszeiten τ das Signalspektrum durch Fouriertransformation $\mathcal{F}_{t \rightarrow \omega}$ numerisch berechnet (FFT).

Die Faltung der Responsefunktion mit dem Anregungsfeld (Gl. 5.4) entspricht einer abrupt beginnenden Oszillation mit der Frequenz Ω_{01} . Die Schnelligkeit mit der sich die Oszillationsamplitude bei $t = 0$ aufbaut, ist dabei bestimmt durch die Dauer $\Delta t_{1,2}^{FWHM}$ des Anregungsfeldes. Bei einer zeitlichen Überlappung von Pump und Probe wird also das effektive Abfragefeld mehr oder weniger scharf auf Zeiten $t > 0$ begrenzt. Ist nun der Probe-Puls gechirpt, so resultiert diese zeitliche Begrenzung auch in einer asymmetrisch spektralen Begrenzung der nichtlinearen Polarisation $P_\tau^{(3)}(t)$, wodurch es nach Fouriertransformation zu os-

zillierenden Modulationen im Signalspektrum $S_\tau(\omega)$ kommt. Mit einer Änderung der Verzögerungszeit τ wird das gechirpte Abfragefeld an einer zeitlich und spektral anderen Stelle begrenzt. Damit verschieben sich die Modulationen im Spektrum mit wachsendem τ und bewirken somit auch eine zeitliche Oszillation des Signals.

In Abb. 5.14a ist die Abhängigkeit des Signales für den Zeitbereich $-2\text{ ps} \leq \tau \leq +2\text{ ps}$ und den spektralen Bereich $20600\text{ cm}^{-1} \leq \omega_S \leq 21300\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Abb. 5.14b zeigt den zeitlichen Verlauf des Signales bei einer Frequenz von 20900 cm^{-1} (oben) und 21050 cm^{-1} (unten) sowie einer spektral nichtaufgelösten Detektion (mitte). Die Oszillationen sind erst bei $\tau \approx 700\text{ fs}$ abgeklungen. Erst bei Verzögerungszeiten $\tau > 700\text{ fs}$ gibt das spektral aufgelöste Einzelschußexperiment die eigentliche Moleküldynamik (in diesem Fall eine konstante Funktion), gefaltet mit dem Abfragepuls wieder.

5.4.2 Nullpunkts-Oszillationen im Einzelschußexperiment an H_2

Im Gegensatz zum Zweiniveausystem wird die Ramanresponsefunktion für den Q-Zweig des H_2 -Moleküls nicht mehr ausschließlich durch eine einzelne Oszillationsfrequenz beschrieben. Vielmehr ist hier die Antwortfunktion eine Überlagerung der unterschiedlichen Q-Zweig-Übergangsfrequenzen. Diese Überlagerung führt zu den Schwebungen, welche in Abschnitt 3.2 als CARS-Transiente gemessen werden konnten.

Solange die entsprechende Schwebungsperiode groß genug ist (im Vergleich zur Dauer der gechirpten Abfragepulse), ist die Responsefunktion nahe dem Zeitnullpunkt sehr ähnlich zu derjenigen des Zweiniveausystems. Wie auf Seite 77 dargelegt, ist für die Entstehung der zuvor am Zweiniveausystem beschriebenen Oszillationen entscheidend, daß die Responsefunktion bezüglich $\tau = 0$ zeitlich asymmetrisch ist. So sollte man diese Oszillationen auch am Beginn der CARS-Transienten des H_2 -Moleküls beobachten. Die in Abb. 5.15 dargestellten experimentellen Daten zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Hierzu wurde derselbe experimentelle Aufbau wie in Abschnitt 5.3.4 mit einem SF-10-Stab im Abfragestrahlengang eingesetzt, welcher die Laserpulse von 120 fs Dauer auf ca. 400 fs Dauer streckt. Bei Raumtemperatur und einer spektral ungefilterten Detektion führt der nahezu linear gechirpte Abfragepuls wegen seiner längeren Dauer zu einer reduzierten Auflösung der gemessenen Moleküldynamik (graue Meßkurve).

Wird das Signal dagegen mit einem Bandpassfilter (Monochromator) spektral auf eine Bandbreite von $\Delta\lambda = 0.5\text{ nm}$ eingeengt (schwarze Meßkurve), so läßt sich die Moleküldynamik mit derselben Zeitauflösung messen wie mit *nicht* gechirpten

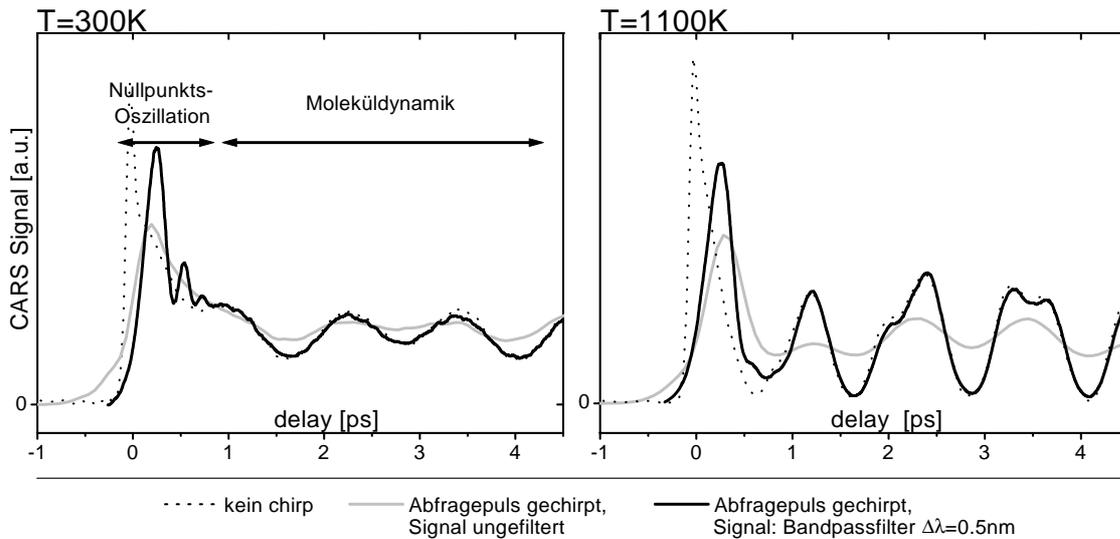


Abbildung 5.15: Spektral aufgelöstes Femtosekunden CARS-Experiment an H_2 mit gec chirpten Abfragepulsen. Bei Bandpassfilterung (durchgezogene schwarze Kurve) des Signales wird bei gec chirpten und damit längeren Abfragepulsen dennoch dieselbe Zeitaufösung erreicht wie mit bandbreitebegrenzten Pulsen (gepunktete Linie). Die Transiente zeigt zwei Bereiche: $0 \leq \tau \leq 1$ ps: Nullpunkts-Oszillationen; $\tau \geq 1$ ps: Moleküldynamik und möglicher Bereich für den Einzelschußnachweis.

und damit kürzeren Laserpulsen (gepunktete Meßkurve). Allerdings entstehen in diesem Fall auch die zuvor diskutierten schnellen Oszillationen am Zeitnullpunkt.

Bei einer Temperatur von $T = 1100$ K (siehe Abb. 5.15 rechts) weicht die Ramanresponsefunktion durch die größere Anzahl thermisch besetzter Rotationen bereits stark von der Situation des Zweiniveausystems ab. Der hierdurch entstehende Peak am Zeitnullpunkt kann wegen seines bereits kurz nach $\tau = 0$ erfolgenden raschen Abfalles nicht mehr zu einer asymmetrischen Überlappung mit dem gec chirpten Abfragepuls führen, so daß die Nullpunkts-Oszillationen nur noch in sehr abgeschwächter Form erscheinen.

Um eine detailliertere Basis zur Beschreibung der Nullpunktsoszillationen zu erhalten, wurde die in Gl. 5.7 angegebene Faltungsfunktion für gaußförmige, linear gec chirpte Pulse vollständig analytisch berechnet. Hinsichtlich Molekülspektrum, Pulsdauer, Bandbreite und chirp sollte diese analytische Beschreibung quantitative Bedingungen für eine direkte Zeit-Frequenzabbildung liefern. Weiter dürfte diese Analyse eine exaktere Simulation der in Abb. 5.10 dargestellten Meßdaten ermöglichen und zur Entwicklung schneller Fitalgorithmen für hochrepetierende (1 kHz) Einzelschußtemperaturmessungen beitragen. Die dazu notwendige ausführliche Diskussion würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen und bleibt deshalb einer separaten Veröffentlichung [97] vorbehalten.

Für die hier beschriebenen Experimente an H_2 mit annähernd bandbreitebegrenzten Anregungspulsen (120 fs) und einem auf 400 fs Dauer linear gec chirpten

Abfragepuls kann zusammenfassend folgendes Verhalten festgehalten werden:

- Pulse ungechirpt, keine spektrale Filterung
⇒ bestmögliche Zeitauflösung, aber kein Einzelschußnachweis möglich
- Abfragepuls gechirpt, keine spektrale Filterung
⇒ reduzierte Zeitauflösung
- Abfragepuls gechirpt *und* spektral aufgelöste Detektion
⇒ bestmögliche Zeitauflösung, in diesem Fall läßt sich die Transiente klar in zwei Bereiche einteilen:
 - (a) $0 < \tau < 1\text{ps}$: Nullpunkts-Oszillationen
 - (b) $\tau > 1\text{ps}$: Moleküldynamik, Bereich für Einzelschußnachweis

Generell sollte also im Einzelschußnachweis der Überlappungsbereich zwischen Anregungs- und Abfragepuls vermieden werden. Die Oszillationen am Zeitnullpunkt sollten nicht zu einer Temperaturbestimmung herangezogen werden, da sie auch von dem bisher nicht berücksichtigten nichtresonant anisotropen Term ("Kohärenzpeak") der Ramanresponsefunktion zusätzlich beeinflusst werden.

Kapitel 6

Nichtresonantes fs-CARS an 2- bis 5-atomigen Molekülen

Nachdem im vorigen Kapitel die Methode der fs-CARS Einzelschußthermometrie entwickelt wurde, soll in diesem Kapitel wieder Bezug auf die spektroskopische Seite des fs-CARS-Nachweises genommen werden, und dieser von zweiatomigen auf komplexere Moleküle ausgedehnt werden.

Mit zunehmendem Molekülgewicht nehmen allerdings im Zellenexperiment bei gleichbleibenden Teilchendichten die T_2 -Zeiten ab, so daß die Moleküldynamik nur über kurze Zeitbereiche verfolgt werden kann. Nachdem Frey et al. [39,40] fs-DFWM im Molekularstrahl demonstrieren konnten, wurde in Kooperation mit dieser Arbeitsgruppe die in Kapitel 2 beschriebene Strahlapparatur aufgebaut, und dadurch die spektrale Auflösung des fs-CARS Experimentes für komplexere Moleküle erheblich verbessert. Spektral hochauflösendes, nichtresonantes fs-CARS im Molekularstrahl soll in diesem Kapitel exemplarisch am linearen Acetylen-Molekül (C_2H_2) dargestellt werden, wobei die Konstante α für die ramanaktiven Schwingungsmoden ν_1 und ν_2 mit hoher Genauigkeit neu bestimmt werden konnte. Als Beispiel eines einfachen *symmetric top* Moleküls wurde Methylchlorid (CH_3Cl) gewählt, und die Fermiresonanz zwischen der ν_1 - und dem Oberton $2\nu_5$ im Zellenexperiment mit fs-CARS angeregt und zeitaufgelöst abgefragt.

6.1 N_2 im Molekularstrahl: Vergleich mit Zellen- und Flammenexperiment

Da sich die Qualität des Strahles an der erreichten Rotationskühlung der Moleküle ablesen läßt, wurden zu Beginn der Experimente Referenzmessungen an einem N_2 -Strahl durchgeführt. Abb. 6.1 zeigt zwei fs-CARS-Transienten an N_2 im Molekularstrahl. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten aus dem Zellen-

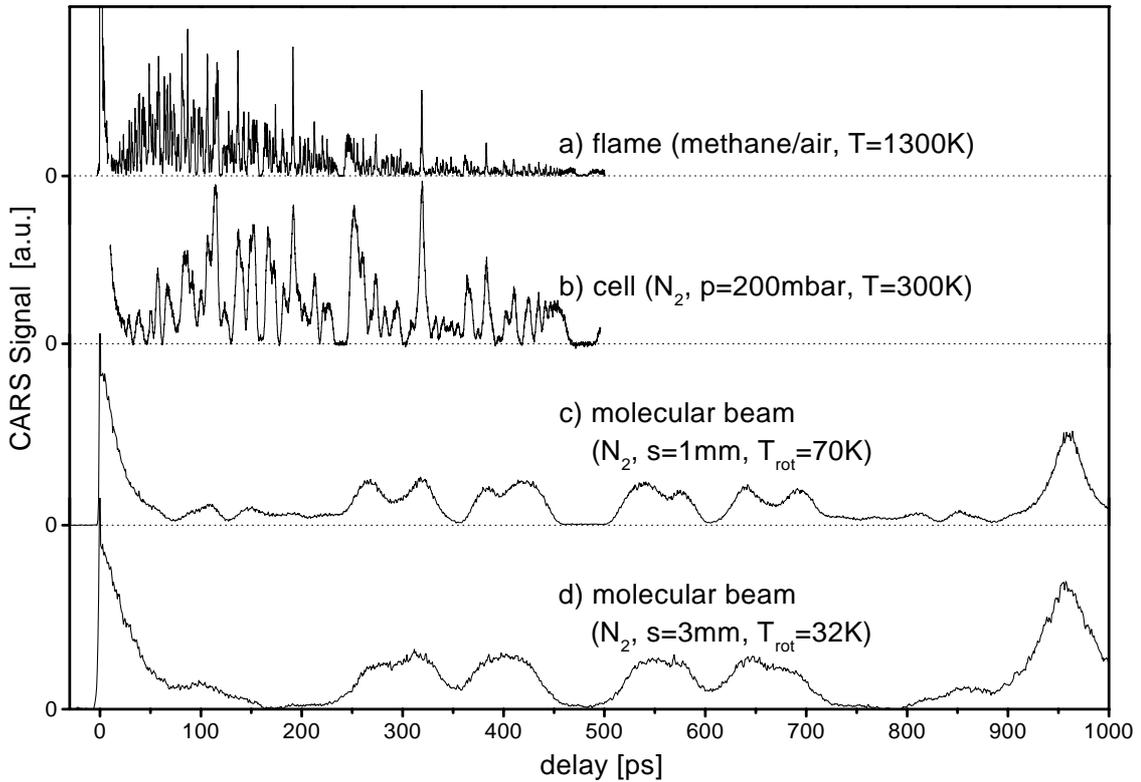


Abbildung 6.1: Nichtresonantes Femtosekunden CARS an N₂ im Molekularstrahl: Vergleich mit Zellen- und Flammenexperiment.

und Flammenexperiment (N₂ in Methan/Luft-Flamme) aus Kapitel 5 ebenfalls dargestellt.

