

# MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

CARS Untersuchung von Energietransferprozessen  
am Na-H<sub>2</sub>-System

Silvio Luiz Sousa Cunha



## Abstract

Nonadiabatic collisions between atoms and molecules have drawn a large amount of attention in theoretical and experimental studies. In particular, the transfer of electronic energy of an atom to the vibrational, rotational and translational energy of a diatomic molecule (also called electronic quenching) can be considered an important fundamental process of this type and is thus extensively investigated.

We study the  $\text{Na} + \text{H}_2$  as a model collision system for experimental and theoretical reasons since ab initio potential surfaces are currently available, enabling comparison of experimental results with theoretical calculations.

We apply a new experimental technique in the field of nonadiabatic processes to obtain a more detailed understanding of these energy transfer processes. We use Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) to measure directly the internal energy distribution of  $\text{H}_2$  molecules produced by quenching of Na in the first excited state ( $3^2P_{1/2}$ ). Although CARS has been used to detect  $\text{H}_2$  among other species, it has never been applied to gaseous mixtures with  $\text{H}_2$  and atomic or molecular sodium. Sodium with its low lying electronic states produces a strong nonresonant background that strongly reduces the sensitivity of CARS.

With a new constructed apparatus a sensitivity for  $\text{H}_2$  of  $10^{12}$  particles per  $\text{cm}^3$  and quantum state in the presence of ground state sodium was achieved and  $10^{13}$  particles per  $\text{cm}^3$  and quantum state with excited sodium.

The following results were obtained:

1. The absolute population of vibrational levels up to  $v=3$  has been obtained and was found to be extremely nonthermal. The state distribution is, however, in good agreement with the available theoretical predictions.

2. With a time resolved CARS experiment we monitored the vibrational relaxation of these states. For this experiment we use excited sodium as an effective way to produce vibrationally hot hydrogen. With a simple model, we determined for the first time the vibrational relaxation time for  $v=3, 2$  and  $1$  to be  $2.4\mu\text{s}$ ,  $3.4\mu\text{s}$  and  $31\mu\text{s}$  respectively.
3. From the measured absolute populations of the vibrational states of hydrogen the absolute cross section for the quenching process can be determined. This novel technique is not sensitive to impurities that also quench the electronic states of sodium very effectively. Our method involves only processes that produce vibrationally excited hydrogen. Due to the large vibrational spacing only  $\text{H}_2$  molecules that have undergone a quenching process are vibrationally excited. The cross section we determined is  $12 \text{ \AA}^2$ , and is smaller than literature values due to the effect described.
4. We also measured the rotational distribution for different vibrational levels. At the sensitivity limit of our apparatus the rotational distribution was estimated to be nearly thermal. This fact is also in good agreement with theoretical models for the collision process.

It has been shown that CARS is a very useful spectroscopic technique with sufficient sensitivity to be applied to the study of nonadiabatic collision processes. CARS was used for the first time to investigate these processes and gave the new interesting results shown above.

## 1. ZUSAMMENFASSUNG

Der Energietransfer von elektronischer Energie in Schwingungs- und Rotationsenergie ist einer der elementarsten nichtadiabatischen Prozesse. Obwohl diese Prozesse seit langem untersucht werden, sind sie nicht im Detail verstanden.

Das Stoßsystem  $\text{Na}+\text{H}_2$  hat dabei Modellcharakter. Natrium ist ein Wasserstoffähnliches Atom mit einem s-Elektron auf der äußersten Schale, und  $\text{H}_2$  ist das einfachste Molekül überhaupt. Ab initio Potentialflächen-Berechnungen sind deshalb mit guter Genauigkeit möglich und auch durchgeführt worden.

Die elektronische Energie des Na-Atoms von 2,1eV wird dabei durch einen nichtadiabatischen Stoß in Schwingungs- und Rotationsenergie des  $\text{H}_2$ -Moleküls übertragen; ein Vorgang der auch als "Quenchen" bekannt ist. Von essentieller Bedeutung ist es, welche Schwingungs- und Rotationszustände besetzt werden. Es gab bisher keine experimentelle Untersuchung, bei der die interne Energieverteilung des  $\text{H}_2$ -Moleküls direkt untersucht wurde. Der Grund dafür ist der, daß konventionelle Techniken zum Nachweis von  $\text{H}_2$  nicht geeignet sind.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, erstmals CARS (Kohärente Antistokes-Raman-Streuung) für die oben genannten Stoßprozesse einzusetzen und nachzuprüfen, wie gut sich diese Technik anwenden läßt. CARS ist seit vielen Jahren bekannt, hat jedoch erst in der letzten Zeit durch die Entwicklung von intensiven gepulsten Laser mit geringer Bandbreite sehr an Bedeutung gewonnen. Insbesondere CARS an Wasserstoff wurde intensiv

untersucht, nicht jedoch mit Beimischung von Natrium.

Im vorliegenden Gasgemisch aus Natrium und  $H_2$  erzeugt Natrium durch seine energetisch sehr niedrigen elektronischen Zustände einen nichtresonanten Untergrund, der die Nachweis-Wahrscheinlichkeit so stark reduzieren kann, daß eine sinnvolle Anwendung nicht mehr möglich sein könnte.

Es ist gelungen zu zeigen, daß trotz eines enormen nichtresonanten Untergrundes eine sehr hohe Nachweiswahrscheinlichkeit mit CARS erzielt werden kann. Sie beträgt für  $H_2$  mit Na im Grundzustand  $10^{12}$  Teilchen pro  $cm^3$  und Quantenzustand und in Gegenwart von angeregtem Natrium  $10^{13}$  Teilchen pro  $cm^3$  und Quantenzustand.

Mit der neu gebauten CARS-Apparatur wurde eine Reihe von neuen Experimenten durchgeführt.

- a) Es konnte erstmals direkt die Schwingungsverteilung von  $H_2$  nach dem Quenchprozeß bestimmt werden. Es konnte die absolute Besetzung der Schwingungszustände  $v=3,2$  und  $1$  bestimmt werden. Eine Besetzung bei  $v=4$  wurde nicht beobachtet.
- b) Mit einer zeitabhängigen CARS-Messung konnte erstmalig die Schwingungsrelaxation der genannten Schwingungszustände gemessen und mit einem Ratengleichungsmodell die Ratenkonstanten mit sehr guter Übereinstimmung bestimmt werden.
- c) Aus der Besetzung der Schwingungszustände läßt sich ein absoluter Querschnitt für den Quenchprozeß bestimmen. In Vergleich zu den klassischen Fluoreszenzmethoden wird dabei nicht die Abnahme der Fluoreszenz durch den Stoßgasdruck bestimmt, sondern die direkte Besetzung des Quenchers nachgewiesen. Diese Methode wird erstmalig

vorge stellt. Sie ist viel weniger empfindlich auf Verunreinigungen. Der erhaltene Wert für den Quenchquerschnitt beträgt  $\sigma_q=12\text{\AA}^2$ .

d) Es läßt sich auch eine Aussage über die Rotationsbesetzung nach dem Quenchprozeß machen. Sie konnte bestimmt werden und ist nahezu thermisch, d.h. sie hat dieselbe Temperatur wie die Zelle. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit theoretische Modellen und bestätigt die Vorstellung, daß das p-Orbital des angeregten Natriums sich bei Annäherung an das  $\text{H}_2$ -Molekül ausrichtet und der Quenchprozeß vorwiegend in  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie abläuft.

Es ist gelungen zu zeigen, daß CARS sich erfolgreich für Untersuchungen an nichtadiabatischen Stoßprozessen einsetzen läßt. Dadurch wurde erstmals eine Methode neu erfolgreich angewandt und neue Ergebnisse erzielt.



## INHALTSVERZEICHNIS

### Zusammenfassung

<b>1. Überblick über diese Arbeit</b>	<b>6</b>
<b>2. Energietransfer zwischen Na<sup>*</sup> und zweiatomigen Molekülen</b>	<b>7</b>
2.1 Einleitung	7
2.2 Stand der Experimente	9
2.3 Theoretische Modelle	14
2.3.1 Ionischer Zwischenzustand	15
2.3.2 Ab initio Potentialflächen	18
2.3.3 Das Stoßsystem Na( $3^2S_{1/2}, 3^2P_{1/2,3/2}$ ) + H <sub>2</sub> ( $^3\Sigma_g^+$ )	21
2.3.4 Ausblick	28
<b>3. Experimenteller Teil</b>	<b>29</b>
3.1 Übersicht	29
3.2 Das CARS-System	31
3.2.1 Einleitung	31
3.2.2 Die Laser für CARS	37
3.2.3 Optischer Aufbau	38
3.2.4 Nachweisbarkeit und Signaluntergrund bei CARS-Messungen	41
3.3 Die Meßzellen	43
3.4 Pumplaser für die Anregung des atomaren Natriums	45
3.5 Puls-Schneide-System	47
3.6 Datenerfassung und -verarbeitung	47
3.7 Automatische Ansteuerung	48
3.8 Meßverfahren	49
<b>4. Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>52</b>

4.1 Einleitung	52
4.2 Wasserstoff-CARS-Spektren	52
4.3 Linienauswertung	56
4.4 Bestimmung der Temperatur aus einem CARS-Rotationsspektrum	57
4.5 Elektronische Anregung von Na-Atomen	59
4.6 Schwingungsanregung von H <sub>2</sub> -Molekülen	61
4.7 Nachweis der angeregten H <sub>2</sub> -Moleküle	62
4.7.1 Spektral aufgelöste Messungen	64
4.7.2 Zeitaufgelöste Messungen	67
4.7.3 Absoluteichung	67
4.8 Relaxationsprozeß in H <sub>2</sub>	70
4.8.1 Bestimmung der V-V und V-T Relaxationsrate	71
4.9 Bestimmung des absoluten Quenchquerschnittes	74
4.9.1 Die Schwingungsverteilung nach dem Quenchprozeß	77
4.9.2 Rotationsverteilung	80
4.10 Schluß und Ausblick	82
Referenzen	83
<b>A. CARS-Übersicht</b>	86
A.1 Einleitung	86
A.2 Einführung in die CARS-Theorie	94
A.3 Symmetrieeigenschaften des Suszeptibilitätstensors	99
A.4 Der Mikroskopische Suszeptibilität 3.Ordnung	101
A.5 Linienprofil	105
A.6 Untergrundfreies CARS	108
A.7 Linienauswertung	112
Referenzen	115

## 1. Überblick über dieser Arbeit

Die Aufgabe der vorliegende Arbeit war es, zu demonstrieren, daß CARS sich erfolgreich für Untersuchungen an nichtadiabatischen Stoßprozessen einsetzen läßt.

Der erste Teil befaßt sich mit dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse des Stoßsystems  $\text{Na}^*$  mit  $\text{H}_2$  und weshalb es notwendig ist, detailliertere Kenntnisse zu erhalten. Insbesondere die Kenntnis über die direkte Schwingungs- und Rotationsverteilung des  $\text{H}_2$ -Moleküls nach dem Stoß mit angeregtem Natrium wäre wünschenswert, um einem Vergleich mit streudynamischen Rechnungen zu ermöglichen, was wiederum ein Test für die Güte vor ab initio Potentialflächenberechnungen wäre.

Im dritten Abschnitt wird CARS als eine experimentelle Technik vorgestellt, mit der neue Ergebnisse erzielt werden können. Die Methode wird kurz vorgestellt und im Anhang A ausführlich beschrieben. Die Apparatur, die neu aufgebaut wurde, wird detailliert beschrieben.

Die erzielten Ergebnisse sind in viertem Abschnitt zusammengestellt. Dabei wurden unter anderen neue Resultate erzielt, die keinen Vergleich mit der Literatur ermöglichen. Dort wo es möglich war, werden die Ergebnisse mit Literaturwerten verglichen und diskutiert.

## 2. ENERGIETRANSFER ZWISCHEN $\text{Na}^*$ UND ZWEIATOMIGEN MOLEKÜLEN

### 2.1 Einleitung

Seit Anfang dieses Jahrhunderts ist bekannt, daß durch das Beimischen eines molekularen Gases die Fluoreszenz von Natrium-, Kalium-, Quecksilber- und Joddampf stark geschwächt wird. Da man fand, daß dieser Effekt nicht durch eine chemische Reaktion verursacht wird, wurde er als ein Energietransfer-Prozeß zwischen dem angeregten Atom und dem Stoßpartner interpretiert. Dieser Prozeß wird Quenchen oder Löschen der Fluoreszenz genannt. Bereits 1911 studierten Wood/1/ und Franck/2/ die Abnahme der Fluoreszenzintensität von Joddampf als Funktion des Gasdruckes mit verschiedenen Molekülen als Stoßpartner im Bereich von 0-80 mbar. Ihnen gelang es nicht, einen systematischen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Fluoreszenz und den Massen bzw. den Elektronegativitäten der verschiedenen Gase herzustellen. Die Experimente ergaben, daß molekulare Gase wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  oder  $\text{CO}_2$  die Fluoreszenz von Jod viel besser "Quenchen" als zum Beispiel das atomare Gas Helium. Mannkopff /3/, beobachtete 1926 bei Messungen an Natriumdampf auch, daß weder Helium noch das schwerere Neon die Fluoreszenz von Natrium effektiv quenchen, wohl aber  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ , wobei  $\text{N}_2$  ein etwas besserer Quenchenpartner ist als  $\text{H}_2$ .