Während die Teilchenzahldichte und damit auch die CARS-Signalintensität mit wachsendem Abstand s von der Düsenöffnung rasch abnimmt, sinkt in gleichem Zuge die Stoßrate und die Rotationstemperatur. Wie man in Abb. 6.1 erkennt, ist bei einem Abstand von $s = 3$ mm das Signal/Rausch-Verhältnis noch groß genug, um brauchbare CARS-Transienten zu erhalten, die Rotationstemperatur konnte in diesem Fall auf $T = 32$ K reduziert werden. Die Modulationstiefe kT/B_e nimmt mit sinkender Temperatur stark ab, die starke Strukturierung der Transienten bei Raumtemperatur oder gar in der Flamme weicht einer langsamen Signal-Oszillation, an der nur noch wenige Rotationszustände beteiligt sind. Aufgrund der reduzierten Stoßraten führt die Rotations-Rephasierung nach $T_{cycle} = h/2\alpha \approx 960$ ps wieder zu einem Signalanstieg, der nahezu den Wert bei $t \approx 0$ erreicht, sieht man vom kurzen Kohärenzpeak durch nichtresonanten Untergrund bei gleichzeitiger Einstrahlung der drei Laserpulse ab. Die Tabelle in Abb. 6.2 zeigt die im Strahl, in der Zelle und in der Flamme ermittelten Anharmonizitätskonstanten α und $\omega_e x_e$ im Vergleich mit den von Tabyaoui et al. [88] bestimmten Werten.

	Molekularstrahl	Zelle (200mbar)	Flamme	Ref.*
T [K]	70	300	1300	--
α [cm ⁻¹]	0.017428(22)	0.017423(17)	0.017429(23)	0.017370(3)
$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	--	--	14.377(20)	14.330
k_{coll} [ns ⁻¹]	--	3.50±0.84	6.72±1.68	--

Abbildung 6.2: Aus den fs-CARS Transienten ermittelte Molekülkonstanten des N₂-Moleküls. *: Vergleichswerte aus Ref. [88]

6.2 Acetylen (C₂H₂): direkte Bestimmung von B_e und α

Die Bildung von Acetylen sowie radikalische Kettenreaktionen und nachfolgende Schritte der Rußbildung sind wichtige Reaktionen der Verbrennungs-Chemie. Von ebensogroßer Bedeutung für die Carben-Chemie ist die Isomerisierung des Acetylen-Moleküls zum hochreaktiven Vinyliden [98–100]. Um entsprechende Reaktionspfade zu verstehen oder sogar kontrollieren zu können, ist eine detaillierte Kenntnis über die Charakteristik der einzelnen Normalmoden und deren Anharmonizität von großer Wichtigkeit; trägt man beispielsweise beim Acetylen-Molekül die Elektronendichten über zwei Wendepunkten einer höher angeregten Vibration auf, so wird das im Grundzustand apolare Molekül stark polar [101]. Nichtresonantes Femtosekunden CARS erlaubt es nun, innerhalb komplexerer Moleküle einzelne Vibrationsmoden, welche über Infrarotspektroskopie nicht zugänglich sind, selektiv im elektronischen Grundzustand anzuregen und die entsprechende Dynamik in Echtzeit zu untersuchen.

In unseren fs-CARS-Experimenten an Acetylen wurden allerdings – wie auch schon in den früheren Kapiteln dieser Arbeit – keine Vibrationswellenpakete durch kohärente Kopplung mehrerer Vibrationszustände erzeugt, sondern die Vibrationsübergänge ($v'' = 0 \rightarrow v' = 1$) unterschiedlicher Rotationsniveaus kohärent angeregt. Das Acetylen-Molekül (C₂H₂) hat fünf mit ν_1 bis ν_5 bezeichnete Schwingungs-Normalmoden (vgl. Abb. 6.3): die ν_1 - und ν_2 -Moden sind die symmetrischen Streckschwingungen des Moleküls, wobei die ν_1 -Mode einer Streckschwingung der beiden C–H-Bindungen und die ν_2 -Mode der C≡C-Streckschwingung entspricht. Da das lineare Acetylen-Molekül bei einer symmetrischen Schwingung zumindest nahe der Gleichgewichtskonfiguration immer unpolar bleibt, sind diese beiden Moden raman-, aber nicht infrarotaktiv. Auch die Biegeschwingung ν_4 ist unpolar und infolgedessen ebenfalls ramanaktiv. Nur die

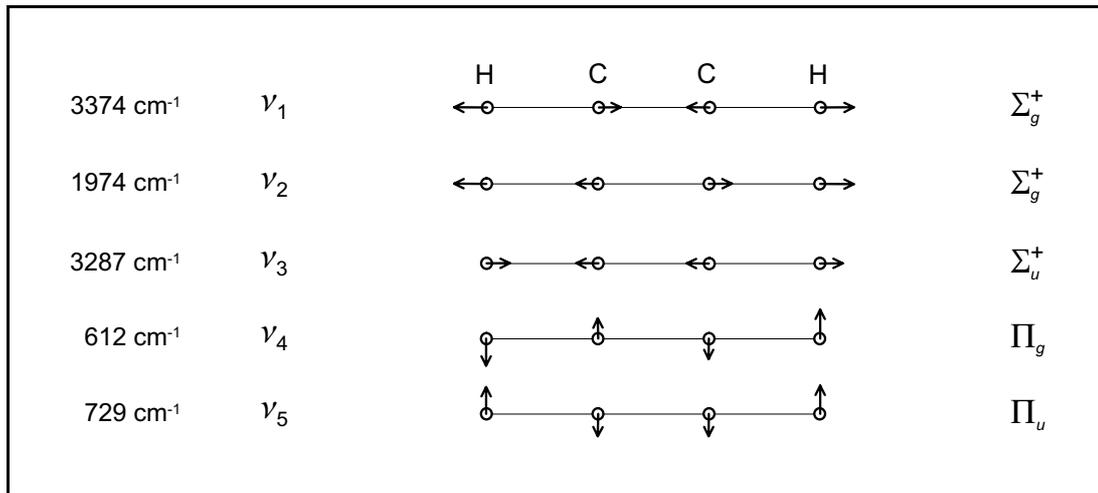


Abbildung 6.3: Die Normalmoden des Acetylen-Moleküls (nach Herzberg [52]). Mit der Ti:Saphir-Fundamentalen und einem optisch-parametrischen Verstärker (OPA) für den sichtbaren Wellenlängenbereich sind unter den ramanaktiven Molekülschwingungen die ν_1 - und ν_2 -Mode (symmetrische C–H- und C≡C-Streckschwingung) im nichtresonanten Femtosekunden CARS-Experiment leicht zugänglich.

asymmetrische Streckschwingung ν_3 und die symmetrische Biegeschwingung ν_5 sind infrarotaktiv. Die Fundamentalfrequenzen der einzelnen Moden sind in Abb. 6.3 in Einheiten von cm⁻¹ angegeben.

Von den ramanaktiven Normalschwingungen waren in unserem nichtresonanten Femtosekunden CARS-Experiment nur ν_1 und ν_2 zugänglich: Zur Anregung der ν_4 -Mode wird bei einer Stokeswellenlänge von $\lambda_S = 800$ nm eine Pump-Wellenlänge von $\lambda_S = 760$ nm benötigt. Das hier verwendete OPA-Design liefert im Spektralbereich nahe der Ti:Sa-Fundamentalen jedoch keine ausreichenden Pulsenergien mehr. Andererseits reicht die Bandbreite des eingesetzten regenerativen Verstärkers nicht aus, die Vibrationszustände $v = 0$ und $v = 1$ in einem nichtresonanten DFWM-Schema kohärent zu koppeln. Beim Versuch, Kombinations- und Obertonschwingungen anzuregen, um Kopplungen wie Fermi-resonanzen mit CARS zeitaufgelöst zu beobachten, konnte außer dem Kohärenz-peak bei $t = 0$ kein weiterer Signalbeitrag mit ausreichender Intensität erzeugt werden. Vermutlich sind entsprechende Ramanstreuquerschnitte zu klein, um einen CARS-Nachweis zu ermöglichen.

Die ν_2 -Schwingungsmode

Im kalten Molekularstrahl überdeckt das Spektrum der Laserpulse bei der nichtresonanten Femtosekundenanregung der ramanaktiven Moden des Acetylen-Moleküls alle zur thermischen Rotationspopulation gehörenden Q-Zweig-Übergänge

($\Delta v = 1, \Delta J = 0$). Da die Rotationskonstante des C₂H₂-Moleküls wesentlich kleiner als die des H₂-Moleküls ist, liegen nun im Gegensatz zu den Experimenten in Kapitel 3 alle Übergänge des O-Zweiges ($\Delta v = 1, \Delta J = -2$) und des S-Zweiges ($\Delta v = 1, \Delta J = +2$) denen des Q-Zweiges innerhalb des Laserspektrums sehr nahe, werden also mit der selben spektralen Intensität angeregt. Die kohärente Ramananregung führt wie schon in den Experimenten an H₂ und N₂ der vorigen Kapitel zu Schwebungen im CARS-Signal, welche durch

$$I_{\text{CARS}}(t) \sim \left| \sum_{\substack{J=0 \\ \Delta J=0, \pm 2}}^{J_{\text{max}}} A_J^{(\Delta J)} \exp \left[(iE_J^{(\Delta J)} / \hbar - 2\pi\Gamma) \cdot t \right] \right|^2 \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Die Übergangsenergien sind durch

$$\begin{aligned} E_J^{(\Delta J)} / \hbar &= \omega_e + \\ &+ B_e [(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) - J(J + 1)] \\ &- \alpha [3/2(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) - 1/2J(J + 1)] \end{aligned} \quad (6.2)$$

gegeben. Führt man das Betragsquadrat in Gl. 6.1 aus, so fallen alle Beiträge weg, die von J unabhängig sind (z.B. ω_e , im Falle $\Delta J = 0$ auch B_e). In die Gewichtungsfaktoren $A_J^{(\Delta J)}$ geht die Multiplizität der Rotationsniveaus, die Spinstatistik und die Boltzmannverteilung ein. Die Abhängigkeit dieser Faktoren von ΔJ bestimmt das Verhältnis zwischen Q- und O- bzw. S-Zweig-Anregung und ist durch die jeweilige Polarisationskonfiguration gegeben.

Abbildung 6.4 zeigt die an der ν_2 -Mode (C \equiv C-Streckschwingung, 1974 cm⁻¹) im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand des Acetylen-Moleküls gemessene nichtresonante fs-CARS-Transiente. Hierbei wurde die Polarisation der Probe-Pulse um 54.7° gegenüber den Pump- und Stokes-Pulsen gedreht (*magic angle configuration*), um Rotationskohärenzen ($\Delta J \neq 0$) zu unterdrücken [60–62]. In diesem Fall reduziert sich Gl. 6.2 (wie auch in Kapitel 3 beim H₂-Molekül) auf die einfache Form

$$E_J = -\alpha J(J + 1). \quad (6.3)$$

Man erkennt in Abb. 6.4 eine außerordentlich gute Übereinstimmung der gemessenen Transiente mit dem nach Gl. 6.1 und 6.3 simulierten Signalverlauf. Die Zeitentwicklung der Transiente ist eine direkte Ausprägung der Rotationsanharmonizität α_{ν_2} . Der Fit der Simulation an die experimentellen Daten ergibt $\alpha_{\nu_2} = 6.1852 \pm 0.0001 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Temperatur von $T = 125 \text{ K}$.

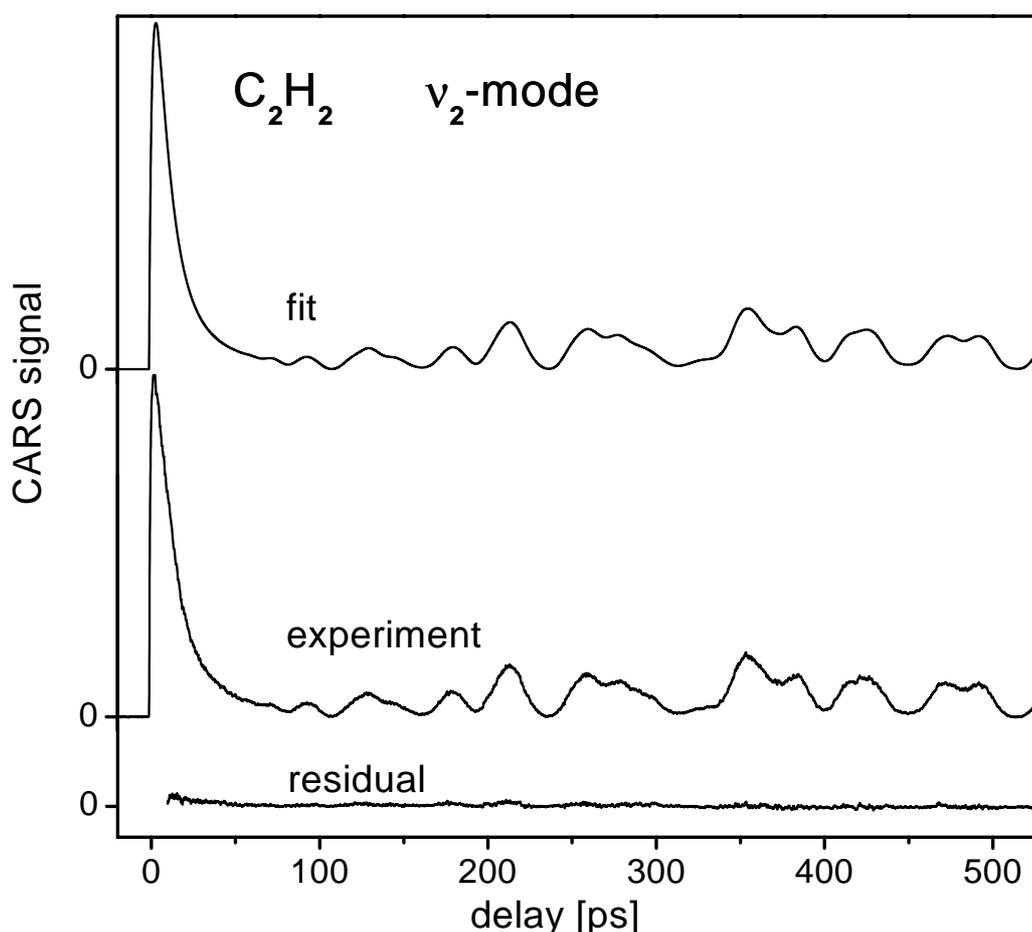


Abbildung 6.4: Nichtresonante Femtosekunden CARS-Transiente an der ν_2 -Mode ($\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung, 1974 cm^{-1}) im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand des Acetylen-Moleküls, gemessen in der Expansionszone des Molekularstrahles. Die Zeitentwicklung der Transiente ist eine direkte Ausprägung der Rotations-Anharmonizität α_{ν_2} .

Die ν_1 -Schwingungsmode

In Abbildung 6.5 ist oben die an der ν_1 -Mode (C-H -Streckschwingung, 3374 cm^{-1}) des Acetylen-Moleküls gemessene nichtresonante fs-CARS-Transiente dargestellt. Es wurde wie in Abb. 6.4 die *magic angle* Polarisationskonfiguration gewählt. Der Signalverlauf wird wiederum durch Gl. 6.1 beschrieben: Die Schwebungsmuster ähneln stark denjenigen der ν_2 -Mode, haben jedoch eine etwas höhere Frequenz. Der Fit von Gl. 6.1 an die experimentellen Daten ergibt $\alpha_{\nu_1} = 6.8420 \pm 0.0002 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ bei einer Temperatur $T = 112\text{ K}$.

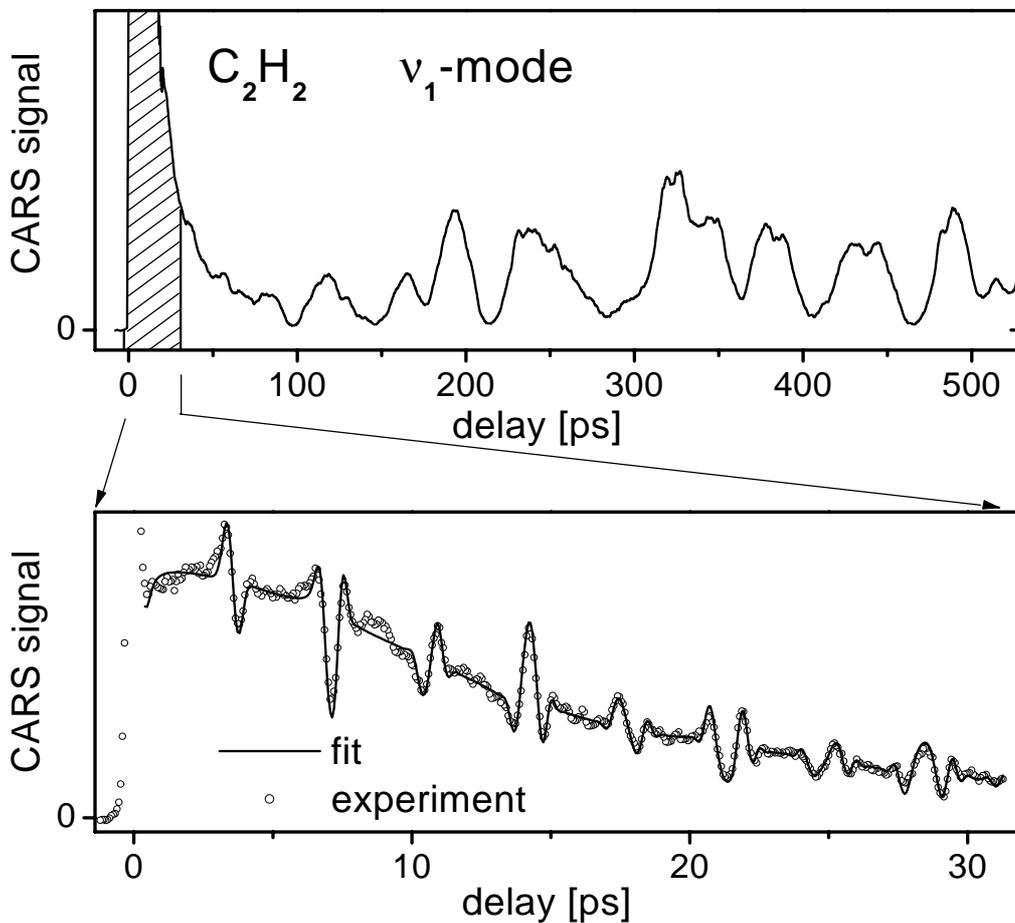


Abbildung 6.5: Nichtresonante Femtosekunden CARS-Transienten an der ν_1 -Mode (C-H-Streckschwingung, 3374 cm^{-1}) im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand des Acetylen-Moleküls. Oben ist die langsame De- und Re-Phasierung der Q-Zweig-Übergänge aufgrund der Anharmonizität α_{ν_1} zu erkennen (*magic angle* Konfiguration). Bei paralleler Polarisation der eingestrahnten Laserpulse (unten) interferieren zusätzlich noch O-, Q- und S-Zweig. Erläuterung siehe Text.

Rotationskohärenzen zwischen O-, Q-, und S-Zweig

Um auch die Rotationskohärenzen bei der Anregung der ν_1 -Mode zu beobachten, wurden bei der in Abb. 6.5 (unten) dargestellten Transiente parallele Polarisationen der eingestrahnten Laserpulse gewählt. Der relativ langsame Signalabfall mit einer Zerfallszeit von etwa 10 Pikosekunden ist Folge der Rotations-Anharmonizität, welche zu einer allmählichen Dephasierung (aber *nicht* zu einem Zerfall der Kohärenz) der Q-Zweig-Ramanübergänge führt. Die scharfen heterodyn Signal-Peaks entstehen durch die Interferenz der O-, Q- und S-Zweige

	ν_1	ν_2
α [cm ⁻¹] *	0.006841(98)	0.006185(21)
B_0 - B_1^v [cm ⁻¹] **	0.0068	0.0061
T [K] *	112±19	125±14

Abbildung 6.6: Aus den Q-Zweig-Transienten ermittelte Konstanten der ν_1 - und ν_2 -Schwingungsmoden des Acetylen-Moleküls. * Resultate des fs-CARS Experimentes; ** Vergleichsdaten neueren Datums (1999) aus Idrissi et al. [102] mit den dort angegebenen signifikanten Stellen.

untereinander. Wie in gewöhnlichen RCS-Experimenten können auch hier (vier) unterschiedliche Typen von Kohärenz-Peaks beobachtet werden. Die gemessenen Kohärenzen stimmen gut mit der als durchgezogene Kurve dargestellten Simulation überein, welche mit dem vollständigen Ausdruck in Gl. 6.2 berechnet wurde. Der Abstand zwischen den einzelnen Peaks beträgt $1/4B_e$. Der Fit an die Daten ergibt $B_e = 1.178 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$ bei $T = 99 \text{ K}$.

Die Tabelle Abb. 6.6 zeigt die aus den Q-Zweig-Transienten ermittelten Konstanten $\alpha_{\nu_{1,2}}$ für die ν_1 - und ν_2 -Moden im Vergleich mit Resultaten neueren Datums (1999) aus Idrissi et al. [102]. Aufgrund der hohen relativen spektralen Auflösung des fs-CARS Aufbaus liefern unsere Experimente neue signifikante Nachkommastellen der Molekülkonstanten.

6.3 Methylchlorid (CH₃Cl): Obertonanregung und Fermiresonanz

Die bisher in dieser Arbeit untersuchten Moleküle (N₂, H₂, C₂H₂) haben eine lineare Gestalt. Ein einfaches *symmetric top* Molekül mit tetraederförmiger C_{3v} -Geometrie stellt dagegen Methylchlorid (CH₃Cl) dar. Methylchlorid besitzt sechs Fundamentalschwingungen, von denen drei total symmetrisch (Spezies A_1) und drei degeneriert (Spezies E) sind. Während bei linearen Molekülen die einzelnen Normalmoden *entweder* raman- *oder* infrarotaktiv sind, sind sämtliche Normalschwingungen des Methylchlorids sowohl raman- als auch infrarotaktiv (zur Nomenklatur der einzelnen Moden siehe Herzberg [52]).

Im fs-CARS-Experiment wurden die Laser- und Stokeswellenlängen $\lambda_L = 640 \text{ nm}$, $\lambda_S = 793 \text{ nm}$ gewählt. Das Experiment wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von $p=1 \text{ bar}$ durchgeführt, die entsprechenden Meßdaten sind in Abb. 6.7 dargestellt. Wie in den bisher in dieser Arbeit diskutierten CARS-

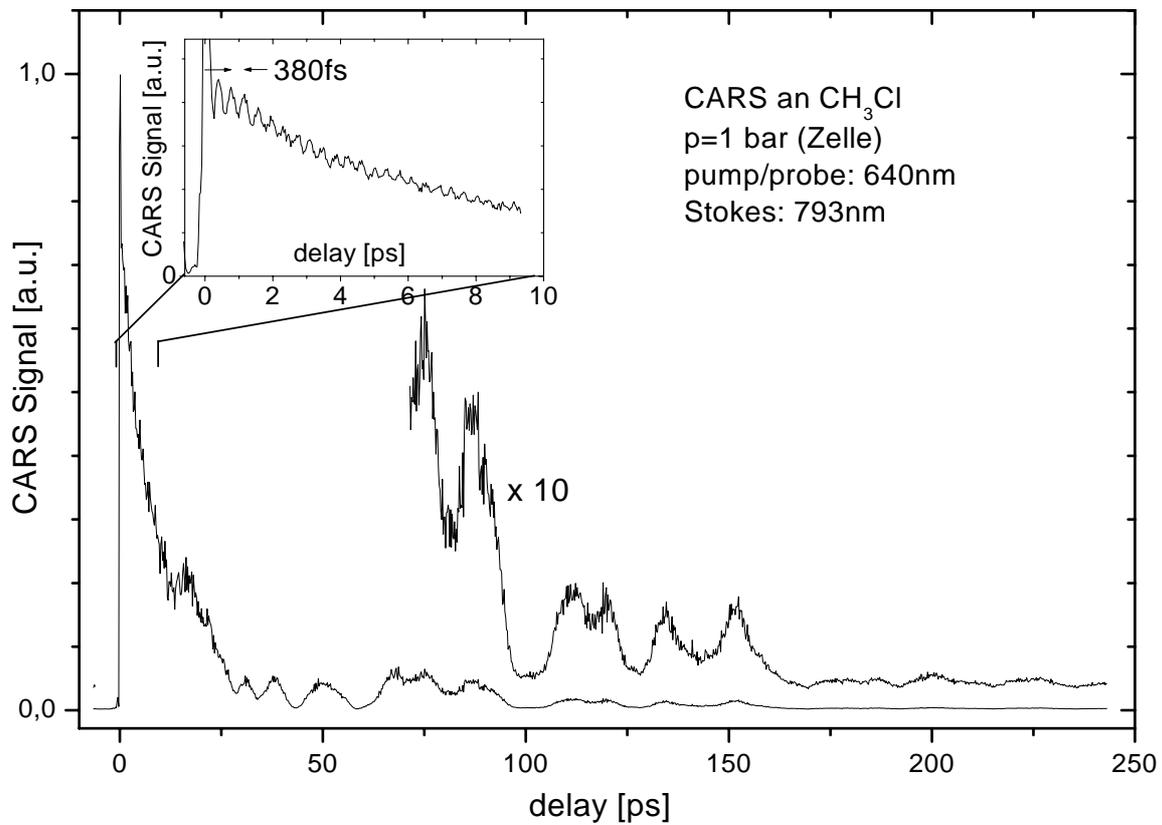


Abbildung 6.7: Nichtresonantes fs-CARS an der symmetrischen C-H-Schwingung ν_1 und der Obertonschwingung $2\nu_5$ in Methylchlorid (CH_3Cl) im Zellenexperiment bei $p = 1$ bar.

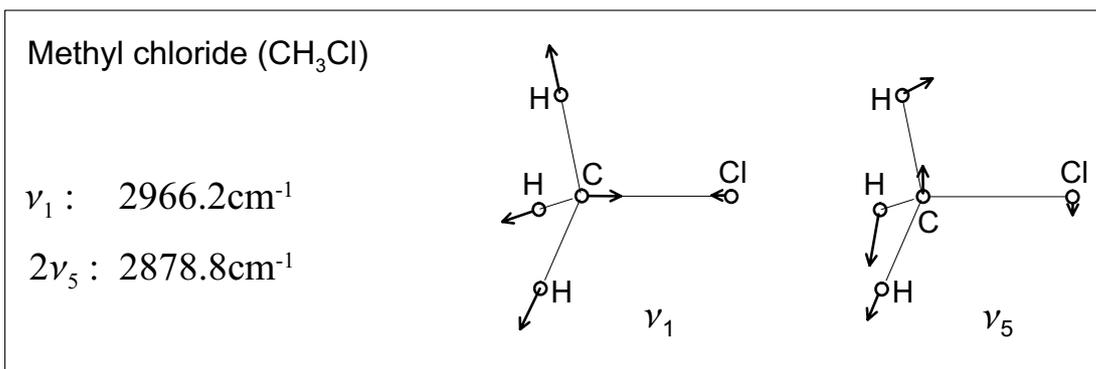


Abbildung 6.8: Die totalsymmetrische C-H-Streckschwingung ν_1 und die degenerierte Biegeschwingung ν_5 des CH_3Cl -Moleküls (Methylchlorid), nach Herzberg [52].