Bereits 1919 gaben Stern und Volmer eine quantenmechanische Deutung dieser Erscheinung. Sie nahmen an, daß die angeregten Atome vor der

Abstrahlung ihrer Anregungsenergie einen Stoß erleiden, der eine Umverteilung der elektronischen Energie auf die innere und kinetische Energie der Moleküle bewirkt. Für das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten mit (I) und ohne ( $I_0$ ) Fremdgas leiteten die Autoren die bekannte Stern-Volmer-Relation

$$\frac{I}{I_0} = (1 - a \cdot \tau \cdot \sigma_q)^{-1}$$

ab/4/.

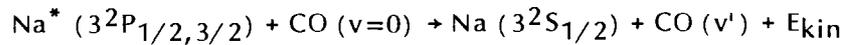
Damit kann man aus der Kenntnis des Verhältnisses  $I/I_0$  und der Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustandes den integralen Quenchquerschnitt  $\sigma_q$  berechnen. Die Konstante  $a$  ist proportional zum Druck des Stoßpartners und umgekehrt proportional zur mittleren relativen Geschwindigkeit.

In den darauf folgenden Jahren versuchte man, den Mechanismus des Energietransfers bei Quenchprozessen besser zu verstehen. Es wurden viele experimentelle Daten gesammelt und verschiedene Modelle dazu vorgeschlagen.

Erst Laidler/5/ gelang es 1942 die damals zuverlässigsten experimentellen Ergebnisse mit einem Potentialkurvenmodell zu erklären. Das Quenchen der Fluoreszenz durch atomare und molekulare Stoßpartner wurde durch die Bildung eines polaren kurzlebigen Stoßkomplexes beschrieben. Da die Potentialkurven jedoch mehr oder weniger geraten waren, konnte man daraus keine quantitativen Schlüsse über den Quenchprozeß ziehen.

Einen ersten Einblick in die Dynamik des Prozesses lieferten die Experimente von Polanyi und Mitarbeitern 1967/6/. Sie studierten die Infrarot-Emission von Kohlenmonoxid nach dem Stoß mit angeregten Na-

Atomen



In einem Zellenexperiment fanden sie, daß der Quenchprozeß nichtresonant abläuft. Sie fanden Infrarotemission nur von den Vibrationsniveaus  $v'=1,2$  und 3 von CO, während bei einem resonanten Energietransfer die Besetzung von  $v'=8$  zu erwarten gewesen wäre. In allen folgenden Experimenten wurde diese Tendenz bestätigt.

## 2.2 Stand der Experimente

Seit der Entdeckung der Löschung der Natriumfluoreszenz durch Moleküle von Wood im Jahre 1911 beschränkten sich die physikalischen Studien aufgrund fehlender experimenteller Techniken im wesentlichen auf die Messung der Fluoreszenzintensität als Funktion des Druckes der Quenchgase oder direkt auf die Bestimmung der effektiven Lebensdauer der angeregten Atome. Durch beide Methoden erhielt man Informationen über die effektiven Querschnitte für den Quenchprozeß, aber keine Aussagen darüber wie sich die abgegebene elektronische Energie auf die Freiheitsgrade der Moleküle verteilt.

Diese grundlegende Frage kann durch die Reaktionsgleichung



beschrieben werden. In (2.1) ist  $\text{A}^*$  ein elektronisch angeregtes Atom, das mit dem Molekül  $\text{BC}(v, J)$  zusammenstößt. Der Energietransferprozeß verläuft über die Bildung eines kurzlebigen Komplexes  $(\text{ABC})^*$ . Dieser Stoßkomplex dissoziiert in ein Atom im Grundzustand und in ein Molekül in einem schwingungs- und rotationsangeregten Zustand. Die Energiedifferenz wird als kinetische Energie der Stoßpartner abgegeben.

In der schon erwähnten Arbeit von Polanyi und Mitarbeitern gelang es, die Energieumverteilung unter den Ausgangskanälen durch die Infrarot-Emission der CO-Moleküle zu untersuchen. Mit diesem Experiment konnten sie jedoch keine Aussagen über die relative Besetzung der Molekülzustände machen, da das Experiment nicht die notwendige Nachweisempfindlichkeit hatte. Außerdem beschränkte sich diese Methode auf polare Moleküle, die infrarotaktiv sind.

Durch den Einsatz von Lasern wurde es einerseits möglich, große Dichten angeregter Atome in einer Zelle oder in einem Strahlexperiment zu erreichen, und andererseits zahlreiche neue leistungsfähige Spektroskopiemethoden zu entwickeln. Ein interessantes Experiment, das dieser Entwicklung folgte, war das Absorptionsexperiment von Hsu und Lin/7/. In diesem Experiment wurde mit einem gepulsten Farbstofflaser atomares Natrium in einer Reaktionszelle angeregt und durch das beigefügte CO-Gas gequencht. Ein stabilisierter Dauerstrich CO-Laser wurde auf die verschiedenen CO-Schwingungsfrequenzen abgestimmt und das Absorptionssignal als Funktion der Zeit untersucht. Damit gelang es den Autoren, die Besetzung einzelner Schwingungsniveaus nach dem Quenchen zu bestimmen. Die Ergebnisse von Hsu und Lin stimmten qualitativ mit den früheren Untersuchungen von Hassler und Polanyi überein. Eine Vermessung der Rotationsverteilungen war jedoch nicht möglich, da der Analysenlaser nicht alle erforderlichen Linien lieferte.

Der Fortschritt in der Anwendbarkeit kontinuierlich abstimmbarer Farbstofflaser Anfang der 70er Jahre ermöglichte es, Kreuzstrahlexperimente mit zustandsselektierten Atomen durchzuführen. Mit Kreuzstrahlexperimenten erhält man Informationen über den doppelt-

differentiellen Quenchquerschnitt  $d^2\sigma/d\Omega_{cm}dE'_{cm}$  (Energietransferspektren und Winkelverteilungen). Zellenexperimente liefern dagegen Informationen über den integralen Wirkungsquerschnitt.

Hertel, Hofmann und Rost/8/ wandten die Kreuzstrahltechniken 1976 erstmals zur Untersuchung des Quenchprozesses  $Na^* + N_2$  bei thermischen Energien an und zeigten nochmals, daß der Energietransfer E-VRT für diese Systeme nichtresonant abläuft. Dasselbe Ergebnis erhielten sie für die zweiatomigen Moleküle  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $CO$  und in einer etwas weniger eindeutigen Weise auch für  $O_2$ . Für den Quenchprozeß des angeregten Natriums durch einige dreiatomige Molekülen fanden diese Autoren dagegen einen mehr resonanten Energietransferprozeß/9/. Außerdem beobachteten die Autoren für die Systeme  $Na^* + N_2$  und  $D_2$  eine deutliche Anisotropie im differentiellen Quenchquerschnitt in Abhängigkeit von der Laserpolarisation /9/. Dieses Experiment wurde danach von Reiland und Hertel weiterentwickelt, um damit auch die Winkelverteilung des doppelt-differentiellen Quenchquerschnittes  $d^2\sigma/d\Omega_{cm}\cdot dE'_{cm}$  erhalten zu können/10/.

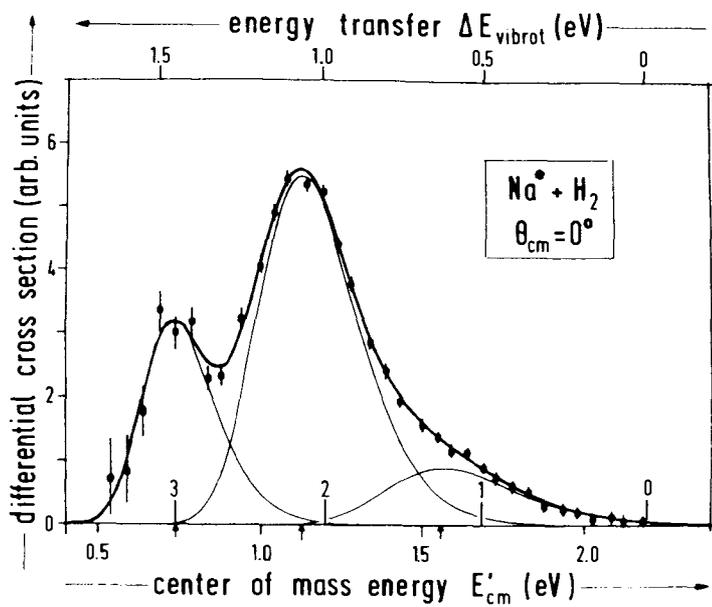
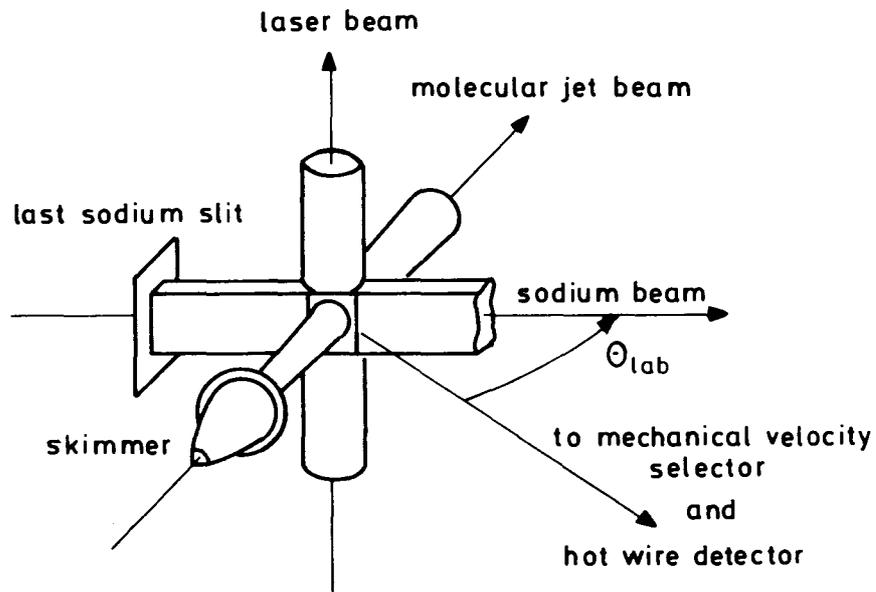
Abb. 2.1a zeigt eine schematische Darstellung des verbesserten Kreuzstrahlexperimentes von Reiland und Hertel. Es werden hierbei ein Natrium- und ein Molekül-Überschallstrahl unter einem Winkel von  $90^\circ$  gekreuzt. Die Na-Atome werden von einem Farbstofflaser senkrecht zu der durch den Na- und den Molekülstrahl definierten Streuebene angeregt. Mit linear oder zirkular polarisiertem Laserlicht werden definierte Natrium-Hyperfeinniveaus gepumpt. Nachgewiesen werden die am Molekül superelastisch ( $E'_{cm} > E_{cm}$ ) gestreuten Atome, nachdem sie zuvor geschwindigkeitsselektiert wurden/9/. Durch die Veränderung des Winkels

$\theta_{lab}$  zwischen der Nachweis- und der Natrium-Primärstrahlrichtung erhielten die Autoren die Winkelverteilung des doppelt-differentiellen Quenchquerschnittes. Mit demselben experimentellen Aufbau wurde eine Untersuchung der Abhängigkeit der Streuquerschnitte von der Polarisation des anregenden Laserlichtes durchgeführt.