Experimenten werden die Rotationsniveaus des Vibrationsgrundzustandes und des ersten angeregten Niveaus über die Ramananregung miteinander gekoppelt. Damit ist die Langzeitdynamik der Transienten wiederum eine Ausprägung der Rotationsanharmonizität des Moleküls. Die Kurzzeitdynamik der Transiente ist in dem kleinen Schaubild in Abb. 6.7 vergrößert dargestellt.

Die gewählten Wellenlängen ermöglichen eine kohärente Anregung der symmetrischen C–H-Streckschwingung ν_1 und der Obertonschwingung $2\nu_5$. Abb. 6.8 zeigt schematisch die ν_1 -Mode und eine Komponente der degenerierten ν_5 -Mode. Der Oberton $2\nu_5$ spaltet in zwei Unterniveaus auf (Spezies A_1 und E), wobei das totalsymmetrische Unterniveau A_1 mit der ν_1 -Schwingung koppelt¹. Die in Abb. 6.8 angegebenen Energien wurden aus [52] entnommen und basieren auf infrarotspektroskopischen Experimenten in der Gasphase.

Die im fs-CARS Experiment beobachteten Oszillationen lassen sich als Schwebung der in der Fermiresonanz gekoppelten Moden $\nu_1(A_1)$ und $2\nu_5(A_1)$ interpretieren. Die gemessene Periodendauer von 380 fs entspricht gerade dem Energieabstand von 87.4 cm^{-1} zwischen den beiden Moden.

¹Diese *Fermiresonanz* entspricht dem klassischen Analogon zweier gekoppelter Pendel. Die Resonanzfrequenzen lassen sich nicht mehr einzelnen Moden (im Fall des CH_3Cl -Moleküls den ν_1 - und $2\nu_5$ -Moden) zuordnen, sondern treten gemischt auf [52]. Die Differenz zwischen den Resonanzfrequenzen ändert sich mit wachsender Kopplungsstärke.

Kapitel 7

Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neuer Mischtyp nichtresonanter fs-CARS Spektroskopie zur direkten, spektral hochaufgelösten Bestimmung molekularer Anharmonizitäten vorgestellt. In Zellen-, Flammen- und Molekularstrahlexperimenten an 2- bis 5-atomigen Molekülen wurden die Rotationsniveaus des Grundzustandes und des ersten angeregten Vibrationszustandes über den nichtresonanten Vierwellenmischprozess kohärent miteinander gekoppelt und die entsprechende Wellenpaketdynamik zeitaufgelöst abgefragt. Im Experiment dominieren die Ramanübergänge des Q-Zweiges mit den Auswahlregeln $\Delta v = +1$ und $\Delta J = 0$, so daß sich in erster Ordnung weder Rotations- noch Vibrationskonstanten in den gemessenen Transienten auswirken.

Am H_2 -Molekül wurden mit dieser Methode die anharmonischen Korrekturterme zur Rotationskonstanten in erster (α) und zweiter (β) Ordnung mit einer Auflösung von wenigen 10^{-5} cm^{-1} bestimmt. Die hohe relative spektrale Auflösung des CARS-Aufbaus ($1:10^{-5}$ und besser) wurde weiter angewendet, um stoßinduzierte Verschiebungen der Q-Zweig-Ramanlinien des H_2 -Moleküls unter Drücken bis zu $p = 80 \text{ bar}$ zu messen. Während sich in der Frequenzdomäne resonante und nichtresonante Signalbeiträge oft nur schwer trennen lassen, zeigt das fs-CARS-Experimente eine hervorragende Selektivität gegenüber nichtresonantem Untergrund. So konnten in Mischungen H_2 -Ar neue Linienverschiebungskoeffizienten mit einer signifikanten J -Abhängigkeit bestimmt werden.

Die spektrale Auflösung wurde durch den Aufbau einer Molekularstrahlapparatur weiter verbessert, in welcher sich die T_2 -Zeiten aufgrund der nahezu stoßfreien Bedingungen stark vergrößern. Die Strahlapparatur wurde zunächst an N_2 getestet, wobei die Rotationstemperatur im fs-CARS Experiment bei noch guter Signalstärke auf $T = 32 \text{ K}$ reduziert wurde. Damit konnten am Acetylen-Molekül (C_2H_2) die Konstante α für die Anregung der ramanaktiven Schwingungsmoden ν_1 und ν_2 mit höherer Genauigkeit als in bisherigen Experimenten bestimmt werden. An der ν_1 -Mode wurden außer der reinen Q-Zweig-Dynamik auch die Inter-

ferenzen zwischen O-, Q- und S-Zweig untersucht, welche als heterodyne Signale dem Q-Zweig-Untergrund aufgeprägt sind und ähnlich wie in der RCS-Methode eine direkte Bestimmung der Rotationskonstanten B_e ermöglichen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Modulationstiefe der fs-CAR-Transienten mit steigender Temperatur wie kT/B_e anwächst, was zur Temperaturbestimmung an den Probemolekülen H_2 und N_2 ausgenutzt wurde. Die in der Modellierung der experimentellen Daten ermittelten statistischen Temperaturfehler lagen im Bereich weniger Kelvin.

In Zusammenarbeit mit dem PSI wurde in einer Methanflamme an Luft der enthaltene Stickstoff zur fs-CARS Temperaturmessung herangezogen. Die Temperatur der Flamme konnte anhand der stark modulierten fs-CARS Transiente auf 10 K genau bestimmt werden.

Um die Hauptvorteile der fs-zeitaufgelösten CARS-Methode (hohe räumliche Auflösung bei gleichzeitig untergrundfreier Detektion und Selektivität gegenüber nichtresonanten Untergrundprozessen) auch in turbulenten Verbrennungsprozessen anwendbar zu machen, wurde eine Einzelschußvariante dieser Technik neu entwickelt. Es konnte im Einzelschußexperiment demonstriert werden, daß die zeitliche Entwicklung der Moleküldynamik mithilfe gechirpter Abfragepulse direkt auf den spektralen Verlauf des CARS-Signales abgebildet werden kann, und zwar ohne eine dazwischengeschaltete Fouriertransformation. Damit lassen sich die Modulationstiefen der Transienten und damit auch Temperaturen im fs-Einzelschußexperiment extrahieren. Da immer nur Signalintensitäten innerhalb ein und desselben Laserpulses miteinander verglichen werden müssen (selbstreferenzierendes Verfahren), ist diese Technik relativ unempfindlich gegenüber Puls- zu-Puls Energieschwankungen des Lasers.

Zukünftige Möglichkeiten

a) Hochrepetierende fs-Einzelschußthermometrie

Eine wichtige Anwendung der in dieser Arbeit neu entwickelten Einzelschuß-Nachweismethode könnte im Bereich der ultraschnellen Diagnose turbulent verlaufender chemischer Reaktionen liegen. Der Einsatz kurzer Laserpulse erlaubt dabei einerseits eine ausgezeichnete Selektivität gegenüber nichtresonantem Untergrund und ermöglicht andererseits die phasensensitive Bestimmung nichtthermischer Rotationsverteilungen kurz nach chemischen Reaktionen und Quenchingprozessen, bevor intermolekulare Stöße das System wieder zurück ins Gleichgewicht treiben können.

Die technologische Entwicklung kommerzieller fs-Lasersysteme führt zu immer stabileren und kompakteren Bauformen, so daß ein mobiler Einsatz regenerativ verstärkter Kurzpulslaser in der fs-Thermometrie zukünftig möglich werden sollte. Vor allem aber mit den derzeit üblichen Repetitionsraten im Bereich

1–5 kHz ist die fs-Einzelschußthermometrie den herkömmlichen Methoden, welche sich auf niederrepetierende Nd:YAG- und oftmais anfällige Dye-Lasersysteme stützen, deutlich überlegen.

b) Molekülkonstanten unter extremen Bedingungen

Mit der Moscow State University (Prof. V.G. Tunkin) und der Université de Franche-Comté, Besançon (Prof. L. Bonamy) ist eine Zusammenarbeit im Rahmen eines europäischen Förderprojektes (INTAS) geplant, in welchem unter anderem die in dieser Arbeit beschriebenen Druckeffekte auf die CARS-Transienten weiter untersucht werden sollen. Hierbei sollen fs-CARS Experimente sowohl an Wasserstoff als auch an Deuterium in unterschiedlichen Umgebungen (reines Gas und Mischungen mit Edelgasen oder Stickstoff) unter hohen Drücken und gleichzeitig hohen Temperaturen durchgeführt werden. Die fs-CARS-Methode sollte aber nicht nur bei binären, sondern gerade auch bei ternären Mischungen von Vorteil sein, deren Linienverschiebungen eine wichtige Rolle in der Verbrennungsforschung spielen.

c) Hochauflösende fs-Spektroskopie

In den Experimenten dieser Arbeit wurden Vibrationsmoden angeregt, deren Übergangsenergien im Bereich von etwa $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ liegen, wobei die Laserbandbreite jeweils den zugehörigen Q-Zweig überdeckte. Interessant wäre nun auch die Untersuchung der Rotationsanharmonizitäten energetisch tiefer liegender Vibrationen, die im Infrarotspektrum (dipol-) verboten sind, wie z.B. die total symmetrische C–C-Streckschwingung des Benzol-Moleküls (990 cm^{-1}) oder die total symmetrische C–Cl-Streckschwingung von Tetrachlormethan (456 cm^{-1}).

Die C–H-Streckschwingung des Benzol-Moleküls (ν_1 -mode: 3073 cm^{-1}) wurde von Frunder, Schrötter und Koautoren [103, 104] mit hochauflösender CARS-Spektroskopie in der Frequenzdomäne untersucht, konnte jedoch in deren Zellenexperiment (17 mbar) nicht in die Rotationsunterstrukturen des Q-Zweiges aufgelöst werden. Dieselbe Schwingungsmode wurde von Hayden et al. [38] mit fs-CARS untersucht, allerdings unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen, so daß nur eine Dephasierung zwischen den einzelnen Übergängen, aber keine Rephasierung auf größeren Zeitskalen beobachtet wurde. Hier könnte das fs-CARS-Experiment in der Expansionszone des Molekularstrahles eingesetzt werden, um unter nahezu stoßfreien Bedingungen entsprechende Rephasierungssignale aufzulösen.

Bei Tetrachlormethan wäre vor allem die Auflösung der zu den fünf natürlichen Chlor-Isotopen gehörenden Q-Zweige und die sich daraus ergebenden Signalinterferenzen interessant. Um die zu erwartende Komplexität der Transienten zunächst zu reduzieren, könnte man isotonenangereicherte Proben untersuchen. In zukünftigen Experimenten sollte sich die relative spektrale Auflösung

durch den Einsatz längerer Verzögerungsschienen weiter erhöhen lassen. Die Zeiteichung könnte dagegen verbessert werden, indem man gleichzeitig mit jeder CARS-Transiente über die verwendete Verzögerungseinheit die interferometrische Autokorrelation eines cw-Referenzlasers mit genau bekannter Wellenlänge aufnimmt.

In den Molekularstrahlexperimenten dieser Arbeit wurden trotz der nichtresonanten Anregung gute CARS-Signalstärken mit einem großen Signal/Rausch-Verhältnis erzielt. Es sollten demnach auch komplexere Moleküle der nichtresonanten fs-CARS Methodik zugänglich sein. Dem meist nur noch sehr geringen Dampfdruck größerer Moleküle könnte begegnet werden, indem man für ein größeres Wechselwirkungsvolumen mit dem Laser sorgt. Dazu wäre einerseits eine (eventuell beheizte) Schlitzdüse in der Molekularstrahlapparatur einzusetzen und andererseits auf eine kollineare CARS-Anordnung überzugehen. Da die CARS-Signalintensität quadratisch von der Teilchenanzahl des Wechselwirkungsvolumens abhängt, wäre es interessant, bei welcher Molekülgröße unter diesen Verbesserungen dem Vierwellenmischnachweis eine natürliche Grenze gesetzt ist.

d) Nichtresonantes fs-CARS mit geformten Laserpulsen

Beim nichtresonanten fs-CARS-Experiment sind keine elektronisch angeregten Zustände beteiligt, durch deren Zeitentwicklung man mit unterschiedlichen Pulssequenzen Einfluß auf die Grundzustandsdynamik nehmen könnte (entsprechende resonante Experimente: siehe [25, 47, 105–108]). In Analogie zur Optimierung elektronischer 2-Photonenübergänge [109, 110] sollte sich jedoch durch gezielte Pulsformung eine *Kontrolle der Q-Zweig-Anregung* in Abhängigkeit vom Rotationsniveau erreichen lassen. Damit würde man die Rotationsbesetzung nicht mehr unverändert vom Grundzustand in den ersten angeregten Vibrationszustand übertragen, sondern könnte diese thermische Verteilung im Anregungsschritt gezielt verändern. Eine weitere interessante Entwicklung wäre die Realisierung einer leiterförmigen, nichtresonanten und selektiven Ramananregung eines höheren Vibrationsniveaus [111–113].

Die in dieser Arbeit entwickelte Einzelschußmethode auf der Basis gechirpter Abfragepulse könnte in Experimenten zur kohärenten Kontrolle als neue *Nachweisteknik* eingesetzt werden. Mithilfe dieser Methode können nach der einmaligen Einstrahlung eines gezielt modulierten Laserfeldes nicht nur ein bestimmter Produktkanal sondern auch die dynamische Antwort des Mediums überwacht werden. So könnte dieses neue Nachweisschema zur Realisierung außerordentlich schneller, molekularer Rückkopplungsschleifen [114] beitragen, deren Optimierungsziel nicht mehr in der Besetzung eines einzelnen Endzustandes liegt, sondern als wohldefinierte kohärente Überlagerung mehrerer Eigenzustände (z.B. als fokussiertes Wellenpaket [47]) formuliert ist.

Anhang

In jedem optischen Nachweisprozess wird das Meß-Signal durch die induzierte makroskopische Polarisation \mathbf{P} des Mediums bestimmt. Diese Polarisation hängt im Allgemeinen nichtlinear vom eingestrahlten optischen Feld \mathbf{E} ab:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots, \quad (\text{A.1})$$

wobei $\chi^{(n)}$ ($\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n$) der Suszeptibilitäts-Tensor n ter Ordnung ist. Während in Gleichung A.1 die frequenzabhängige Antwort des Mediums berechnet wird, eignet sich die alternative Darstellung über die Responsefunktion $\mathbf{R}(t)$ besser zur Beschreibung zeitaufgelöster Experimente. Die explizite Form der zeitabhängigen Antwort $\mathbf{R}(t)$ des zu untersuchenden Mediums erschließt sich in molekularen Systemen entweder über die Wellenpaket-Darstellung oder aber den Dichtematrix-Formalismus, wobei letzterer Zugang insbesondere auch Relaxations-Phänomene mit umfaßt.

A.1 Dichtematrixformalismus

Mit Hilfe des Dichtematrixformalismus [26, 29] kann ein Ensemble beschrieben werden, welches aus einer nur noch statistisch zugänglichen Anzahl von gleichartigen quantenmechanischen Teilsystemen besteht. Der Dichteoperator ρ ist hierbei definiert als gewichtete Summe über die auf die Molekülzustände¹ zeigenden Projektionsoperatoren:

$$\rho = \sum_{\Psi} p_{\Psi} |\Psi\rangle \langle \Psi|, \quad (\text{A.2})$$

wobei p_{Ψ} die Wahrscheinlichkeit ist, den Zustand $|\Psi\rangle$ im Ensemble vorzufinden. Äquivalent zur Schrödingergleichung $i\hbar \partial |\psi\rangle / \partial t = H |\psi\rangle$ für die Wellenfunktion ψ stellt nun die Liouville-Gleichung

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (\text{A.3})$$

die grundlegende "Bewegungsgleichung" für den Dichteoperator ρ dar. Nach der Lösung dieser Grundgleichung kann der Erwartungswert jeder Observablen O des Ensembles durch Bildung der Spur $\langle O \rangle = \text{Tr}(\rho O)$ berechnet werden.

¹nicht Eigenzustände!

Ist H_0 der Hamilton-Operator des Systemes ohne äußere Kräfte, so sind die p_Ψ in Gl. A.2 durch eine Boltzmann-Verteilung gegeben, und der Dichteoperator nimmt die Form

$$\rho_0 := \rho(-\infty) = \eta \exp(-H_0/kT) \quad (\text{A.4})$$

an. Die Diagonalelemente $\rho_{nn} = \langle n|\rho|n\rangle$ sind identisch mit der *Besetzung* des Ensembles im Eigenzustand $|n\rangle$. Die nichtdiagonal-Elemente $\rho_{nn'} = \langle n|\rho|n'\rangle$ dagegen repräsentieren die *Kohärenz* innerhalb des Ensembles, z.B. nach Anregung mit einem Laserpuls. Sind die Phasen der Molekül-Zustände untereinander nicht korreliert (z.B. im thermischen Gleichgewicht des ungestörten Systems), so verschwinden die nichtdiagonal-Elemente von ρ .

A.2 Störungstheorie im Liouville-Raum und nicht-lineare Polarisierung

Berücksichtigt man äussere Kräfte (Molekül-Laserfeld- und Molekül-Molekül-Wechselwirkungen), so setzt sich der Gesamt-Hamiltonoperator in Gl. A.3 als $H = H_0 + H_I + H_R$ zusammen, wobei H_0 das ungestörte Einzelmolekül und H_I die Störung durch das Laserfeld beschreibt. Alle Molekül-Molekül-Wechselwirkungen werden in dem Relaxationsterm H_R zusammengefaßt, der jedoch zunächst noch vernachlässigt werden soll. Ist die Bewegungsgleichung für das ungestörte Einzelmolekül gelöst, so wird die zeitliche Entwicklung des Systems unter Einwirkung eines Laserfeldes durch die zeitabhängige Störungstheorie beschrieben.

Die Verwendung der Liouville-Gleichung anstelle der Schrödinger-Gleichung impliziert hierbei den Wechsel vom Hilbert- zum Liouville-Raum und ermöglicht eine kompaktere Schreibweise. Hierbei ordnet man jedem Hilbertraum-Operator A einen Liouvillerraum-Operator A^L zu, dessen Wirkung auf einen weiteren Hilbertraum-Operator B als $A^L B = [A, B]$ definiert ist. Analog zum gewöhnlichen Hilbert-Raum Zeitentwicklungs-Operator definiert man im Liouville-Raum die Green-Funktion:

$$G(\tau) = \theta(\tau) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0^L \tau\right), \quad (\text{A.5})$$

wobei $\theta(\tau)$ die Heavyside-Stufenfunktion ist. $G(\tau)$ kann als freie, ungestörte Propagation des Molekül-Ensembles interpretiert werden.

Unter Berücksichtigung der Störung H_I kann der nun zeitabhängige Dichteoperator nach den Ordnungen der Störung entwickelt werden:

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \dots \quad (\text{A.6})$$

Hierbei ist die n te Ordnung von ρ gegeben durch eine alternierende, zeitgeordnete Faltung [26] des Dichteoperators ρ_0 (thermisches Gleichgewicht) mit den

Wechselwirkungen H_I^L und der freien Propagation G :

$$\begin{aligned} \rho_n(t) = & (i\hbar)^{-n} U_0(t) \int_0^\infty \tau_n \int_0^\infty d\tau_{n-1} \cdots \int_0^\infty d\tau_1 G(\tau_n) H_I^L(t - \tau_n) \\ & \times G(\tau_{n-1}) H_I^L(t - \tau_n - \tau_{n-1}) \cdots G(\tau_1) H_I^L(t - \tau_n - \cdots - \tau_1) \rho_0. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Mit der iterativen Lösung der Liouville-Gleichung durch Gl. A.6 und A.7 ist die Entwicklung des Molekül-Ensembles zu jeder Zeit t bekannt, so daß der Erwartungswert jeder physikalischen Größe explizit berechnet werden kann. Im Falle der nichtlinearen Optik ist die makroskopische Polarisation $\mathbf{P}(t)$ die charakteristische physikalische Meßgröße an dem zu beschreibenden Medium: Jedes optische Signal wird durch die nichtlineare Polarisation $\mathbf{P}(t)$ bestimmt, welche wiederum durch Spur-Bildung

$$\mathbf{P}(t) = \text{Tr}[\mathbf{p}\rho(t)] = \langle \mathbf{p}\rho(t) \rangle \quad (\text{A.8})$$

als Erwartungswert des Dipol-Operators \mathbf{p} berechnet werden kann.

A.3 Nichtlineare Suszeptibilität und Responsefunktion

Ohne den bisherigen Formalismus zu verwenden, kann die durch ein Laserfeld erzeugte nichtlineare Polarisation zunächst ganz allgemein auch in den Potenzen des optischen Feldes (bzw. Störungsordnungen) entwickelt werden:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \cdots \quad (\text{A.9})$$

Aus dem Prinzip der Zeit-Invarianz und unter der Annahme einer lokalen Antwort des Systems auf das einwirkende elektrische Feld $\mathbf{E}(t)$ folgt für die einzelnen nichtlinearen Ordnungen der Polarisation die allgemeine Form [29]:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(t) = & \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_n \chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \cdots, \omega_n) |\mathbf{E}(\omega_1) \cdots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_\sigma t), \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

wobei $\omega_\sigma = \pm\omega_1 \pm \cdots \pm\omega_n$ ist. $\chi^{(n)}$ bezeichnet den nichtlinearen Suszeptibilitätstensor n ter Ordnung (Frequenzdomäne).

Zwischen Frequenzdomäne und Zeitdomäne vermittelt die Fourier-Transformation. Das heißt, daß die Polarisation mit Hilfe von

$$\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \cdots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \cdots, \tau_n) \exp\left[i \sum_{j=1}^n \omega_j \tau_j\right] \quad (\text{A.11})$$

auch alternativ über die nichtlineare Antwortfunktion $\mathbf{R}^{(n)}(t)$ (in der Literatur oftmals ebenfalls als "Suszeptibilität" bezeichnet) dargestellt werden kann²:

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) |\mathbf{E}(t - \tau_1) \cdots \mathbf{E}(t - \tau_n). \quad (\text{A.12})$$

Die Faltung des Feldes \mathbf{E} mit dem Tensor n ter Ordnung $\mathbf{R}^{(n)}$ in Gl. A.12 beschreibt die Antwort eines Mediums auf ein beliebiges elektromagnetisches Feld, wobei die gesamte mikroskopische Information des Mediums in der Responsefunktion \mathbf{R} enthalten ist. Andererseits kann bei bekanntem zeitlichen Verlauf des Laser-Feldes aus der beobachteten nichtlinearen Polarisation auch die vollständige mikroskopische Information über das Medium rekonstruiert werden.

Im Spezialfall der Vierwellenmischung ist das optische Signal durch die nichtlineare Polarisation *dritter* Ordnung bestimmt:

$$P_i^{(3)}(t) = \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R_{ijkl}^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) E_j(t - \tau_3) E_k(t - \tau_3 - \tau_2) E_l(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1), \quad (\text{A.13})$$

wobei $R_{ijkl}^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3)$ die nichtlineare Antwortfunktion 3. Ordnung ist. Die Indizes i, j, k, l laufen über die drei kartesischen Koordinaten x, y und z . Über doppelt auftretende Indizes wird summiert.

Alle Vierwellenmisch-Prozesse können über die in Gl. A.13 definierte Responsefunktion 3. Ordnung beschrieben werden. Die Responsefunktion selbst kann mit Hilfe des vorangegangenen Abschnittes A.2 explizit berechnet werden. Ein Vergleich der aus dem Dichteoperator-Formalismus berechneten nichtlinearen Polarisation (Gl. A.6-A.8) mit der kanonischen Form Gl. A.12 ergibt letztendlich [26]

$$R_{ijkl}^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = (i/\hbar)^3 \langle p_i G(\tau_3) p_j^L G(\tau_2) p_k^L G(\tau_1) p_l^L \rho(-\infty) \rangle \quad (\text{A.14})$$

für die nichtlineare Responsefunktion dritter Ordnung.

A.4 Die Responsefunktion in der Born-Oppenheimer-Näherung

Bei der bisherigen Darstellung wurden keine näheren Annahmen zur Gestalt des Hamilton-Operators gemacht. In transparenten Medien kann jedoch die Born-Oppenheimer-Näherung uneingeschränkt angewendet werden, wodurch sich die nichtlineare Antwortfunktion $\mathbf{R}^{(3)}(t)$ auf Hyperpolarisierbarkeiten $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ unterschiedlicher Ordnungen zurückführen läßt (s.u.). Die Auswahl des Raman-Termes – bestimmt durch die Hyperpolarisierbarkeit α – unter den verschiedenen

²Die Konstante ϵ_0 wird im folgenden gleich 1 gesetzt

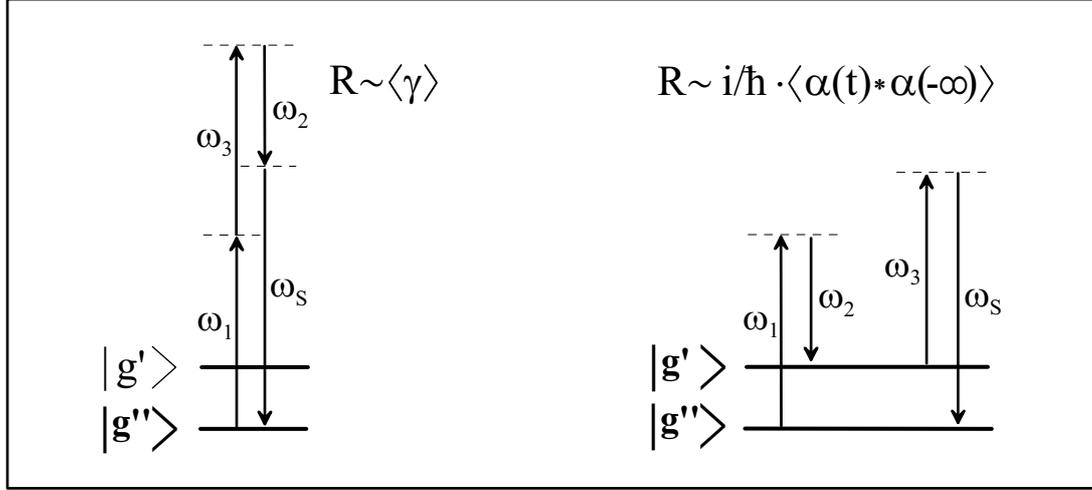


Abbildung A.1: Nichtresonantes CARS an zwei Unterniveaus des elektronischen Grundzustandes; zu Beginn sei das System im Zustand $|g''\rangle$. Dargestellt sind hier diejenigen Terme der nichtlinearen Responsefunktion $R^{(3)}(t)$, welche zum detektierten CARS-Signal ω_S beitragen: elektronische Polarisierbarkeit (α) und Hyperpolarisierbarkeit höherer Ordnung (γ). γ ist zeitunabhängig und führt deshalb nur bei gleichzeitig eingestrahlten Laser-Pulsen zu einem Signalbeitrag. Erläuterungen siehe Text.

zu $\mathbf{R}^{(3)}(t)$ beitragenden Prozessen erfolgt dabei im Experiment durch die Wahl der Phasenanpassungs-Konfiguration (Abschnitt A.7) und der Zeitordnung der eingestrahlten Laserpulse. Weiter läßt sich der Raman-Polarisierbarkeits-Tensor aus einem isotropen Tensor α_{iso} und einem anisotropen α_{aniso} zusammensetzen, welche unterschiedliche Polarisations-Eigenschaften aufweisen und somit im Experiment getrennt beobachtet werden können.