Aus der "Reaktionsgleichung" (2.1) für den Energietransferprozeß ergibt sich die Energiebilanzgleichung für die Atom-Molekül-Streuung im Schwerpunktsystem:

$$E_{el} + E_{vibrot} + E_{cm} \rightarrow E'_{vibrot} + E'_{cm} \quad (2.2)$$

wobei  $E_{el}$  die elektronische Energie des Atoms ist.  $E_{cm}$  und  $E'_{cm}$  sind die relativen kinetischen Energien im Schwerpunktsystem vor und nach dem Stoß und  $E_{vibrot}$  und  $E'_{vibrot}$  sind die gesamten inneren Energien der Moleküle vor bzw. nach dem Stoß. Die drei Energieterme auf der linken Seite in (2.2) werden durch das Experiment vorgegeben.  $E'_{cm}$  wurde bei dem Experiment gemessen und dadurch konnte der Anteil der elektronischen Energie, die als molekulare innere Energie endet, berechnet werden. In diesem Experiment kann man nicht zwischen Schwingungs- und Rotationsanregung und nicht zwischen Ortho- und Para-Wasserstoff unterscheiden. Die experimentelle Beobachtung von Strukturen in den winkel- und energieaufgelösten differentiellen Wirkungsquerschnitten erlaubt den Autoren nur eine semiquantitative Aussage über die Stärke der Rotationsanregung nach dem Quenchprozeß. Die Abb. 2.1b zeigt ein Energietransferspektrum von  $Na^* - H_2$ , aus der Arbeit von Hertel und Reiland. Aufgetragen ist der relative differentielle Wirkungsquerschnitt  $d^2\sigma/d\Omega dE'_{cm}$  gegen die reduzierte Relativenenergie  $E'_{cm}/E_0$  nach dem Stoß bzw. gegen den reduzierten Energieübertrag  $\Delta E_{vibrot}/E_0$  auf das Molekül. Die Pfeile deuten die



**Abb. 2.1** (a) Schematische Darstellung des Kreuzstrahllexperiments und (b) ein Energietransferspektrum von  $\text{Na}^* - \text{H}_2$  für Vorwärtsstreuung. Aufgetragen ist der relative differentielle Wirkungsquerschnitt  $d^2\sigma/d\Omega dE'_{cm}$  gegen die reduzierte Relativenergie  $E'_{cm}/E_0$  nach dem Stoß bzw. gegen den reduzierten Energieübertrag  $\Delta E_{vibrot}/E_0$  auf das Molekül [11].

energetischen Lagen der Schwingungsniveaus an /10/.

Man erkennt, daß  $v=2$  am stärksten besetzt wird,  $v=3$  weniger stark und  $v=1$  gering. Diese Ergebnisse können jedoch nur eine qualitative Aussage liefern, da die Energieauflösung trotz der großen Schwingungsabstände bei  $H_2$  gering ist. Die Nachweis erfolgt durch eine Geschwindigkeitsanalyse der superelastisch gestreuten Na-Atome. Dabei geht die Geschwindigkeitsverteilung der beiden Strahlen sowie die Auflösung des Geschwindigkeitsselektors ein, so daß eine bessere Gesamtauflösung nicht zu erwarten ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß der große Wert dieses Experimentes in der Winkelauflösung liegt. Hertel und Mitarbeiter konnten zeigen, daß der Quenchprozeß für  $N^*+H_2$  eine stark ausgeprägte Vorwärtstreuung (im Schwerpunktssystem) zeigt und konnten dieses Verhalten qualitativ mit ab initio Potentialflächen, über die im Kapitel 2.3.2 noch diskutiert wird, erklären. Eine quantitative Aussage über die Schwingungs- und Rotationsverteilung läßt sich daraus jedoch nicht ableiten.

Eine ausführliche Beschreibung der Kreuzstrahlexperimente und des experimentellen und theoretischen Kenntnisstandes (bis 1982) über das Quenchen von atomaren Fluoreszenz durch verschiedene Stoßpartner kann man in zwei Übersichtsartikeln von Hertel/11/ und von Breckenridge und Umemoto /12/ finden.

### **2.3 Theoretische Modelle**

Wie bereits angedeutet, wurde seit der Arbeit von Stern und Volmer der Quenchprozeß als eine Umverteilung der Energie des elektronisch angeregten Atomes in die innere und kinetische Energie des Quenchgases

verstanden. Dadurch konnte man auch intuitiv verstehen, daß molekulare Gase mit der Möglichkeit die elektronische Atomenergie in Rotations- und Schwingungs-Moden aufzunehmen, viel bessere Quenchpartner als Edelgase sind.

Den Versuch, den Mechanismus des Quenchprozesses durch ein Resonanzmodell zu erklären, konnte wie erwähnt, zumindest für die zweiatomigen Quenchpartner experimentell nicht bestätigt werden. Nach diesem Modell würde durch den Stoß die elektronische Energie des Atoms vorwiegend in das energetisch nächstliegende Schwingungs-Rotations-Niveau des Moleküles übertragen. In Abb. 2.2 sind die Energieniveaus des Natriums und der  $H_2$  und  $CO$  Molekül-Grundzustände dargestellt. Nach dem Resonanzmodell würden vorwiegend  $v=4$  beim  $H_2$ -Molekül und  $v=7$  beim  $CO$ -Molekül besetzt, was beides experimentell nicht bestätigt wurde.

### 2.3.1 Der Ionische Zwischenzustand

K.J.Laidler verwendete erstmals die Begriffe des ionischen Zwischenzustandes ("ionic intermediate") und der Kurven-Kreuzung für das Quenchsystem. Er sah voraus, daß der Schlüssel zur Beschreibung des Quenchprozesses bei den molekularen Potentialflächen liegt /5/. Das Modell des Zwischenzustandes war eine Erweiterung des von Polanyi/13/ vorgeschlagenen Modells des "harpoon" Mechanismus, das erfolgreich für die Beschreibung der Alkali-Halogen-Reaktionen und anderen Reaktionen mit polaren Produkten verwendet wurde /14,15/.

Eine schematische zweidimensionale Darstellung des ionischen Zwischenzustandes zeigt Abb. 2.3. Das System läuft auf der Kurve des angeregten Zustandes  $Na^*-M$  mit der Energie  $E_{cm}$  ein. Bei der ersten

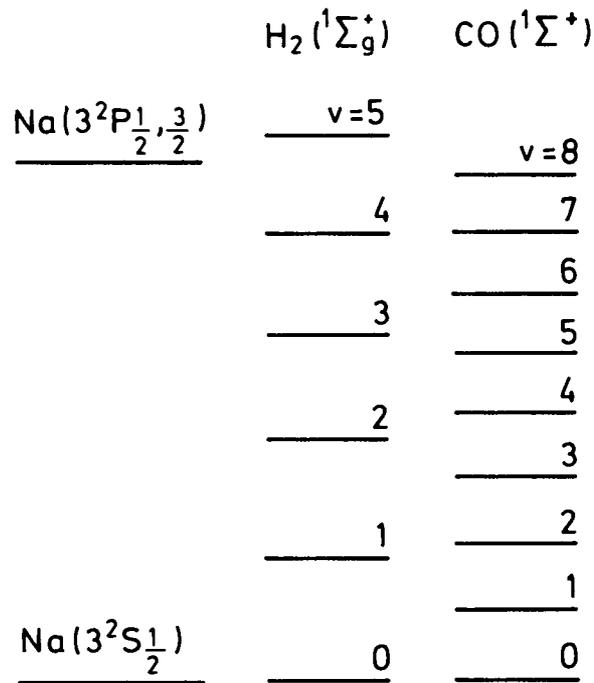
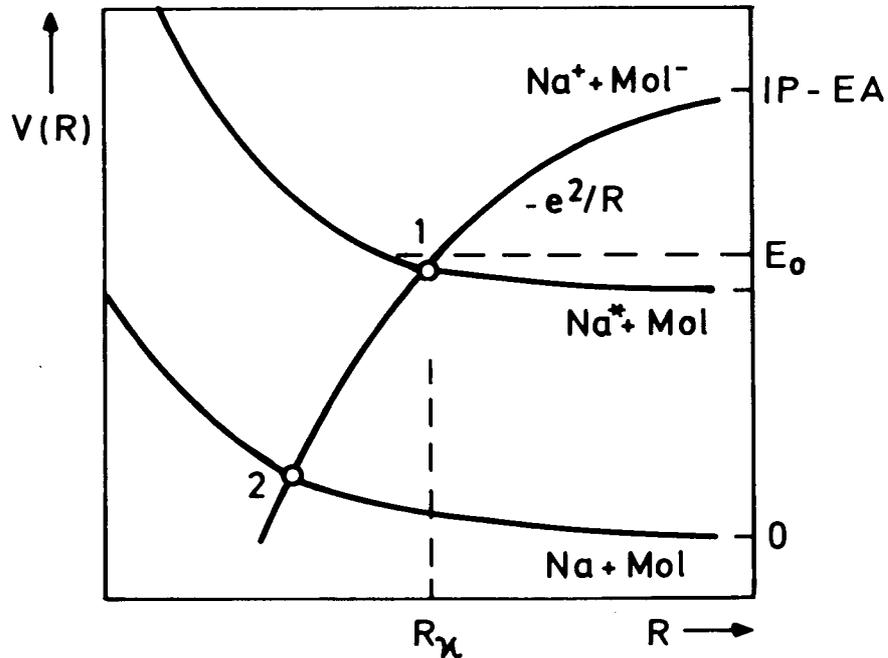


Abb. 2.2 Energieschema des Natrium-Grundzustands und des ersten angeregten Zustands im Vergleich mit den fünf ersten Schwingungszuständen des  $H_2$ -Moleküls bzw. den acht ersten Schwingungszuständen des  $CO$ -Moleküls.

Kreuzung kann das System von der kovalenten Potentialkurve auf den ionischen Zwischenzustand übergehen. Ein Übergang von dem Zwischenzustand auf die kovalente Potentialkurve des Grundzustandes kann in ähnlicher Weise in einer zweiten Kreuzung geschehen. Nach diesem Übergang befindet sich das Molekül in einem Nicht-Gleichgewichts-Zustand und das System dissoziiert anschließend auf der abstoßenden kovalenten Potentialkurve in ein Atom im Grundzustand und ein schwingungsangeregtes Molekü. In diesem Modell wird der Quench-Wirkungsquerschnitt aus dem



**Abb. 2.3** Schematische Darstellung des ionischen Zwischenzustands.  $E_0$  ist die Summe der atomaren Anregungsenergie und der Relativenergie  $E_{cm}$  der Stoßpartner vor der Stoß.

Abstand  $R_x$  der ersten Kreuzung als  $\sigma_q = R_x^2$  abgeschätzt.

Bjerre und Nikitin/16/ konstruierten für das Stoß-System  $\text{Na}^* + \text{N}_2$  zweidimensionale Potentialflächen  $V(r, R)$  als Funktion des innermolekularen Abstandes  $r$  des  $\text{N}_2$  und des Abstandes  $R$  zwischen  $\text{Na}$ -Atom und  $\text{N}_2$ . Dabei wurde die relative Orientierung zwischen dem angeregten Atom und dem Molekül und somit die Rotationsanregung im Quenchprozeß vernachlässigt. Für Grund- und angeregten Zustand haben sie die rein kovalenten Potentiale  $\{\text{Na}(3^2S_{1/2}) + \text{N}_2(1^1\Sigma_g^+)\}$  und  $\{\text{Na}(3^2P_{3/2}) + \text{N}_2(1^1\Sigma_g^+)\}$  benutzt. Für den ionischen Zwischenzustand haben sie die rein ionische Potentialfläche  $\{\text{Na}^+ + \text{N}_2(3^1\Sigma_u^+)\}$  angenommen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß das

kurzlebige ( $10^{-6}$ s)  $\text{N}_2^-$ -Ion existiert und durch das  $\text{Na}^+$ -Ion stabilisiert wird.

Bauer, Fischer und Gilmore /17/ schlugen eine Faktorisierung der beteiligten Potentiale vor. Sie ersetzen die beiden Potentialflächen durch Gruppen von Potentialkurven, die durch die entsprechende Schwingungsenergie gegeneinander verschoben sind (BFG-Modell). Die so entstehenden zahlreichen Potentialkreuzungen werden dann als unabhängig voneinander und klassisch behandelt.

Das BFG-Modell sowie andere verbesserte Varianten der Modelle mit ionischem Zwischenzustand waren auf dem richtigen Weg für das Verständnis des Mechanismus des Quenchenprozesses, aber man verfügte damals noch nicht über zuverlässige ab initio Rechnungen der Potentialflächen insbesondere für den ionischen Zwischenzustand. All diese Modelle gaben quantitativ den nichtresonanten Charakter des Quenchprozesses wieder, konnten aber nicht die gemessenen Schwingungsverteilungen wiedergeben.