Gleichung A.14 kann vereinfacht werden unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung, bei der man davon ausgeht, daß die Elektronen allen Änderungen des molekularen Kerngerüsts adiabatisch folgen. Diese Bedingung ist insbesondere für transparente Medien erfüllt, d.h. für den Fall, daß alle optischen Frequenzen weit von elektronischen Resonanzen entfernt sind. Diese Bedingung ist z.B. für die in dieser Arbeit durchgeführten nichtresonanten Raman-Experimente erfüllt. In dieser Näherung wird der Hamilton-Operator dargestellt als

$$H_0^{BO} = T_{nuc} + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} + W_0^{el}(\mathbf{q}), \quad \mathbf{q} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{A.15})$$

wobei der erste Term T_{nuc} die Summe der kinetischen Energien der Kerne, der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen, und $W_0^{el}(\mathbf{q})$ die Grundzustands-Energie der Elektronen ohne eingestrahltes optisches Feld ist. Wird ein optisches Feld eingestrahlt, so kann die Grundzustands-Energie der Elektronen für jede Konfiguration des Kern-Gerüsts über die zeitabhängige Störungstheorie

rie beschrieben werden. Hierbei wird der Wechselwirkungs-Hamilton-Operator in Potenzen des Feldes E entwickelt:

$$H_I^{BO} = -\sum Z_\alpha e_\alpha \mathbf{r}_\alpha \cdot E_i - \left[\mu_i E_i + \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i E_j + \frac{1}{3} \beta_{ijk} E_i E_j E_k + \dots \right], \quad (\text{A.16})$$

dabei ist der Koeffizient μ_i das elektronische Dipolmoment, α_{ij} die elektronische Polarisierbarkeit, und $\beta_{ijk}, \gamma_{ijkl} \dots$ sind die Hyperpolarisierbarkeiten höherer Ordnung. Mit $\mathbf{m} := \boldsymbol{\mu} + \sum Z_\alpha e_\alpha \mathbf{r}_\alpha$ läßt sich der Dipol-Operator dann als

$$p_i^{BO}(t) = -dH_i^{BO}/dE_i = m_i + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{A.17})$$

darstellen. Setzt man diesen Ausdruck in Gl. A.14 ein, dann erhält man letztendlich für die Response-Funktion dritter Ordnung:

$$R_{ijkl}^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3) = \langle \gamma_{ijkl} \rangle + \frac{i}{\hbar} \left\langle \alpha_{ij} G(\tau_2) \frac{1}{2} \alpha_{kl}^L \rho(-\infty) \right\rangle + \dots, \quad (\text{A.18})$$

wobei hier nur die für den CARS-Prozess relevanten Terme ausgeschrieben sind. Welche Terme in Gl. A.18 tatsächlich beobachtet werden, hängt von der experimentellen Konfiguration (Phasen-Anpassung, Detektionsrichtung, Zeit-Ordnung der eingestrahnten Laser-Pulse, Polarisation) ab. Der erste Term in Gl. A.18 ist für den instantanen, nichtresonanten Dreiphotonen-Untergrund verantwortlich; dieser tritt in nichtresonanten CARS-Experimenten nur bei gleichzeitiger Einstrahlung der unterschiedlichen optischen Frequenzen auf. In zeitaufgelösten Experimenten haben also entsprechende Untergrunds-Beiträge von zusätzlichen Komponenten in Gasmischungen außer am Zeitnullpunkt keinen weiteren Einfluß auf die gemessenen Transienten. Der zweite in Gl. A.18 ausgeschriebene Term beschreibt den kohärenten Raman-Prozess selbst (siehe Abb. A.1).

A.5 Isotrope und anisotrope Signalbeiträge

Der reale, symmetrische Polarisierbarkeits-Tensor $\boldsymbol{\alpha}$ läßt sich als Polarisations-Ellipsoid darstellen. Unabhängig davon, ob ein orts- oder molekülfestes Koordinatensystem gewählt wird, lassen sich dem Polarisierbarkeits-Tensor Hauptinvarianten ("Hauptachsen") zuordnen, welche gewöhnlich mit a und γ bezeichnet werden³. Dann läßt sich $\boldsymbol{\alpha}$ mit Hilfe zweier ebenfalls symmetrischer Tensoren darstellen [115] als

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_{iso} + \boldsymbol{\alpha}_{aniso}. \quad (\text{A.19})$$

³Die Hauptinvariante γ darf hier nicht mit dem Hyperpolarisierbarkeits-Tensor γ aus Gl. A.18 verwechselt werden.

Hierbei ist dann der isotrope Anteil durch $\alpha_{iso} = a \cdot \mathbf{E}$ gegeben und es gilt weiterhin: $a^2 = 1/3 \text{Tr}[\alpha_{iso} : \alpha_{iso}]$ und $\gamma^2 = 3/2 \text{Tr}[\alpha_{aniso} : \alpha_{aniso}]$.

Nach einer Separation von Rotation und Vibration (Quantenzahlen J und v) findet man nun im ro-vibronischen Spektrum eines zweiatomigen Moleküls die Auswahlregeln

$$\Delta v = 0, 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = \pm 2. \quad (\text{A.20})$$

Für jeden dieser Übergänge lassen sich die räumlich gemittelten Quadrate der Polarisierbarkeits-Tensorskomponenten mit Hilfe der oben eingeführten Hauptinvarianten $(a)_0$ und $(\gamma)_0$ in der Gleichgewichts-Konfiguration, deren Orts-Ableitungen a' und γ' und den Plackzek-Teller-Koeffizienten $b_{JJ'}$ darstellen (vgl. p.102f und Tabelle I in [115]). Hierbei trägt die mittlere Polarisierbarkeit $(a)_0$ bzw. a' nur im Falle $\Delta J = 0$ bei, wobei die Anisotropie $(\gamma)_0$ bzw. γ' in den Übergangskomponenten für $\Delta J = 0$ und ± 2 auftritt.

Dies hat zur Folge, daß die Q-Zweig-Übergänge ($\Delta v = 1, \Delta J = 0$) von a' und γ' abhängen, also isotrope und anisotrope Beiträge aufweisen. Die 0- und S-Zweige ($\Delta v = 1, \Delta J = \pm 2$) hängen dagegen ausschließlich von γ' ab, sind also vollständig anisotrop und können durch geeignete Polarisations-Wahl im Experiment eliminiert werden. Diese Charakteristik wird in Kapitel 6 dieser Arbeit ausgenutzt, um in den Femtosekunden CARS-Experimenten am Acetylen-Molekül die O-, Q- und S-Zweig-Kohärenzen einzelner Schwingungs-Normalmoden selektiv anzuregen und zeitaufgelöst zu beobachten.

A.6 Mehrphotonen-Übergangsmomente unter der RWA-Näherung

Bei der bisherigen Diskussion wurden noch keine Einschränkungen hinsichtlich der Anzahl der am Raman-Prozess beteiligten Zustände getroffen. Auch wurden in der Beschreibung nicht explizit ausgeschlossen, daß die Zweiphotonen-Übergänge sequenziell über resonante Zwischen-Niveaus erfolgen. Um die mit Gl. A.18 festgelegte Raman-Responsefunktion ausschließlich über die beteiligten ro-vibronischen Zustände darzustellen, führt man üblicherweise zwei neue Projektions-Operatoren [29, 116] ein:

$$\begin{aligned} R &= P(|g'\rangle) + P(|g''\rangle) \\ S &= \sum_{\alpha} P(|\alpha\rangle), \quad \alpha \neq g', g'' \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

von denen der erste auf die Zustände $|g'\rangle$ und $|g''\rangle$ zeigt (vgl. Abb. A.1), wogegen der zweite auf alle übrigen, in Abb. A.1 nicht eingezeichneten Molekül-Zustände zeigt.

Der Gesamt-Störungs Hamilton-Operator $H'_I(t)$ im Wechselwirkungsbild⁴ läßt

⁴ $H_I(t) = \exp(iH_0t/\hbar)H'_I(t)\exp(-iH_0t/\hbar)$

sich dann durch einen *effektiven zwei-Niveau Hamilton-Operator* $\tilde{H}'_I(t)$ ersetzen, welcher nach [117, 118] mit der Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} [R |\psi'(t)\rangle] &= \tilde{H}'_I(t) [R |\psi'(t)\rangle] \\ \text{mit } |\psi'(t)\rangle &:= \exp(iH_0 t/\hbar) |\psi(t)\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

die Zeit-Entwicklung der Zwei-Niveau-Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle$ beschreibt. Eine Reihenentwicklung für den effektiven Hamilton-Operator $\tilde{H}'_I(t)$ ist in [29] explizit dargestellt und soll hier nicht wiederholt werden. Der Vorteil dieser Darstellungsweise ist, daß es zur Berechnung der Matrix-Elemente zu einem bestimmten nichtlinearen optischen Prozess ausreicht, $\tilde{H}'_I(t)$ lediglich in der niedrigsten nichtverschwindenden Ordnung in den elektrischen Feldern zu berechnen [117, 118].

Mit den in Gl. A.21 definierten Projektions-Operatoren und der ersten Ordnung der in [117, 118] beschriebenen Entwicklung kann nun $\tilde{H}'_I(t)$ leicht für das im Raman-Experiment gegebene Anregungsfeld

$$E(t) = |E_P(t) \exp(-i\omega_P t) + E_S(t) \exp(-i\omega_S t)| \quad (\text{A.23})$$

explizit berechnet werden. Liegt eine leichte Verstimmung $\Delta = \Omega_{ab} - (\omega_P - \omega_S)$ gegenüber der Raman-Übergangsfrequenz Ω_{ab} vor und nimmt man bei der Rechnung nur die Terme in $\exp[i(\Omega_{ab} - \Delta)t]$ mit (*rotating wave approximation*, RWA), so erhält man letztendlich für das Wechselwirkung-Matrixelement:

$$\left[\tilde{H}'_I(t) \right]_{ab} \sim \alpha^R \cdot E_P \cdot E_S \cdot \exp[i(\Omega - \Delta)t] \quad (\text{A.24})$$

mit der Zweiphotonen-Übergangs-Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung

$$\alpha^R(\omega_P, \omega_S) \sim \sum_c \left[\frac{\mu_{ac}\mu_{cb}}{\Omega_{ca} - \omega_P} - \frac{\mu_{ac}\mu_{cb}}{\Omega_{ca} - \omega_S} \right], \quad (\text{A.25})$$

d.h. alle Dipol-Übergangsmomente, also auch elektronische Resonanzen treten hier in der Rechnung auf, ohne dass der Prozess selbst resonant über diese verläuft. In diesem Fall können die Dipol-Übergangsmomente zu effektiven Momenten $\alpha_{a,b}^R$ für die Raman-Übergänge $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ zusammengefaßt werden.

A.7 Pulspropagation, Phasenanpassung und Signalstärke

Die makroskopischen Variablen \mathbf{E} und \mathbf{B} für das elektromagnetische Feld werden von den Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} & \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

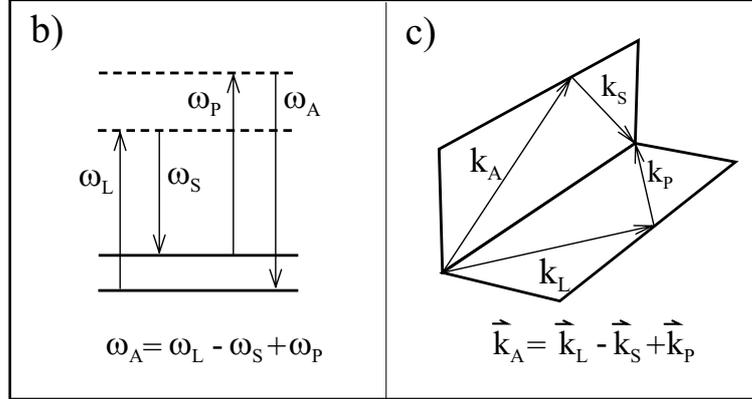


Abbildung A.2: Phasen Anpassung in der *folded BoxCARS*-Anordnung.

bestimmt, mit der Stromdichte \mathbf{J} und der Ladungsdichte ρ als Quellenterme. Im Rahmen der nichtlinearen Optik kann bei der Berechnung der induzierten Polarisation die Stromdichte \mathbf{J} mit $\partial \mathbf{P} / \partial t$ gleichgesetzt werden (*Dipol-Näherung*).

Mögliche Lösungen der Maxwellgleichungen sind ebene Wellen. Unter der Annahme, dass die Einhüllende $\hat{E}(z, t)$ der Wellen sich genügend langsam entlang der Ausbreitungsrichtung ändert (*slowly-varying envelope approximation*), reduziert sich die entsprechende Wellengleichung von einer Differentialgleichung zweiter Ordnung zu einer Gleichung erster Ordnung (vgl. 10.9 in [28]):

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial}{\partial t} \right) \hat{E}(z, t) = -\frac{2\pi\omega^2}{ikc^2} P(z, t) e^{i(kz - \omega t)}. \quad (\text{A.27})$$

Die nichtlineare Polarisation $P(z, t)$ kann direkt über Gl. A.8 aus der Lösung ρ der Liouville-Gleichung berechnet, und als Quellenterm in Gl. A.27 eingesetzt werden⁵. Letztere Gleichung kann für alle Frequenzen aufgestellt werden, die an der nichtlinearen Materie-Feld-Wechselwirkung beteiligt sind. Kurze Pulse beispielsweise sind als Superposition von monochromatischen Wellen unterschiedlicher Frequenz darzustellen. Die resultierenden gekoppelten Gleichungen für die elektromagnetischen Felder beschreiben die Ausbreitung der Laserpulse im Medium einschließlich der Erzeugung neuer Frequenzen, die als optisches Signal dienen können. Die Integration dieser gekoppelten Gleichungen liefert direkt die Intensität des zu detektierenden Signalfeldes. Im Falle der Vierwellenmischung folgt unter Vernachlässigung von Absorption [29]:

$$I_{4WM} \sim \left| \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \right|^2 I_1 I_2 I_3 L^2 \left[\frac{\sin(\Delta k L / 2)}{\Delta k L / 2} \right]^2, \quad (\text{A.28})$$

wobei I_1, I_2, I_3 die Laser-Intensitäten sind, $\Delta k = |\mathbf{k}_{\omega_1 - \omega_2 + \omega_3} - \mathbf{k}_{\omega_1} + \mathbf{k}_{\omega_2} - \mathbf{k}_{\omega_3}|$ die Phasenfehlanpassung und L die Länge der Wechselwirkungszone ist.