### 2.3.2 Ab initio Potentialflächen

Die Fortschritte in quantenchemischen Rechenmethoden und die Erweiterung der Rechnerkapazität in den letzten Jahren hat zuverlässige ab initio Berechnung von Potentialflächen für den Grundzustand und die angeregten Zustände bei verschiedenen Atom-Molekül-Streusysteme ermöglicht. Ab initio Potentialberechnungen durchzuführen bedeutet, daß man die zeitunabhängige Schrödingergleichung, die das Stoß-System beschreibt, nur anhand fundamentaler Größen, also ohne weitere experimentelle Informationen, löst.

Die Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen enthält die Born-Oppenheimer Näherung. Diese enthält die Annahme, daß die leichten

Elektronen sich viel schneller bewegen als die schwereren Kerne. Daraus folgt, daß die Kernbewegung die stark quantisierte Elektronenbewegung nicht wesentlich beeinflußt. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird von Potentialflächen (Potentialkurven für zweiatomige Systeme) beschrieben, die durch die Erwartungswerte der Energie des elektronischen Zustandes berechnet werden. Die Kernabstände gehen lediglich als Parameter in die Berechnung dieser Potentialflächen so wie der elektronischen Wellenfunktionen ein. Mit anderen Worten, man kann das quantenmechanische Problem in zwei Schritten lösen: Man bestimmt zuerst die elektronische Wechselwirkung, und anschließend berechnet man die Kerndynamik mit diesem Potential.

Die Born-Oppenheimer Näherung gilt nur, solange keine Übergänge zwischen zwei Potentialflächen möglich sind; das heißt, solange kein Sprung von einer elektronischen Konfiguration zu einer anderen möglich ist. Das gilt entweder bei großem Energieabstand zwischen beiden Potentialflächen oder einer schwachen quantenmechanischen Kopplung zwischen beiden elektronischen Konfigurationen. Es gilt nicht mehr in dem Bereich, in dem zwei Potentialflächen nahe zueinander kommen. Das ist der Fall bei einer Potential-Kreuzung oder einer vermiedenen Kreuzung. Die Born-Oppenheimer-Näherung bricht dann zusammen und sogenannte nicht adiabatische Übergänge zwischen den Potentialen werden möglich/11,14,15/. Ein typisches Beispiel eines nicht-adiabatischen Prozesses ist das Quenchen der atomaren Fluoreszenz durch molekulare Stoßpartner, da hier der Übergang zwischen beiden elektronischen Potentialflächen über solche Potentialkreuzungen verläuft.

In der Praxis werden verschiedene Verfahren für Berechnung von

Potentialflächen verwendet, die im allgemeinen auf das Variationsprinzip zurückgreifen. Diese Verfahren basieren darauf, daß für eine angenäherte Wellenfunktion  $\psi_a$  der Erwartungswert der Energie  $V_a(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  bei festgehaltenen Kernabstand stets größer oder gleich dem exakten Wert  $E(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ist:

$$V_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{\langle \psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H_e | \psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle}{\langle \psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle} \geq E(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Neben dieser Minimierungseigenschaft muß die Wellenfunktion  $\psi_a$  dem Pauli-Prinzip gehorchen (Slater-Determinante), Eigenfunktion zum Quadrat des Gesamtspinoperators  $S$  und dessen Projektion  $S_z$  sein und die Symmetrieeigenschaften der Kernanordnung widerspiegeln (irreduzible Darstellung der betreffenden Symmetriegruppe). Der Unterschied zwischen den verschiedenen Rechenmethoden liegt in der gewählten Basis von Wellenfunktionen  $\psi_a$  und in den Näherungen, die verwendet werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist in /18/ und /19/ nachzulesen.

Im Bezug auf den Quenchprozeß wurden die ab initio Potentialflächen für die Systeme Na-N<sub>2</sub> /20/, Na-CO /21/ und Na-H<sub>2</sub> /10/ berechnet. Allein die Kenntnis der adiabatischen Potentialflächen erlaubt schon ein qualitatives Verständnis des Stoßprozesses. Es sind nämlich die besonderen Merkmale der Potentialflächen für den angeregten und den Grundzustand, die den Energietransfer bestimmen, und nicht etwa die molekularen Konstanten /11/.

### 2.3.3 Das Stoßsystem $\text{Na}(3s, 3p) + \text{H}_2(1\sigma_g^+)$

In einem Atom-Molekülstoß hängt die zeitliche Entwicklung des Systems von den drei Parametern ab, die die Lage der Kerne zueinander beschreiben, nämlich dem innermolekularen Abstand  $r$ , dem Abstand  $R$  zwischen dem Atom und dem Schwerpunkt des Moleküls sowie der relativen Orientierung zwischen beiden Richtungen, die durch den Winkel  $\theta$  gegeben ist. Diese Anordnung ist in Abb.2.4 für das System  $\text{Na}-\text{H}_2$  dargestellt. Für das angeregte  $\text{Na}(3p)$  sind weiterhin drei verschiedene Orientierungen des  $3p$  Orbitals gegenüber der Atom-Molekül-Achse möglich. In den Abb.2.5 sind die relativen Orientierungen zwischen dem molekularen Orbital des  $\text{H}_2(1\sigma_g^+)$ -Grundzustandes und den atomaren Orbitalen des Natriums im  $2s$ -Grundzustand und angeregetem  $2p$ -Zustand für die  $C_{2v}$ -Symmetrie (Annäherung des Atoms senkrecht zur Molekülachse) bzw. für  $C_{\infty v}$ -Symmetrie (kollineare Anordnung) dargestellt. Die relevanten Zustände, die sich in diesen beiden Stoß-Symmetrien ergeben, sind :

$$\tilde{X} \quad 2A_1 \rightarrow \text{Na}(3s^1) + \text{H}_2(1\sigma_g^2)$$

$$\tilde{A} \quad 2B_2 \rightarrow \text{Na}(3p_x^1) + \text{H}_2(1\sigma_g^2)$$

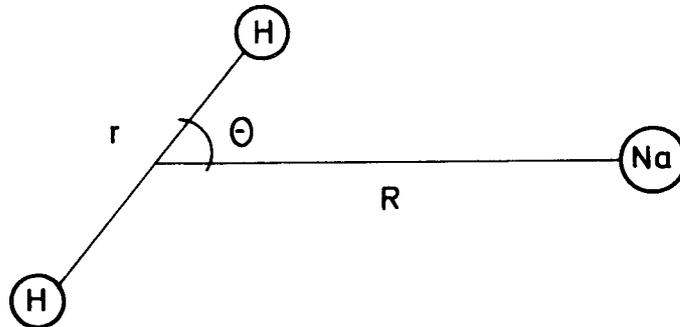
$$\tilde{A}' \quad 2B_1 \rightarrow \text{Na}(3p_y^1) + \text{H}_2(1\sigma_g^2)$$

$$\tilde{B} \quad 2A_1 \rightarrow \text{Na}(3p_z^1) + \text{H}_2(1\sigma_g^2)$$

dabei werden die entsprechenden asymptotischen Produkte (für internukleare Abstände  $R \rightarrow \infty$ ) gezeigt.

Für den kollinearen Fall degenerieren die beiden Zustände  $\tilde{A}$  und  $\tilde{A}'$  zu  $\tilde{A}^2_{\Pi}$ . Die Termbezeichnungen der molekularen Zustände sind nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppen benannt /10,11/.

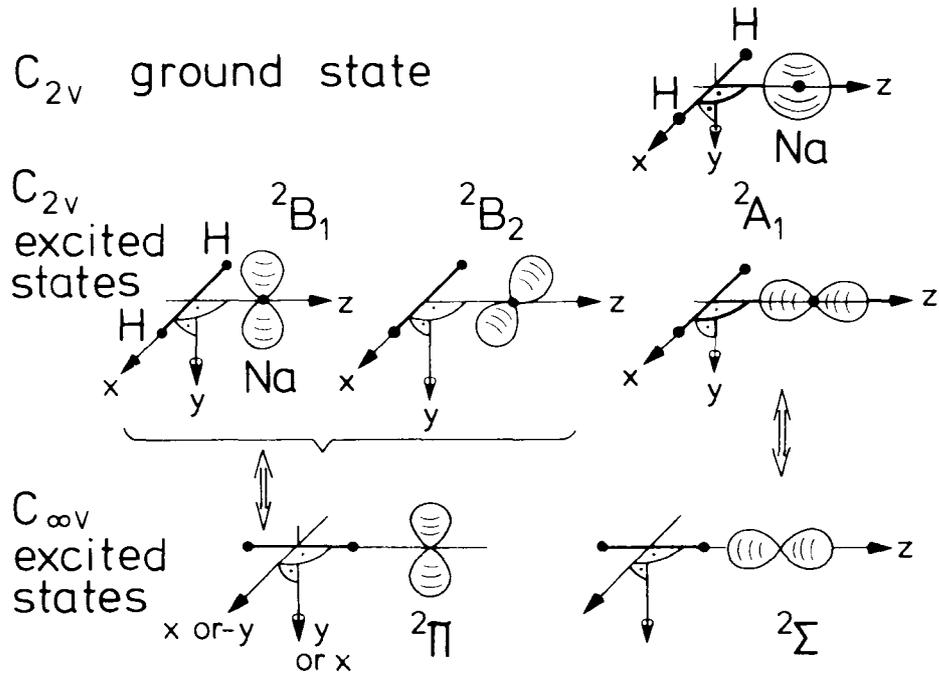
In den Abb.2.6a und 2.6b sind die von Botschwina und Meyer berechneten



**Abb. 2.4** Relative Lage der Kerne zueinander bei dem Stoß eines Na-Atoms mit einem H<sub>2</sub>-Molekül.  $r$  gibt den Abstand der beiden Wasserstoffatome,  $R$  den Abstand zwischen dem atomaren Natrium und dem Schwerpunkt des Moleküls und  $\theta$  den Winkel zwischen  $r$  und  $R$  an.

Potentialflächen für den Grundzustand  $\tilde{X}^2A_1$  und den ersten angeregten Zustand  $\tilde{A}^2B_2$  der  $C_{2v}$ -Symmetrie wiedergegeben.

Aus der ab initio Rechnung von P. Botschwina und W. Meyer /10/ für die adiabatischen Potentialflächen ergibt es sich, daß es keine Kreuzung oder vermiedene Kreuzung zwischen einem asymptotisch ionischen Zustand und den "kovalenten" Zuständen gibt. Vielmehr findet im angeregten  $\tilde{A}^2B_2$ -Zustand ein partieller Elektronentransfer bei Annäherung an das Wasserstoffmolekül statt. Generell sind die  $^2A_1$  Zustände bezüglich des Abstands  $R$  zwischen Natriumatom und Wasserstoffmolekül rein repulsiv, denn sowohl das  $3s$  als auch das  $3p_z$ -Orbital des Natriums muß eine antibindende Kombination mit dem Molekülorbital eingehen. Außerdem verlaufen die Kurven nahezu parallel, d.h. das Wechselwirkungspotential  $V(R,r) - V(\infty,r)$



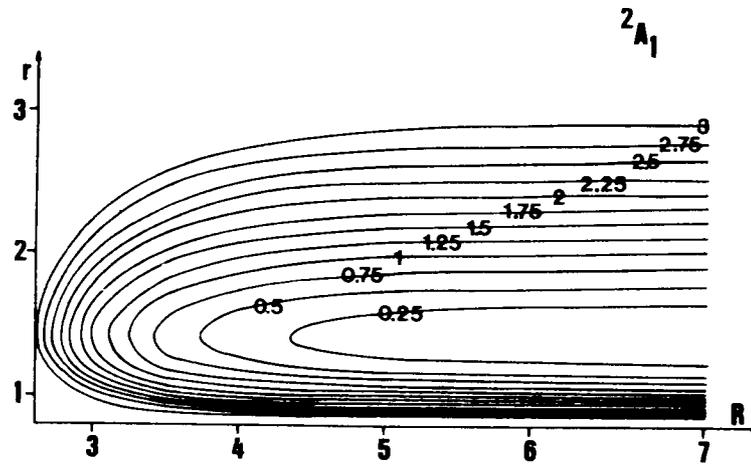
**Abb. 2.5** Relative Orientierung zwischen dem molekularen Orbital des  $H_2(1\Sigma_g^+)$ -Grundzustandes und den atomaren Orbitalen des Natriums im 2s-Grundzustand und angeregtem 2p-Zustand für die  $C_{2v}$ -Symmetrie (a) und  $C_{\infty v}$ -Symmetrie (b). Die Termbezeichnungen der molekularen Zustände richten sich nach der Symmetrie der Elektronenladungsverteilungen des Atomes(s,  $p_x, p_y, p_z$ ) und Moleküls( $1\sigma_g$ ) und werden nach den irreduziblen Darstellungen ( $A_1, B_2, B_1$ , bzw.  $\Sigma, \Pi$ ) der Symmetriegruppen genannt /10/.

hängt nur schwach von  $r$  ab. Das gilt auch für den  ${}^2B_1$ -Zustand, in dem das ungepaarte "Valenz"-Elektron ein nichtbindendes Orbital besetzt und die Potentialfläche deswegen stark der von  $Na+H_2$  ähnelt und damit leicht attraktiv ist. Einen weit stärkeren anziehenden Charakter zeigt hingegen der angeregte Zustand  $\tilde{A}{}^2B_2$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie), insbesondere bei einer Aufweitung des Wasserstoffmoleküls ( $r > r_e = 1,4a_0$ ). Dann nämlich nimmt die Überlappung zwischen dem  $3p_x$ -Na-Orbital und dem asymptotisch

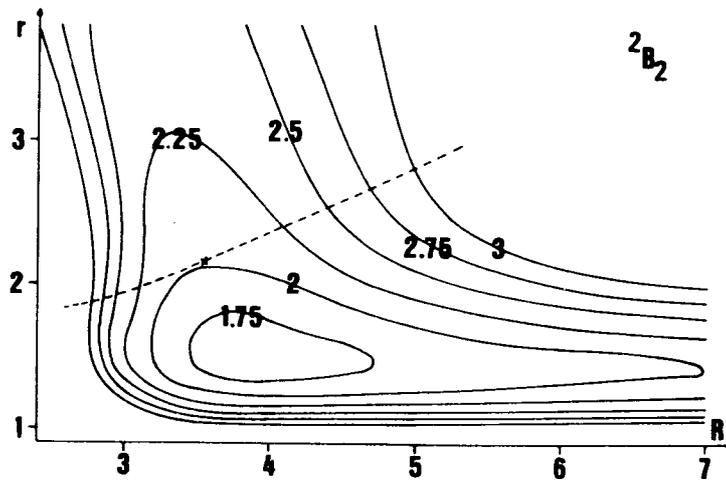
unbesetzten  $1\sigma_u$  Orbital des  $H_2$ -Moleküls zu. Der attraktive Charakter des  $\tilde{A}^2B_2$ -Zustandes mit der gleichzeitigen Aufweitung der H-H-Bindung ("bond stretch attraction" Modell /10/) führt zu einer Kreuzung dieser Potentialfläche mit der Grundzustand-Potentialfläche. Da der Kreuzungspunkt minimaler Energie (0,06eV bei  $R_c=3,57a_0$  und  $r_c=2,17a_0$  /10/) unter der berechneten Asymptote von 2,07eV für den angeregten Zustand liegt, wird er bei thermischen Energien klassisch erreichbar. Da die anderen angeregten Zustände wie schon gesagt nahezu parallel zum Grundzustand verlaufen, führen diese bei thermischen Energien zu keiner Kreuzung zwischen beiden Potentialflächen. Deshalb spielen diese beiden angeregten Zustände keine Rolle beim Quenchprozeß /10,11/.

Die Dynamik des Quenchprozesses kann anhand des "bond stretch attraction" Modelles wie folgt beschrieben werden: Das System läuft mit thermischer Anfangsenergie entlang des Weges minimaler Energie auf der Potentialfläche des angeregten  $A^2B_2$ -Zustandes ein. Durch Aufweitung der Molekülbindung wird diese Potentialfläche zunehmend attraktiv und führt zu der Kreuzung mit dem  $\tilde{X}^2A_1$ -Grundzustand, die unterhalb der asymptotischen Dissoziationsenergie des angeregten Zustandes liegt und somit klassisch erreichbar ist. Nach erfolgtem Übergang in den elektronischen Grundzustand befindet sich das Molekül folglich in einem Nicht-Gleichgewichtszustand, was aufgrund der starken Abstoßung zwischen Na-Atom und  $H_2$ -Molekül zu einer beträchtlichen Schwingungsanregung im auslaufenden Kanal führt /10/.

Botschwina und Meyer fanden für den Grund- und angeregten Zustand des Na- $H_2$  System eine starke Anisotropie bezüglich des Winkels  $\theta$ . Diese Anisotropie, insbesondere die des Grundzustandes, kann während des



(a)

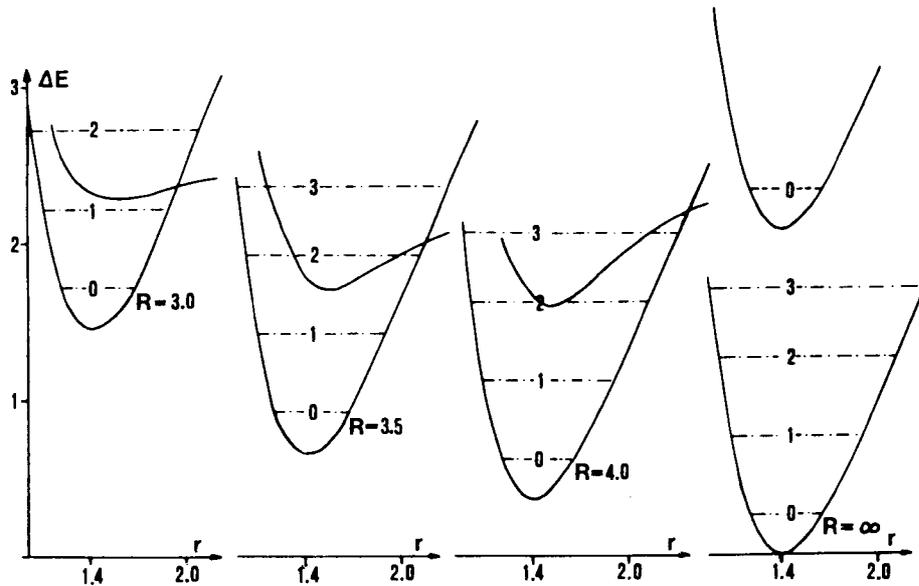


(b)

**Abb. 2.6** Konturdiagramme der ab initio Potentiale für Na-H<sub>2</sub> von Boschwina und Meyer/10/ für den Grundzustand  $\tilde{X}^2A_1$  (a) und den ersten angeregten Zustand  $\tilde{A}^2B_2$  (b). Die Koordinaten sind in Einheiten von a.u. und die Energie in eV aufgetragen. Die gestrichelte Kurve stellt den Kreuzungssaum zwischen  $\tilde{X}^2A_1$  und  $\tilde{A}^2B_2$  dar.



um die Anordnung mit minimaler Energie zu erreichen. Damit stellt sich das System bei kürzestem Stoßabstand vorwiegend in der  $C_{2v}$ -Anordnung ein, die



**Abb. 2.8** Schwingungspotentialkurven der  $\tilde{X}^2A_1$  und  $\tilde{A}^2B_2$  Zustände und Schwingungsenergieniveaus für ungestörtes  $H_2$ -Molekül bei verschiedene R-Abstand.  $\Delta E$  in eV,  $r$  und  $R$  in a.u./10/.

eine Kreuzung mit der Potentialfläche des Grundzustandes ermöglicht.

Aus der Kenntnis der Lage des Kreuzungssaums allein kann man schon eine Aussage über die Umverteilung der elektronischen Energie in die Schwingungsenergie des Moleküls machen, wie Botschwina und Meyer /10/ für das System Na- $H_2$  gezeigt haben. Die Abb.2.8 zeigt die ab initio Schwingungspotentiale für das  $H_2$ -Molekül des Grundzustands  $\tilde{X}^2A_1$  und des ersten angeregten Zustandes  $\tilde{A}^2B_2$  für verschiedene internukleare Abstände  $R$ . Man erkennt, daß nur bei  $v'=2$  für das  $H_2$ -Molekül im Grundzustand ein Kreuzungsbereich existiert, der einem Energiertransfer ermöglicht.

#### 2.3.4 Ausblick

Um genauere Aussagen über die Energieumverteilung zu machen, müssen mit den Potentialflächen streudynamische Rechnungen durchgeführt werden. Ein Versuch von McGuire und Bellum /22/ in dieser Richtung für das Na-H<sub>2</sub>-System erzielte keine gute Übereinstimmung mit den damals vorliegenden experimentellen Daten, da unzuverlässige ab initio Potentialflächen verwendet wurden.

Es werden zur Zeit weitere Versuche unternommen, mit verbesserten Potentialflächen quantendynamischen Streurechnungen (W. Meyer, Kaiserslauten, private Mitteilung) und klassische Trajektorienrechnungen (Poppe, Berlin, private Mitteilung) durchzuführen. Das Ergebnis dieser Rechnungen wird eine Besetzungsverteilung der Schwingung und Rotation des H<sub>2</sub>-Moleküls für bestimmte Stoßbedingungen sein. Ein Vergleich dieser Rechenergebnisse mit experimentellen Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit kann einen Hinweis über die Güte der Potentialflächen-Berechnungen geben.

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1 Überblick

Der Gesamtaufbau ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Die Apparatur besteht aus einer Meßzelle mit dem Na-H<sub>2</sub> Gasgemisch, einer Referenzzelle und zwei verschiedenen Lasersystemen. Das erste Lasersystem regt das Na-Atom in den elektronisch angeregten  $3^2P_{3/2}$ -Zustand an. Ein Pulsschneide-System dient dazu, die Anregungsdauer in definierter Weise zeitlich zu variieren. Das CARS-Lasersystem dient zum zustandspezifischen Nachweis von Wasserstoffmolekülen.

Zur Steuerung der Experimente sowie zur Aufnahme und Weiterverarbeitung der Meßdaten wird ein Rechner in Verbindung mit Boxcar-Integratoren und einem mehrkanaligen Digital-Analog-Wandler verwendet.

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten des Gesamtaufbaus im Detail beschrieben. Im ersten Teil wird die CARS-Apparatur beschrieben, mit der eine Nachweiswahrscheinlichkeit erreicht wurde, die vergleichbar mit den besten Literaturwerten ist. Danach wird auf die Probleme eingegangen, die der nichtresonante Untergrund des Natriums auf die Nachweiswahrscheinlichkeit mit sich bringt. Die Beschreibung der CARS-Methode ist vom theoretischen Inhalt und Umfang her sehr kompliziert und umfangreich. Deshalb werde eine detaillierte Beschreibung in den Anhang verlegt. Eine Kurzfassung befindet sich im nächsten Abschnitt.

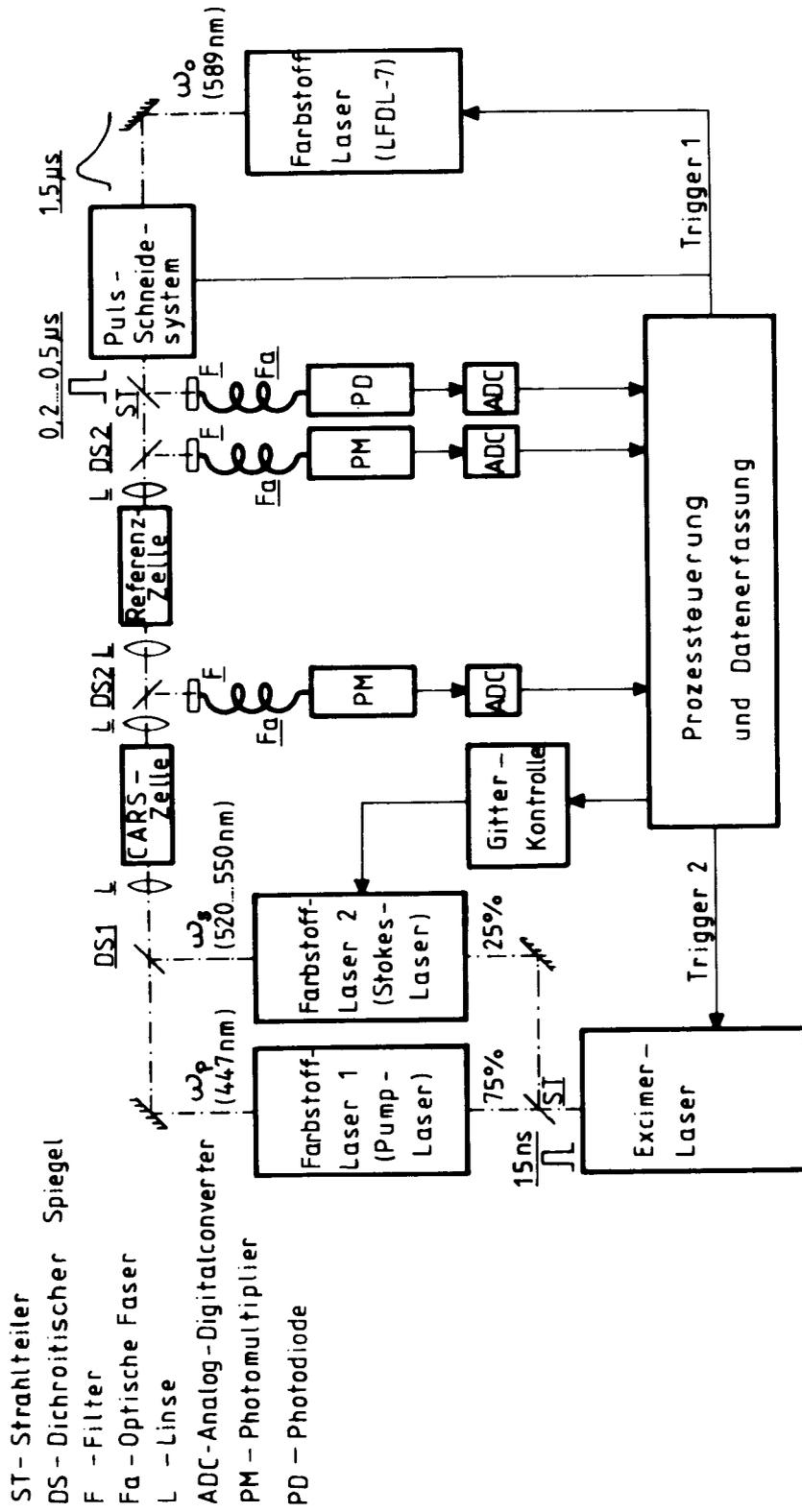


Abb. 3.1 Schema des experimentellen Gesamtaufbaus

## 3.2 Das CARS-System

### 3.2.1 Einleitung

Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) ist ein kohärenter, nichtlinearer Prozeß in einem ramanaktiven Medium.