⁵Für den Spezialfall eines Zweiniveau-Systems erhält man aus Gl. A.27 zusammen mit der Bewegungsgleichung A.3 bzw. Gl. A.29 (s. u.) die *Maxwell-Bloch*-Gleichungen [119].

Über die Phasenanpassungs-Bedingungen und die Wahl der Beobachtungsrichtung ist es möglich, einzelne Terme der nichtlinearen Antwort des Mediums selektiv zu messen. Im Rahmen der Experimente dieser Arbeit wurde durchwegs die *folded BoxCARS*-Anordnung verwendet (siehe Abb. A.2), bei welcher die Detektionsrichtung \mathbf{k}_S von den Wellenvektoren $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ der eingestrahlteten Laser-Pulse abweicht, wodurch eine untergrundfreie Detektion möglich wird. Diese Anordnung impliziert die Einschränkung auf die ersten beiden Terme in Gl. A.18 bzw. auf die in Abb. A.1 dargestellten Puls-Sequenzen.

A.8 Relaxation

Bei der bisherigen Darstellung wurden die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander vernachlässigt. Mit einem zusätzlichen Term H_{random} kann man die Störung des Hamilton-Operators durch ein thermisches Reservoir berücksichtigen [28, 116]. Dieser Störungsterm beschreibt hierbei die Relaxation des durch H_I gestörten Dichteoperators ρ zurück zum thermischen Gleichgewicht ρ_0 . Die Liouville-Gleichung lautet dann

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H_0 + H_I, \rho] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax} \quad \text{mit :} \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax} = -\frac{i}{\hbar}[H_{random}, \rho]. \quad (\text{A.29})$$

Die Diagonalelemente des Relaxationstermes können über die thermisch induzierten Übergangsraten $W_{n \rightarrow n'}$ von $|n\rangle$ nach $|n'\rangle$ beschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\rho_{nn})_{relax} - \rho_{nn}^{(0)}] = \sum_{n'} [W_{n' \rightarrow n}(\rho_{n'n'} - \rho_{n'n'}^{(0)}) - W_{n \rightarrow n'}(\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)})]. \quad (\text{A.30})$$

Für die Phasenkohärenz (nichtdiagonal-Elemente) kann in einer ersten Näherung ein exponentieller Zerfall mit der Zeit $\Gamma_{nn'}^{-1} = \Gamma_{n'n}^{-1} = (T_2)_{nn'}$ angenommen werden. Approximiert man auch Gl.A.30 mit einem Exponentialansatz, so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{nn'} - \rho_{nn'}^{(0)})_{relax} = -\Gamma_{nn'} (\rho_{nn'} - \rho_{nn'}^{(0)}), \quad (\text{A.31})$$

wobei der Zerfall der Diagonalelemente mit $(T_1)_{nn} = \Gamma_{nn}^{-1}$, der *longitudinalen*- oder Energie-Relaxationszeit beschrieben wird, und die nichtdiagonal-Elemente mit $(T_2)_{nn'} = \Gamma_{nn'}^{-1}$, der sogenannten *transversalen*⁶- oder Phasen-Relaxationszeit zerfallen. T_2 wird häufig auch als Dephasierungs-Zeit des Dipol-Oszillators bezeichnet.

Berücksichtigt man die so mit den phänomenologischen Zeiten T_1, T_2 beschriebene Relaxation in der Bewegungsgleichung für die Dichtematrix bei der

⁶Der historische Ursprung für die Bezeichnungen *longitudinale* und *transversale* Relaxationszeit liegt in der ersten Anwendung der Dichteoperator-Bewegungsgleichungen (in RWA-Näherung) im Bereich der Kernspin-Resonanz-Spektroskopie.

Berechnung der nichtresonanten Suszeptibilität, so müssen auf der rechten Seite von Gl.A.25 im Nenner die Phasenfaktoren $i\Gamma_{ca}$ hinzugefügt werden werden: $(\Omega_{ca} - \omega_P) \longrightarrow (\Omega_{ca} - \omega_P - +i\Gamma_{ca})$.

A.9 Nichtresonantes fs-CARS – Modellierung

Das elektrische Feld in Femtosekunden CARS-Experimenten ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_1(t + \tau) \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r} - i\omega_1 t) - \mathbf{c.c.} \\ &+ \mathbf{E}_2(t + \tau) \exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{r} - i\omega_2 t) - \mathbf{c.c.} \\ &+ \mathbf{E}_3(t) \exp(i\mathbf{k}_3\mathbf{r} - i\omega_3 t) - \mathbf{c.c.}, \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

wobei die Einhüllenden E_1 und E_2 die zwei gleichzeitig eingestrahlenen pump-Pulse beschreiben. E_3 legt den zeitlichen Verlauf des um die Zeit τ verzögerten Abfragepulses fest. Die \mathbf{k} -Vektoren sind dabei so zu wählen, daß die Phasenanpassungsbedingung $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3$ erfüllt ist, wobei \mathbf{k}_S der Wellen-Vektor des Signals ist. In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten werden die optischen Felder E_1 and E_3 von der selben Laser-Quelle erzeugt ($\omega_1 = \omega_3$).

Unter Anwendung des in Gl. A.32 definierten optischen Feldes erhält man [26] direkt die Raman-Polarisation

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\mathbf{k}_S, t) &= \quad (\text{A.33}) \\ &E_3(t) \exp(i\omega_3 t) \int_0^\infty dt_2 E_1(t + \tau - t_2) E_2^*(t + \tau - t_2) \exp[i(\omega_1 - \omega_2)t_2] \\ &\times \langle (-i/\hbar)[\alpha(t_2), \alpha(0)] \rangle. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man auch gechirpte oder beliebig geformte Laserpulse, so stellt $E_{1,2,3}(t)$ nicht nur eine einfache Einhüllende bzw. Modulierung der Amplitude dar, sondern beinhaltet zusätzlich noch Phasenmodulationen. Der einfacheren Schreibweise wegen meinen wir im Folgenden mit der Funktion $E(t)$ das gesamte optische, beliebig geformte Feld $E(t) \exp(i\omega t)$ des jeweiligen Laserpulses. Eine Verschiebung der Zeitachse spielt im Experiment keine Rolle, deshalb kann in Gl. A.33 ohne weiteres t durch $t - \tau$ ersetzt werden, um die Integration übersichtlicher zu gestalten. Im Integranden selbst kann dann auch zusätzlich t_2 und $t - t_2$ vertauscht werden, da die Integration über den ganzen Zeitbereich erfolgt (siehe z.B. Gl. 1.6 in Kapitel 1). Das CARS-Signal $I_S(\tau)$ berechnet sich zu

$$I_S(\tau) = \int \left| P^{(3)}(\mathbf{k}_S, t) \right|^2 dt. \quad (\text{A.34})$$

Beschreibt man den Raman-Response mit $R^{(3)}(t) = \theta(t) \cdot \sum_\omega \sin(\omega t)$ (vgl. Mukamel [26]), so erhält man nach Integration der Gleichung A.33 und Einführung

der Faltung $I(\omega)$ der Spektren beider Anregungs-Felder E_1 und E_2 schließlich

$$I_S(\tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_3(t - \tau) \sum_{\omega} A(\omega) I(\omega) \sin(\omega\tau) \right|^2, \quad (\text{A.35})$$

wobei sich die Summe über alle Raman-aktiven Übergänge erstreckt, die vom Spektrum $I(\omega)$ überdeckt werden. Die Koeffizienten $A(\omega)$ haben dann die Besetzungs-Differenz zwischen Grundzustand und den angeregten Zuständen im thermischen Gleichgewicht, sowie die Entartung und Spinstatistik der Zustände zu umfassen. Sind die Laserpulse kurz im Vergleich zu den inversen Schwebungsfrequenzen $(\omega - \omega')^{-1}$ zwischen den beteiligten Ramanübergängen, so kann in einer ersten Näherung die Faltung mit dem Abfragefeld E_3 vernachlässigt werden. Nach Ausmultiplizieren des Betrags-Quadrates erhält man dann Schwebungen mit den Differenzfrequenzen $(\omega - \omega')$:

$$I_S(\tau) = \sum_{\omega} A(\omega)^2 + \sum_{\omega \neq \omega'} A(\omega) A(\omega') \cos\{(\omega - \omega') \cdot \tau\}. \quad (\text{A.36})$$

Relaxation wurde hierbei außer Acht gelassen; die zugehörige Gleichung unter Einbeziehung einer vom jeweiligen molekularen Rotationsniveau J abhängigen Phasen-Relaxation wurde in Kapitel 3 dargestellt.

Der allgemeinere Fall eines zeitaufgelösten, nichtresonanten fs-CARS-Experimentes mit spektral aufgelöster Detektion läßt sich mittels Fouriertransformation $\mathcal{F}_{t \rightarrow \omega}$ der nichtlinearen Polarisation beschreiben. Die spektrale Intensität des Signales bei der Verzögerungszeit τ und der Detektionsfrequenz ω ist gegeben durch

$$I_S(\tau, \omega) = \left| \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [P^{(3)}(\mathbf{k}_S, t)] \right|^2. \quad (\text{A.37})$$

In Gleichung A.33 läuft aber die Integration über die Zeitvariable t_2 , sodaß die Fouriertransformation von t nach ω innerhalb der Integrationsgrenzen durchgeführt werden kann:

$$I_S(\tau, \omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [E_3(t) E_1(t + \tau - t_2) E_2(t + \tau - t_2)] R^{(3)}(t_2) dt_2 \right|^2. \quad (\text{A.38})$$

In dieser Darstellung kann die Fouriertransformation zumindest für einfache Pulsformen (z.B. linearer chirp) analytisch durchgeführt werden, sodaß sich das spektral- und zeitaufgelöste Signal aus einer einfachen Faltung berechnen läßt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [2] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 12701.
- [3] *Femtosecond Chemistry*, Vol. I-II, edited by J. Manz and L. Wöste (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995).
- [4] *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution*, Nobel Symposium 101, ed. by V. Sundström, Imperial College Press 1997.
- [5] J. L. Knee, L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **82**, (1985) 4715
- [6] T. Baumert, V. Engel, C. Meier, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **200**, (1992) 488
- [7] T. Baumert, S. Petersen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.-US* **97**, (1993) 12447
- [8] M.J. Rosker, T.S. Rose, A.H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **146**, (1988) 175
- [9] M.J. Rosker, M. Dantus, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **89**, (1988) 6113
- [10] J. H. Glowia, R. E. Walkup, D. R. Gnass, M. Kaschke, J. A. Misewich, P. P. Sorokin, in *Femtosecond Chemistry*; J. Manz, L. Wöste, Eds. (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995) S.131 und dort enthaltene Referenzen
- [11] R. S. Berry, V. Bonacic-Koutecky, J. Gaus, T. Leisner, J. Manz, B. Reischl-Lenz, L. Wöste, *Adv. Chem. Phys.* **101**, (1997) 101
- [12] D. v.d. Linde, A. Laubereau, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **26**, (1971) 954
- [13] A. Laubereau, G. Wochner, W. Kaiser, *Phys. Rev. A* **13**, (1976) 2212
- [14] H. R. Telle and A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **94**, (1983) 467.
- [15] W. Zinth, M. C. Nuss, W. Kaiser, *Phys. Rev. A* **30**, (1984) 1139

-
- [16] R. Leonhardt, W. Holzapfel, W. Zinth, W. Kaiser, Chem. Phys. Lett. **133**, (1987) 373
- [17] W. Zinth and W. Kaiser, *Ultrafast Coherent Spectroscopy* in W. Kaiser (Ed.), Topics in Applied Physics, Vol. 60 (1988), 235 (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- [18] A. Laubereau, *Optical Nonlinearities with Ultrashort Pulses* in W. Kaiser (Ed.), Topics in Applied Physics, Vol. 60 (1988), 35. (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- [19] M. Fickenscher and A. Laubereau, J. Raman Spectrosc. **21**, (1990) 857.
- [20] T. Höfer, P. Kruck, W. Kaiser, Chem. Phys. Lett. **224**, (1994) 411.
- [21] T. Joo, M. A. Dugan, and A. C. Albrecht, Chem. Phys. Lett. **177**, (1991) 4.
- [22] M. Schmitt, G. Knopp, A. Materny, W. Kiefer, Chem. Phys. Lett. **270**, (1997) 9
- [23] M. Schmitt, G. Knopp, A. Materny, W. Kiefer, Chem. Phys. Lett. **280**, (1997) 339
- [24] M. Schmitt, G. Knopp, A. Materny, and W. Kiefer, J. Phys. Chem. **A 102**, (1998), 4059.
- [25] I. Pastirk, V.V. Lozovoy, B.I. Grimberg, E.J. Brown, M. Dantus, J. Phys. Chem. **103**, (1999) 10226
- [26] S. Mukamel, *Nonlinear Optical Spectroscopy* (University Press, Oxford, 1995).
- [27] R. W. Terhune, Bull. Am. Phys. Soc. V, (1963) 359
- [28] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, (John Wiley & Sons, New York, 1984)
- [29] P.N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, 1990).
- [30] S. A. J. Druet, J. P. Taran, Prog. Quant. Electr. **7**, (1981) 1
- [31] R. Brakel, F.W. Schneider, *Polarization CARS Spectroscopy in Advances in Nonlinear Spectroscopy* Vol. **15**, ed. by R. J. H. Clark and R. E. Hester, John Wiley and Sons Chichester (1988).
- [32] S. A. Akmanov and K. I. Koroteev, Sov. Phys. Usp. **20**, 899 (1977).