Die CARS-Methode ist eng mit der stimulierten Ramanstreuung (SRS) verwandt. Beide Prozesse unterscheiden sich von der spontanen Ramanstreuung dadurch, daß das gestreute Licht nicht isotrop, sondern kohärent in einen engen Raum-Winkelbereich abgestrahlt wird. Die Konversionseffizienz von Laserlicht in gestreutes Licht ist dabei um mehrere Größenordnungen höher als bei der spontanen Ramanstreuung.

Abb. 3.2 zeigt ein Energiediagramm für die spontane Ramanstreuung, die stimulierte Ramanstreuung und den CARS-Prozeß. In Abb. 3.2a ist die konventionelle Ramanstreuung dargestellt, in der das Laserlicht der Frequenz  $\omega_p$  durch ein ramanaktives Molekül isotrop gestreut wird. Bei einem intensivem Laserfeld werden die Moleküle zu einer kohärenten Schwingung stimuliert; dabei wird gleichzeitig eine kohärente Lichtwelle bei der Stokesfrequenz  $\omega_s = \omega_p - \omega_v$  ( $\omega_v$  = Molekül-Schwingungsfrequenz) abgestrahlt. Durch die stimulierte Stokesemission wird eine Besetzungsinversion erzeugt. Bei noch höherer Laserleistung koppeln die Laser- und die Stokeswelle und erzeugen die Antistokeswelle. Diese stimulierte Anti-Stokes-Emission ist ein parametrischer Prozeß, der damit zu keiner Änderung der Besetzung der Molekülzustände führt.

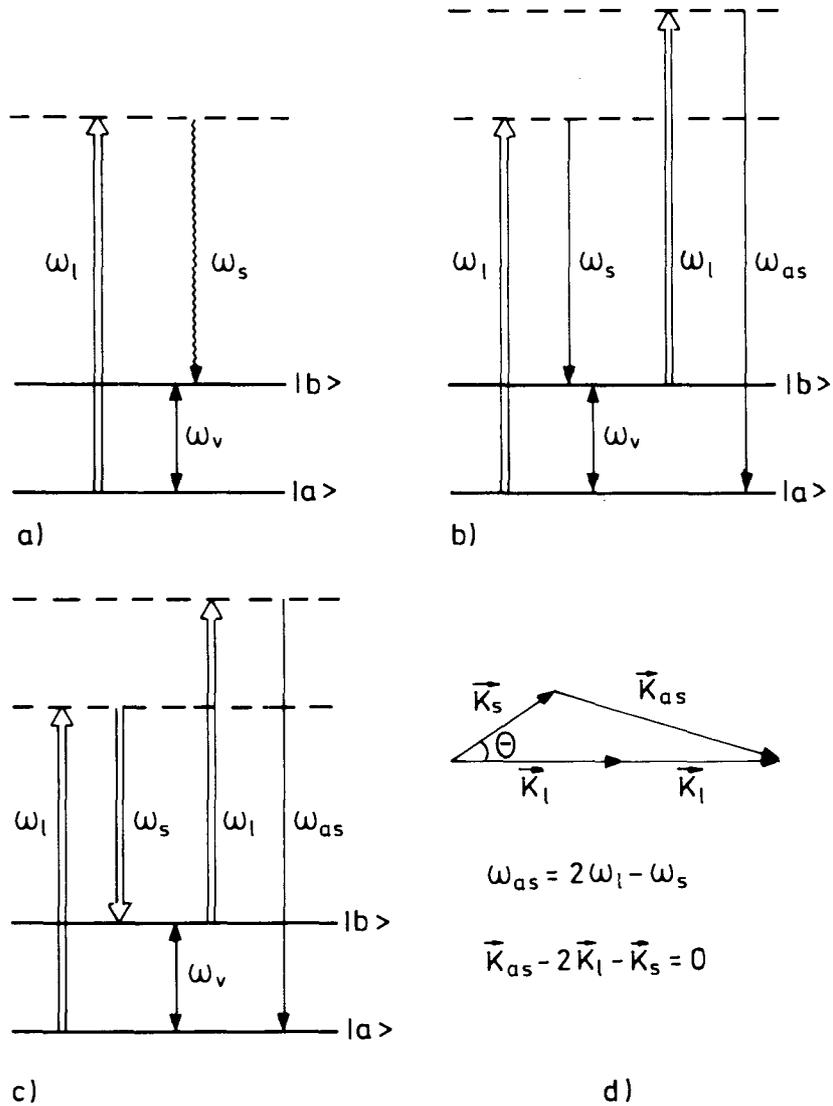
Der stimulierte Raman-Streuprozess ist in Abb. 3.2b dargestellt. Durch Einstrahlung nur eines Laser wird meist nur die stärkste Raman-Mode

stimuliert. Man hat deswegen keine Möglichkeit, den Ramanübergang des Moleküls selektiv auszuwählen. Diese Eigenschaft verhindert die Anwendung dieser Methode in der Molekülspektroskopie.

Anders ist es, wenn man das ramanaktive Medium gleichzeitig mit zwei Laserfrequenzen ( $\omega_1$  bzw.  $\omega_5$ ) bestrahlt, deren Frequenzdifferenz auf die gewünschte Raman-Resonanzfrequenz ( $\omega_1 - \omega_5 = \omega_V$ ) abgestimmt wird. Dadurch kann man die stimulierte Antistokes-Emission für jeden ramanaktiven Molekülübergang selektiv und mit sehr hoher Effizienz erzeugen. Abb. 3.2.c zeigt das Energiediagramm des CARS-Prozesses im  $H_2$ . In Abb. 3.2.d sind die Energie- und Impulserhaltung bei CARS dargestellt.

Weil die nichtlineare Ramanstreuung auch ein parametrischer Prozeß ist, wird die Signalintensität proportional zur Besetzungsdifferenz. Dies steht im Gegensatz zur spontanen Ramanspektroskopie, in der das Signal nur von der Besetzung der Anfangsniveaus abhängt. Aus demselben Grund erfordert CARS eine Phasenanpassung (siehe Abb. 3.2d und Abschnitt A.2), die durch die Einstellung des Winkels zwischen beiden Laserstrahlrichtungen erzeugt wird. Für Gase unter 1 bar Druck wird die Bedingung für die Phasenanpassung schon bei kollinearen Strahlen gut erfüllt.

Es ist möglich, die kohärente Ramanstreuung in verschiedener Weise zu betreiben. Man kann die Informationen erhalten, indem man die Änderung der Intensität des Stokeslasers (Raman-Gain) oder des Pumplasers (Inverse-Raman) nachweist. Man kann auch die Polarisationsänderung von einem der beiden Laserstrahlen (RIKE) messen oder wie bei CARS die Antistokesemission nachweisen. Alle diese nichtlinearen Methoden haben die Selektivität des Molekülzustandes und die hohe Nachweis-Empfindlichkeit gemeinsam. CARS hat darüber hinaus noch einige weitere Vorteile, z.B.



**Abb. 3.2** Energieschema für spontane Ramanstreuung eines Zweiniveausystemes (a), für stimulierte Ramanstreuung (b), und für CARS (c). Die dicken Pfeile symbolisieren das eingestrahelte Laserlicht und die dünnen Pfeile die stimulierte Emission. In (d) ist die Impulserhaltung schematisch dargestellt.

erfolgt der Nachweis des CARS-Signals nicht auf der Laserfrequenz selbst, sondern ist blauverschoben. Das erleichtert das Trennen des Laserlichtes und eventuell auftretender Fluoreszenz mit Filtern und dispersiven Elementen.

Die gesamte spektrale Information, die man mit CARS erhält, ist im resonanten Teil der Suszeptibilität 3. Ordnung enthalten.

Der Suszeptibilitätstensor 3. Ordnung besteht aus einem resonanten und einem nichtresonanten Anteil.

$$\chi^{(3)} = \chi_r'{}^{(3)} + i \chi_r''{}^{(3)} + \chi_{nr}{}^{(3)}$$

wobei  $\chi_r'{}^{(3)}$  und  $\chi_r''{}^{(3)}$  für den Real und Imaginar-Teil des resonanten und  $\chi_{nr}{}^{(3)}$  für den nichtresonanten Anteils steht. Die nichtresonante Suszeptibilität verursacht bei CARS ein Untergrund-Signal, das die Nachweisempfindlichkeit begrenzt. Die Interferenz des resonanten und nichtresonanten Teils des Suszeptibilitätstensors verursacht eine Linienasymmetrie. Dieser nichtresonante Untergrund läßt sich jedoch durch geeignete Polarisation der CARS-Laser aufgrund der Symmetrieeigenschaft des Mediums vermindern (siehe 3.2.4 und A.6).

Die Intensität des Antistokes-Signals, das durch Pump- und Stokes-Laser erzeugt wird, ist in vereinfachter Weise durch die Gleichung

$$P_{as} = C (\Delta N)^2 (P_l)^2 P_s$$

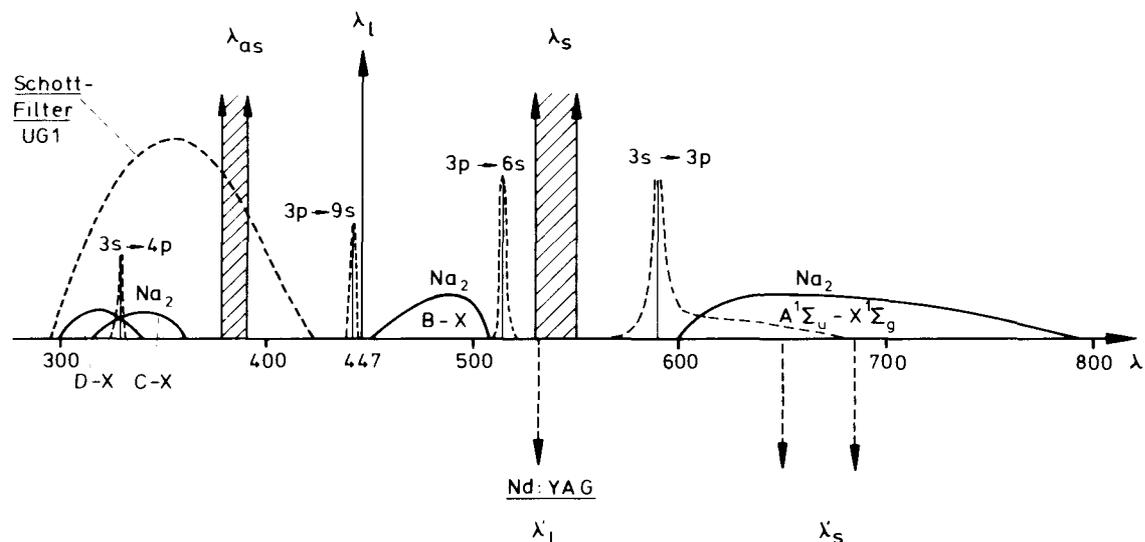
gegeben, wobei  $P_l$ ,  $P_s$  und  $P_{as}$  die Leistung des Pump- und Stokes-Laser und des Antistokes-Signals sind.  $\Delta N$  ist die Differenz der Besetzung der beiden am Ramanübergang beteiligten Niveaus und  $C$  ist ein apparatur- und mediumspezifische Konstante

Eine ausführliche Beschreibung der CARS-Methode findet man im Anhang A. Als nächstes wird der Aufbau der für dieses Experiment entwickelten CARS-Apparatur im Detail beschrieben.

Der Aufbau des CARS-Experimentes wurde zu Beobachtung von Gasen bei moderaten Drücken konzipiert, so daß die Bedingung der Phasenanpassung auch bei kollinear Anordnung erfüllt ist. Räumliche Auflösung ist nicht nötig. Der Fokus der CARS-Laser muß nur im Strahlbereich des Blitzlampen gepumpten Farbstofflasers liegen, der Natrium in den  $3^2P$ -Zustand anregt. Das untersuchte System besteht aus einer Mischung von Wasserstoff und Natriumdampf. Daher muß man bei der Auswahl des Lasersystems für CARS berücksichtigen, daß die Wellenlängen der verwendeten Laser den Energiebereich der Wasserstoff-Ramanübergänge abdecken, ohne daß eine der drei Wellenlängen durch den Natrium-Wasserstoff-Komplex absorbiert wird. Um die Ramanübergänge der ersten fünf Schwingungsniveaus des Wasserstoffmoleküls zu messen, muß man einen Energiebereich von  $3000\text{cm}^{-1}$  bis  $4200\text{cm}^{-1}$  durchstimmen. Wegen des großen spektralen Abstandes der Wasserstoff-Ramanlinien ist die Anwendung einer Multiplex-CARS-Methode (siehe Abschnitt A.1) an diesem System ungünstig. Daher werden in diesem Experiment zwei schmalbandige abstimmbare Farbstofflaser verwendet, von denen einer bei fester Wellenlänge betrieben wird (Pumplaser), während der andere Laser (Stokeslaser) über den Stokes-Frequenzbereich durchgestimmt wird. Die Verwendung der verdoppelten Nd:YAG-Laserfrequenz ( $532.21\text{nm}$ ) als Pumpfrequenz ist bei diesem Experiment nicht sinnvoll, weil dann der Stokes-Frequenzbereich mit der verbreiterten Na-D-Absorptionslinie und dem  $\text{Na}_2(\text{A-X})$ -Absorptionsband zusammenfallen würde.

In Abb. 3.3 sieht man ein vereinfachtes Diagramm der druckverbreiterten Absorptionslinien des atomaren und molekularen Natriums mit den Wellenlängen der beiden CARS-Laser. Ausserdem ist die Lage der Antistokes-Emission für die Übergänge  $v=0$   $Q(0)$  des Wasserstoffmoleküls

eingetragen. Die Wellenlängen der Laser sind so gewählt, daß sowohl die Laserstrahlen als auch die Antistokes-Emission ohne Absorption durch die Natriumzelle gehen.



**Abb. 3.3** Vereinfachtes Diagramm der druckverbreiterten Absorptionslinien des atomaren und molekularen Natriums. Dabei sind die Wellenlänge des Pump lasers bzw. der Wellenlängebereich des Stokes lasers und der Antistokesemission für CARS in  $H_2$ -Molekül sowie die entsprechende Wellenlänge (Pfeile nach unten) bei der Benutzung eines der Nd:Yag Laser für CARS dargestellt. Das Transmissionsprofil eines Schottfilters UG1 (siehe Text) ist auch wiedergegeben.

Ein wichtiger Bestandteil bei diesem CARS-Experiment ist die Referenz-Zelle. Das Referenz-Signal wird durch einen Vierwellenmischen-Prozeß an Argon in der Referenz-Zelle erzeugt. Da die Abhängigkeit dieses Signals von der Laserleistung genau dasselbe wie bei CARS ist, und der gesamte optische Aufbau für das Referenz- und das CARS-Signal identisch ausgeführt ist, läßt sich die Abhängigkeit des CARS-Signals von der Laserintensität und die

Transmissionseigenschaft des optischen Aufbaus nahezu kompensieren.

### 3.2.2 Die Laser für CARS

Weil CARS ein nichtlinearer Prozeß ist, werden gepulste Laser mit kurzer Impulsdauer und hoher Spitzenintensität bevorzugt. Man verzichtet allerdings auf die höhere spektrale Auflösung, die man mit kontinuierlichen Lasern erreichen kann.

In diesem CARS-Experiment werden zwei Farbstofflaser desselben Typs (Lambda-Physik FL 2002) verwendet. Beide Farbstofflaser wurden von demselben Excimerlaser (Lambda-Physik EMG 200) mit XeCl-Gasfüllung gepumpt. Damit wird die Synchronisierung der beiden Farbstofflaser automatisch gewährleistet. Die zeitliche Überlagerung der beiden Farbstoff-Laserimpulse in der Meß-Zelle erfolgt durch einen Abgleich des optischen Weges.

Der verwendete Excimerlaser liefert Laserimpulse mit einer Energie von 500mJ und einer Zeitdauer von 15ns bei einer Wellenlänge von 308nm. Der Laserstrahl wird mit Hilfe eines Strahlteilers im Verhältnis 70% zu 30% geteilt. Der Strahl mit der größeren Leistung wird zum Betreiben des Pumplaser verwendet. Der Excimerlaser kann mit einer Repetitionsrate bis zu 10 Hz betrieben werden. Die Gasmischung hat eine Lebensdauer von ca.  $5 \times 10^5$  Schüssen.

Der erste Farbstofflaser wird fest auf die Wellenlänge von 447nm eingestellt, was eine geeignete Wellenlänge für die Na-H<sub>2</sub>-Gasmischung darstellt. Als Farbstoff wird eine Lösung von Coumarin 2 in Methanol verwendet. Mit diesem Farbstoff hat der Pumplaser bei der angegebenen

Wellenlänge einen Wirkungsgrad von ca. 13%. Bei einer Pumpenergie von 300mJ aus dem Excimerlaser liefert der Farbstofflaser unmittelbar am Laserausgang ca. 40mJ.

Der Stokeslaser wird im Spektralbereich von 520nm bis 550nm durchgestimmt. Bei diesem Laser wird eine Lösung von Coumarin 307 in Methanol verwendet. Der Wirkungsgrad dieser Farbstofflösung beträgt je nach Wellenlänge im oben angegebenen Spektralbereich ca. 5% bis 10%, was einer Energie von ca. 8 bis 15mJ entspricht. Die Linienbreite beider Farbstofflaser beträgt jeweils ca.  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Das Polarisationsverhältnis der beiden Laser beträgt ca. 5:1 in vertikaler Richtung.

Das Intensitätsverhältnis von ca. 4:1 der beiden Farbstofflaser optimiert das CARS-Signal für maximale Intensität bei gleichzeitigem Vermeiden der Sättigung der CARS-Übergänge. Dabei hat man zu beachten, daß das CARS-Signal mit dem Quadrat der Leistung des ersten Farbstofflasers steigt, aber linear mit der Leistung des zweiten Farbstofflasers. Die Sättigung eines CARS-Überganges erfolgt durch stimulierte Stokes-Emission, die linear mit den Leistung beider Laser ist.

Die wichtigsten Daten der beiden Farbstofflaser sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

### 3.2.3 Optischer Aufbau

Die mehrfache Strahlumlenkung bis zur Zelle wird mit  $90^\circ$  Prismen bewerkstelligt. Das Zusammenkoppeln beider Strahlen erfolgt durch einen dichroitischen Spiegel (DS1 in Abb. 3.1), der bei 447nm ca. 98% reflektiert und von 500nm bis 550nm ca. 95% transmittiert. Durch den Aufbau mit

=====		
Farbstofflaser	Pumplaser	Stokeslaser
Farbstoff	Coumarin 2	Coumarin 307
Lösungsdichte †	1,5g/l	3,4g/l
Pumpenergie (308nm)	350mJ	150mJ
Ausgangenergie (max.)	45mJ (447nm)	15mJ (520nm)
Impulsdauer	10ns	10ns
Strahldivergenz	0,5mrad	0,5mrad
Strahldurchmesser	1,5mm	1,5mm
Polarisationsgrad	5:1 Vertikal	5:1 Vertikal
Excimerlaser-Wellenlänge		308nm (XeCl)
Pulsenergie bei neuer Gasmischung		500mJ

(†) Angegeben für Oszilator und Vorverstärker. Die Dichte im Hauptverstärker beträgt ein Drittel dieses Wertes (Lösungsmittel Methanol).

=====

**Tabelle 3.1:** Technische Daten über die Excimer-gepumpten Farbstofflaser

Prismen wird die Polarisationsrichtung am dichroitischen Spiegel vorwiegend vertikal für den Pumplaser und horizontal für den Stokeslaser. Um das Polarisationsverhalten beider Laser zu verbessern, werden vor dem dichroitischen Spiegel in beiden Strahlengängen Polarisatoren eingesetzt.

Dazu dienen Glan-Prismen mit einem Lösungsvermögen von  $10^{-6}$ . In den Strahlengang des Pumplaserstrahls wird unmittelbar vor dem dichroitischen Spiegel ein Soleil-Babinet-Kompensator aus Quarz (B. Halle Nachfl)

eingebaut. Dieser dient dazu, den richtigen Polarisationswinkel von  $60^\circ$  zwischen beiden Laserstrahlen einzustellen. Damit kann der nichtresonante Untergrund unterdrückt werden (siehe Abschnitt 3.5.4)

Der gesamte Verlust in jedem der beiden Strahlengänge beträgt ca. 55% der Strahlintensität. Der größte Verlust wird durch Reflexion an den nicht vergüteten Prismen verursacht.

Mit den 200mm Linsen, die gleichzeitig als Zellen-Fenster dienen, werden beide Laser auf ca.  $84\mu\text{m}$  Strahl-Durchmesser in der Zellenmitte fokussiert. Für den LFDL-7 Laser beträgt der Durchmesser des Fokus, aufgrund der größeren Strahldivergenz, ca. 1 mm. Die Durchmesser wurden mit einem Diodenarray (Reticon) mit einer Auflösung von  $24\mu\text{m}$  gemessen. Der größere Durchmesser des LFDL-7-Lasers ist erwünscht, um Schwierigkeiten mit der Diffusion der angeregten Wasserstoff-Moleküle aus dem CARS-Laserstrahl zu vermeiden. Die Konfokallänge beträgt in beiden Zellen ca. 90mm. In diesem Volumen wird der Hauptanteil (71%, /A.12/) des CARS-Signals erzeugt.

Ein dichroitischer Spiegel (DS2) sorgt unmittelbar nach der Meßzelle für die Auskopplung des Antistokes-Signals. Der Spiegel DS2 ist bei der Antistokes-Wellenlänge hochreflektierend und hat eine Transmission von ca. 95% bei der Wellenlänge des Pump- und des Stokeslasers.

Mit dem Auskoppelspiegel wird zusätzlich zum Antistokes-Signal noch ca. 3% der Intensität von Pump- und Stokeslaser reflektiert. Um dieses Laserlicht zu unterdrücken, wird noch ein dielektrisches Kantenfilter (KF in Abb. 3.1) und zusätzlich eine Farbfilter (Schott UG1, siehe Abb.3.3 für Transmissionskurve) verwendet. Dieses Farbfilter hat eine Transmission unter  $10^{-5}$  bei der Wellenlänge der beiden Laserstrahlen und läßt über 10%

bei dem Antistokes-Frequenzbereich durch.