-
- [33] S. A. Akmanov, A. F. Bunkin, S. G. Ivanov, and N. I. Koroteev, *Sov. Phys. JETP* **47**, 667 (1978).
- [34] G. Knopp, I. Pinkas, Y. Prior, *J. Raman Spectrosc.* **31**, (2000) 51
- [35] M. Motzkus, S. Petersen, and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 5260.
- [36] H. Graener, A. Laubereau, *Opt. Commun.* **54**,(1985) 141
- [37] S.A. Akhmanov, N.I. Koroteev, S.A.Magnitskii, V.B. Morozov, A.P. Tarasevich, V.G. Tunkin, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, (1985) 640
- [38] C. C. Hayden and D. W. Chandler *J. Chem. Phys.* **103**, (1995) 10465.
- [39] H.-M. Frey, P. Beaud, T. Gerber, B. Mischler, P. P. Radi, and A. P. Tzannis, *Appl. Phys. B*, **68**, (1999) 735.
- [40] H.-M. Frey, P. Beaud, T. Gerber, B. Mischler, P. P. Radi, and A. P. Tzannis, *J. Raman Spectrosc.*, **31**, (2000) 71.
- [41] M. Motzkus, T. Lang, K.-L. Kompa, *Proceedings of the Intern. Conf. on LASERS '98*, STS Press, (1998)
- [42] T. Lang, K.-L. Kompa, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **310**, (1999) 65-72
- [43] T. Lang, M. Motzkus, *J. Raman Spectrosc.* **31**, (2000) 65-70
- [44] T. Lang, M. Motzkus, *Determination of Temperature and Line Shift Coefficients with Femtosecond Time Resolved CARS*, *Proceedings of ICORS 2000 XVII*, (Wiley & Sons, New York 2000) 244-245
- [45] T. Lang, H.M. Frey, P. Beaud, M. Motzkus, *Proceedings of ICORS 2000 XVII*, (Wiley & Sons, New York 2000) 362-363
- [46] T. Lang, H.-M. Frey, P. Beaud, M. Motzkus, *High Resolution Femtosecond CARS: Determination of Rotational Constants, Molecular Anharmonicity, Collisional Lineshifts, and Temperature*, submitted to *J. Chem. Phys.*
- [47] T. Hornung, R. Meier, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **326**, (2000) 445
- [48] P. M. Felker, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 724
- [49] P. M. Felker, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 7844
- [50] P. M. Felker, A. H. Zewail, in: J. Manz, L. Wöste (Eds.), *Femtosecond Chemistry*, vol.I, VCH, Weinheim 1995

- [51] M. Morgen, W. Price, L. Hunziker, P. Ludowise, M. Blackwell, and Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **209**, (1993) 1
- [52] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I+II+III (R. E. Krieger Publishing Company, Malabar, 1989)
- [53] D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, (1991), 42
- [54] D.E. Spence, J.M. Evans, W.E. Sleat, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, (1991), 1762
- [55] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.* **56**, (1985) 219
- [56] U. Wethmar, *Aufbau eines Kerr-Lens Modensynchronisierten Titan-Saphir(Ti:Al₂O₃) Lasers zur Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen*, Diplomarbeit, Universität Freiburg (1994)
- [57] F. Sattler, *Aufbau eines hochrepetierenden (1kHz) Femtosekunden-Laserverstärkers: Der Ti:Saphir-regenerative Verstärker*, Diplomarbeit, Universität Freiburg (1994)
- [58] T. Hornung, MPQ-Report 247, MPI für Quantenoptik (1999)
- [59] R. Meier, *Einsatz modulierter Laserimpulse im Femtosekundenbereich zur selbständigen Kontrolle elementarer physikalischer Prozesse*, Diplomarbeit, MPI für Quantenoptik (2000)
- [60] M. Dantus, R.M. Bowman, A.H. Zewail, *Nature* **343**, (1990) 737
- [61] C. Rauscher, *CARS-Spektroskopie an einfachen Flüssigkeiten auf der Femtosekunden-Zeitskala mit magischer Polarisationsgeometrie*, Diplomarbeit, TU-München (1993)
- [62] T. Siebert, *Femtosekunden-zeitaufgelöste kohärente anti-Stokesche Raman-Streuung an einfachen molekularen Systemen*, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998)
- [63] A.H. Shapiro, *Compressible Fluid Flow*. Ronald Press, New York (1953)
- [64] M. Zucrow, J. Hoffmann, *Gas Dynamics* Vol. I+II, Wiley, New York (1976)
- [65] D.R. Miller, *Free Jet Sources*, in:G. Scoles (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. I, Oxford University Press, New York (1988)
- [66] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, (1932) 721
- [67] S.L. Bragg, J.W. Brault, and W.H. Smith, *Astrophys. J.*, **263**, (1982) 999

-
- [68] B. Attal-Trétout, P. Bouchardy, P. Magre, M. Péalat, and J. P. Taran, *Appl. Phys.* **B 51**, (1990) 17.
- [69] E. M. Castellucci, R. Righini, P. Foggi (Eds.), *Coherent Raman Spectroscopy*, World Scientific, 1993
- [70] V. Bergmann and W. Stricker, *Appl. Phys.* **B 61**, (1995) 49.
- [71] A. C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species* (Abacus, Cambridge, MA, 1988).
- [72] S. Green, *J. Chem. Phys.* **93**, 1496 (1990).
- [73] J. W. Forsman, J. Bonamy, D. Robert, J. Ph. Berger, R. Saint-Loup, and H. Berger, *Phys. Rev. A* **52**, 2652 (1995).
- [74] R.L. Farrow, L.A. Rahn, G.O. Sitz, G.J. Rosasco, *Phys. Rev. Lett.* **63**, (1989) 746
- [75] J.Ph. Berger, R. Saint-Loup, H. Berger, J. Bonamy, D. Robert, *Phys. Rev. A* **49**, (1994) 3396
- [76] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998
- [77] R.H. Dicke, *Phys. Rev.* **89**, (1953) 472
- [78] A. Ben-Reuven, *Adv. Chem. Phys.* **33**, (1975) 235
- [79] L.A. Rahn, R.L. Farrow, G.J. Rosasco, *Phys. Rev. A* **43**, (1991) 6075
- [80] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: the art of scientific computing*, Cambridge University, Cambridge 1988
- [81] L.A. Rahn, G.J. Rosasco, *Phys. Rev. A* **41**, (1990) 3698
- [82] L.A. Rahn, R.L. Farrow, M.L. Koszykowski, P.L. Mattern, *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 620
- [83] A.D. May, G. Varghese, J.C. Stryland, H.L. Welsh, *Can. J. Phys.* **42**, (1964) 1058
- [84] R.D. Levine, R.B. Bernstein, *Molekulare Stoßdynamik*, Teubner Verlag, Stuttgart (1991)
- [85] R. J. Hall, A. C. Eckbreth, *CARS: Application to Combustion Diagnostics*, in *Laser Applications* (Vol. V), eds. Erf und Ready (Academic Press, Orlando, 1984)

- [86] P. Beaud. Private Kommunikation (2000)
- [87] P. Beaud, T. Lang, H.-M. Frey, and M. Motzkus, *Femtosecond CARS Thermometry in Methane/Air Flames*, submitted to Chem. Phys. Lett.
- [88] Tabyaoui et al., J. Raman Spectrosc. **21**, (1990) 809
- [89] W.B. Roh, P.W. Schreiber, and J.P.E. Taran, Appl. Phys. Lett. **29**, (1976) 74
- [90] M. Alden, K. Fredriksson, and S. Wallin, Appl. Opt. **23**, (1984) 2053 und darin enthaltene Referenzen
- [91] M. Pealat and M. Lefebvre, Appl. Phys. **B 53**, (1991) 23
- [92] D.J. Kane, R. Trebino, Optics Letters **18**, (1993) 823
- [93] R. Trebino, K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, J.N. Sweetser, M.A. Krumbugel, B.A. Richman, D.J. Kane, Rev. Sci. Instrum. **68**, (1997) 3277
- [94] A.M. Levine, E. Ozizmir, R. Trebino, C.C. Hayden, A.M. Johnson, K.L. Tokuda, Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics **11**, (1994) 1609
- [95] V. Kabelka, A.V. Masalov, Optics Letters **20**, (1995) 1301
- [96] J.N. Sweetster, R. Trebino, Optics Letters **23**, (1998) 1289
- [97] T. Lang, M. Motzkus, *Single Shot Femtosecond CARS Thermometry*, submitted to Optics Letters
- [98] T. Carrington, L. Hubbard, H. F. Schaefer, W. H. Miller, J. Chem. Phys. **80**, (1984) 4347
- [99] R. Schork, H. Köppel, Theor. Chem. Acc. (1998)
- [100] S. M. Burnett, A. E. Stevens, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, Chem. Phys. Lett. **100**, (1983) 124
- [101] C. M. Tesch, K.-L. Kompa, R. de Vivie-Riedle, accepted for publication in Chem. Phys.
- [102] El Idrissi et al., J. Chem. Phys. **110**, (1999) 2073
- [103] H. Frunder, Dissertation, LMU München (1983)

-
- [104] H. W. Schrötter, H. Frunder, H. Berger, J. P. Boquillon, B. Lavorel, G. Millot, *High resolution CARS and Inverse Raman Spectroscopy in Advances in Non-Linear Spectroscopy*, R.J.J. Clark, R. E. Hester (eds.), John Wiley & Sons, Ltd, 1988
- [105] T.-S- Yang, R. Zhang, A.B. Myers, J. Chem. Phys. **100**, (1994) 8573
- [106] I. Pastirk, E.J. Brown, B.I. Grimberg, V.V. Lozovoy, M. Dantus, Faraday Discuss. **113**, (1999) 1
- [107] E.J. Brown, I. Pastirk, B.I. Grimberg, V.V. Lozovoy, M. Dantus, J. Chem. Phys. **111**, (1999) 3779
- [108] V.V. Lozovoy, O.M. Sarkisov, A.S. Vetchinkin, S.Y. Umanskii, Chem. Phys. **243**, (1999) 97
- [109] T. Hornung, R. Meier, D. Zeidler, K.-L. Kompa, D. Proch, and M. Motzkus, Appl. Phys. B **71**, (2000) 277
- [110] D. Meshulach, Y. Silberberg, Phys. Rev. A **60**, (1999) 1287
- [111] S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, J. Raman Spectrosc. **28**, 459 (1997)
- [112] F. Legare, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, J. Raman. Spectrosc. **31**, (2000) 15
- [113] F. Legare, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, Chem. Phys. Lett. **329**, (2000) 469
- [114] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K.-L. Kompa, Science **288**, (2000) 824
- [115] D. A. Long, Raman Spectroscopy, (McGraw-Hill, New York 1977)
- [116] M. D. Levenson, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press, New York (1982)
- [117] H. Friedmann, A.D. Wilson-Gordon, Opt. Commun. **24**, (1978) 5
- [118] H. Friedmann, A.D. Wilson-Gordon, Opt. Commun. **26**, (1978) 193
- [119] F. Bloch, Phys. Rev. **70**, (1946) 460

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Prof. K.-L. Kompa, der die Arbeit an diesem interessanten Thema großzügig und fortlaufend unterstützte und es mir ermöglichte, die erzielten Ergebnisse auf Konferenzen zu vertreten. Für die Förderung meiner Arbeit, die vielen grundlegenden Ideen zu den durchgeführten Experimenten und für die Betreuung danke ich Marcus Motzkus. Ohne die bisweilen aufopfernde und immer tatkräftige Hilfe von Dirk Zeidler wäre manche Klippe des Forschungsalltags nur schwer zu überwinden gewesen; ihm danke ich an dieser Stelle recht herzlich für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit und für viele wertvolle Anregungen während der letzten drei Jahre.

Ein herzlicher Dank gilt auch Detlev Proch, der stets ein offenes Ohr für alle bei der täglichen Laborarbeit aufkommenden Fragen hatte, und anregende, auf einem reichhaltigen wissenschaftlichen Erfahrungsschatz fußende Diskussionen ermöglichte. Für ein gutes Zusammenarbeiten und ein erfrischendes Arbeitsklima danke ich Richard Meier, Thomas Hornung und Susanne Frey.

Der Aufbau der neuen Molekularstrahl-Apparatur konnte nur durch die tatkräftige Vorarbeit und die reichhaltig einfließende Erfahrung von Hans-Martin Frey so zügig erfolgen. Ihm, sowie Paul Beaud vom Paul Scherrer Institut danke ich für die engagierte Zusammenarbeit und der ganzen combustion-Gruppe dort für die freundliche Aufnahme während meines mehrwöchigen Forschungsaufenthaltes.

Für geduldiges und sehr gründliches Korrekturlesen danke ich Marcus Motzkus, Detlev Proch, Thomas Witte, Dirk Zeidler und Wendel Wohlleben. Lars Windhorn half beim Aufbau der Molekularstrahl-Apparatur mit, Riccardo Correia begleitete die Experimente zur spektralaufgelösten fs-CARS-Detektion mit wertvoller Hilfestellung zur theoretischen Modellierung. Werner Fuß danke ich für unkomplizierte Chemikalienbeschaffung, für die Herstellung der Quarz-Messzellen sowie für etliche wissenschaftliche Anregungen. Unverzichtbar für alle Experimente dieser Arbeit war auch das große Engagement von Hans Bauer und Karl Bauer, die bei zahllosen, oftmals technisch schwierigen Konstruktionsarbeiten Hervorragendes leisteten. Ebenso danke ich der Werkstatt, dem Einkauf, der Verwaltung und allen Mitarbeitern des Institutes, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Firma Jobin Yvon danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Teilnahme an der ICORS 2000 in Peking, die es mir ermöglichte, die Ergebnisse dieser Arbeit einer internationalen Hörschaft vorzustellen.

Meinen Eltern schließlich gilt großer Dank für die Ermöglichung meines Studiums. Ganz besonders aber danke ich Catherine für ihren Beistand und die außerordentliche Geduld, die sie während der letzten Jahre beweisen mußte.