### **3.2.4 Nachweiswahrscheinlichkeit und Signaluntergrund bei CARS-Messungen**

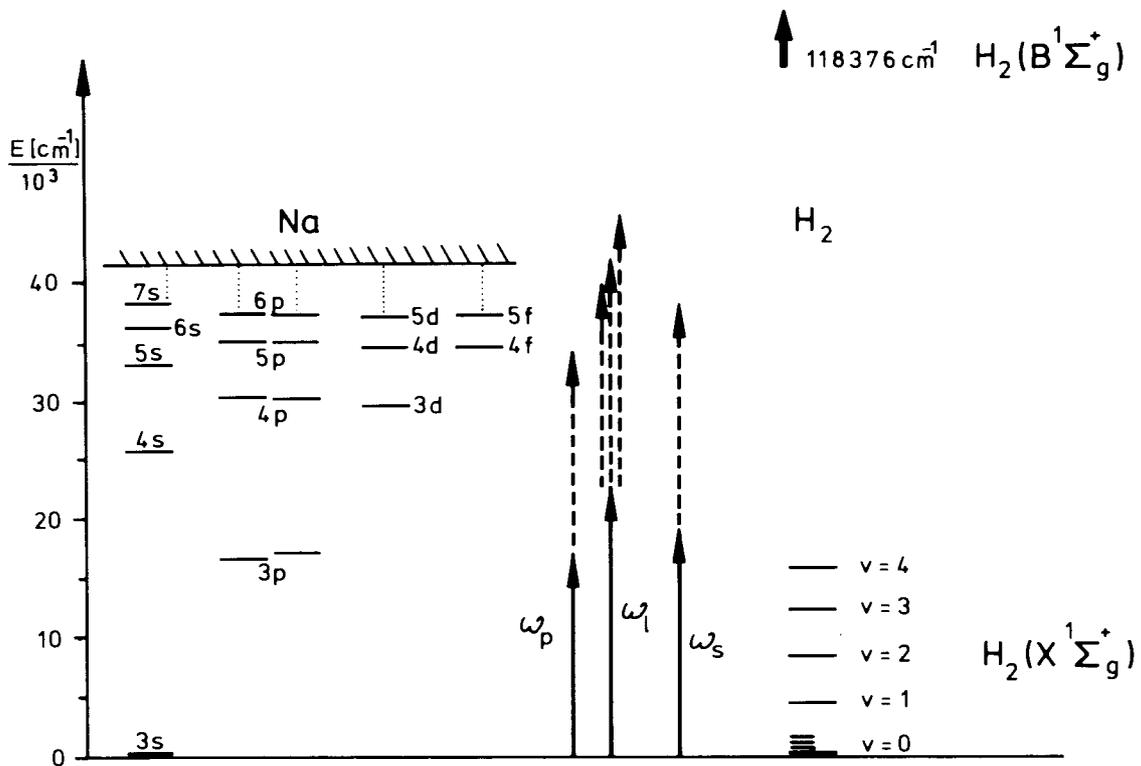
Mit der beschriebenen Apparatur kann man ca.  $10^{12}$  Wasserstoff-Moleküle pro  $\text{cm}^3$  und Quantenzustand nachweisen. Diese Empfindlichkeit wurde bei reinem Wasserstoff mit der Q(1)-Linie bestimmt, deren Besetzung durch die Boltzmannverteilung gegeben ist. Für eine schwache Linie wird die Empfindlichkeit durch den nichtresonanten CARS-Untergrund begrenzt (siehe Anhang A.6).

Bei reinem Wasserstoff wird dieser Untergrund durch die Flügel der Q(1)-Linie verursacht. Der CARS-Untergrund wird größer, wenn man Natriumdampf in der Zelle hat.

Der Natriumdampf erzeugt zwei verschiedene Untergrundsignale: Einen kohärenten nichtresonanten Untergrund, der auf die nichtlineare Suszeptibilität des Natriums zurückzuführen ist, und einen inkohärenten Untergrund, der durch Fluoreszenz von hoch angeregtem atomarem Natrium verursacht wird. Der erste Anteil wird synchron mit dem CARS-Signal erzeugt und kann, wie am Ende dieses Abschnitts beschrieben ist, durch Polarisierung der CARS-Laser minimiert werden. Den zweiten Anteil, der zeitlich verzögert erscheint, kann man durch geeignete Wahl der Torzeit am Boxcar-Integrator teilweise abtrennen. Mit Na als Beimischung zu  $\text{H}_2$  konnte so eine Nachweiswahrscheinlichkeit von  $10^{13}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$  und Quantenzustand erreicht werden.

Natrium hat in Vergleich zum Wasserstoff eine sehr niedrige Ionisationsschwelle, die bei 5.14eV liegt. Abb. 3.4 zeigt ein

Energiediagramm der elektronischen Zustände des Natriums, zusammen mit der Photonenenergie der CARS-Laser und den Schwingungsniveaus des Wasserstoffmoleküls. Der nichtresonante Untergrund wird um so größer, je näher an einer atomaren Resonanz man mit den CARS-Lasern anregt. Hinzu kommt, daß durch Zweistufen-Prozesse höhere Natriumzustände angeregt werden können, die dann fluoreszieren können. Wie oben schon erwähnt, führt genau dieser Punkt dazu, daß man hier kein CARS-Lasersystem auf Basis eines Nd:YAG-Lasers verwenden kann.



**Abb. 3.4** Energieschema des atomaren Natriums mit Schwingungszuständen des H<sub>2</sub>-Moleküls. Die Energie der drei verwendeten Laserphotonen und die möglichen Zweiphotonen-Kombinationen sind dabei dargestellt.

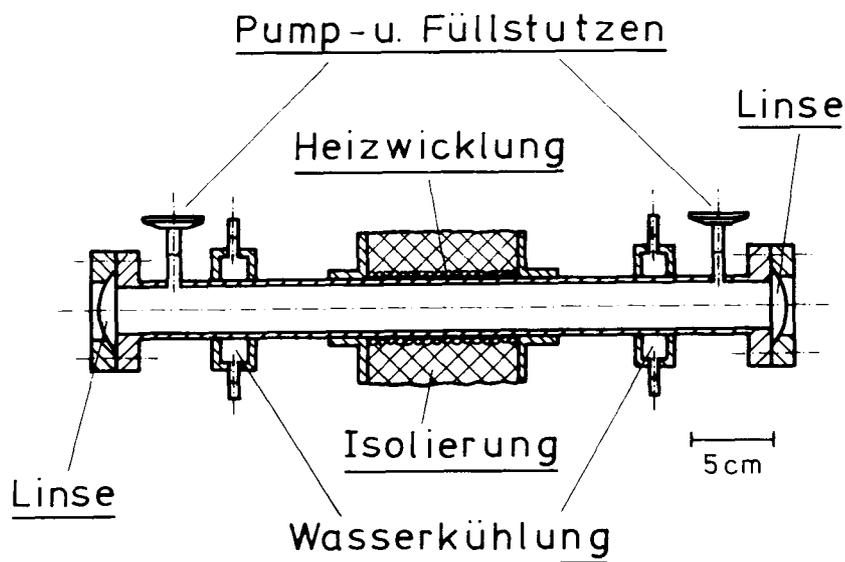
Der kohärente nichtresonante Untergrund verursacht zusätzlich eine Asymmetrie des Linienprofils. Dieser nichtresonante Untergrund läßt sich aber durch eine geeignete Wahl der Polarisierung von Pump- und Stokeslaser vermindern. Wie in A.6 gezeigt wird, erreicht man das bei einem Winkel von  $60^\circ$  zwischen den Polarisationsrichtungen der beiden Laser. Durch einen Polarisator im Antistokes-Strahlengang wird das nichtresonante Untergrundsignal blockiert. Um den richtigen Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen der beiden Laser einzustellen, verstimmt man die CARS-Laser-Wellenlänge weg von jeder Raman-Resonanz oder ersetzt Wasserstoff durch Argon und justiert den Babinet-Soleil-Kompensator, bis das Untergrundsignal minimiert ist. Damit wird zwar die Signalintensität um den Faktor 10 bis 30 schwächer, aber gleichzeitig das Signal/Rausch Verhältnis für die schwachen Linien verbessert. Ausserdem zeigen die Linien ohne den Untergrund ein symmetrisches Profil, so daß die Spektren einfacher auszuwerten sind.

### 3.3 Die Meßzellen

Die Meßzelle (Abb. 3.5), die das Natriumdampf-Wasserstoff-Gemisch enthält, wurde nach dem Muster eines Heat-Pipe-Ofens (HPO) gebaut, wie er von Vidal vorgeschlagen wurde /23/. Durch das Arbeitsprinzip eines HPO wird das Natrium in der wärmeren Zone des Rohres verdampft, durch Konvektion zu der kühleren Zone geleitet und kondensiert dort wieder. Das kondensierte Natrium fließt dann wegen der Kapillaritätseigenschaft eines feinen Gitters, das an der Innenwand des Rohres liegt, zu der wärmeren Zone zurück. Die Vorteile dieser Konstruktion sind: Die beiden Fenster werden bei Zimmertemperatur gehalten; trotzdem kondensiert dort kein

Natriumdampf. Die Dichte des Natriums ist über die beheizte Zone konstant. Als Puffergas wird Wasserstoff verwendet, das gleichzeitig das zu untersuchende Molekül ist. Im hier beschriebenen Experiment wird der Heat-Pipe-Ofen unterkritisch betrieben, das heißt, der Puffergasdruck wird immer höher als das Natrium-Dampfdruck eingestellt /23/.

Die Zellenlänge beträgt 400mm mit einer 150mm langen beheizten Zone in der Mitte. Der Innendurchmesser beträgt 25mm. Als Fenster werden zwei Linsen mit je 200 mm Brennweite verwendet. Diese Linsen dienen dazu, den Pump- und den Stokes-Laserstrahl auf die Mitte der Zelle zu fokussieren und wieder zu kollimieren.



**Abb. 3.5** Schnittzeichnung der Meßzelle mit den Fenstern, Heizelement und Kühlkörper.

Die Beheizung der Zelle erfolgt durch einen elektrischen Heizdraht, der auf der Aussenwand des Heat-Pipe-Ofens angebracht ist und mit einer

stabilisierten Spannung betrieben wird. Zur Bestimmung der Temperatur dient ein Thermoelement. Eine genauere Bestimmung der Temperatur erfolgt durch die Analyse des CARS-Rotationsspektrums für den Grundzustand der H<sub>2</sub>-Moleküle (vgl. Abschnitt 4.4). Um den Restgas-Druck bei evakuierter Zelle zu bestimmen, wird für den niedrigen Druckbereich eine Penningröhre verwendet. Der Druck des Puffergases, der im Bereich von 1 bis 1000mbar liegt, wird mit Hilfe eines MKS-Baratrons bestimmt. Ein Manometer wird zusätzlich verwendet, um den Argondruck in der Referenz-Zelle im Bereich von 1 bis 3 bar zu messen.

Die Referenzzelle besteht aus einem Stahlrohr mit den gleichen Abmessungen wie der Meßzelle. Diese Zelle wird mit Argon bei einem Druck von 2,5 bar gefüllt und bei Raumtemperatur betrieben. Wie bei der CARS-Zelle bestehen die Fenster der Referenzzelle auch aus Linsen mit je 200mm Brennweite.

### **3.4 Pumplaser für die Anregung des atomaren Natriums**

Die Anregung des atomaren Natriums erfolgt durch einen blitzlampengepumpten Farbstofflaser (Candela LFDL-7), der auf eine der Natrium D-Linien abgestimmt wird.

Der Laser besitzt eine im Simmermode betriebene Blitzlampe, die über ein Thyatron angesteuert wird. Die Abstimmung der Wellenlänge erfolgt durch drei Prismen, die manuell eingestellt werden. Die Wellenlänge wird mit einem Wavemeter (Candela LS-1) überwacht, das über eine Genauigkeit von 0,25cm<sup>-1</sup> absolut verfügt. Die Linienbreite des LFDL-7 Lasers beträgt ca. 5 cm<sup>-1</sup>. Mit dieser Linienbreite kann man die beiden Natrium D-Linien (Na(3<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>, 3<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)) auflösen und getrennt anregen.

Die wichtigsten Daten des LFDL-7 Lasers sind in der Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Nenndurchschnittsleistung	7 Watt
Repetitionsrate	bis 10 Hz
Energie pro Impuls mit R6G bei 1Hz	0,7 J
Amplitudenjitter	$\pm 5\%$
Strahldivergenz	0,3 bis 0,5 mR
Strahldurchmesser	6 mm
Linienbreite (mit drei Prismen bei 10Hz)	$5 \text{ cm}^{-1}$
Pulsdauer	(FWHM 1,4 $\mu\text{sec}$ )
Synchr. Jitter	$\pm 10 \text{ nsec}$
Farbstoff-Reservoir-Volumen	20 l

**Tabelle 3.2:** Technische Daten des LFDL-7 Farbstofflasers.

Wegen der großen Pumpenergie aus der Blitzlampe (ca. 200J) ist die Lebensdauer des Farbstoffs auf etwa  $10^5$  Schüsse begrenzt. Deshalb ist es schwierig während einer Messung die Laserleistung konstant zu halten. Wegen der thermischen Instabilität schwankt die Wellenlänge der Laserlinie um etwa 0,1nm. Die Schwankung der Wellenlänge vermindert die spektrale Auflösung und verursacht dadurch die größten Schwierigkeiten bei der Anregung der Natrium D-Linien.

Das zeitliche Verhalten der Anregungsimpulse wird nicht vom Laser

bestimmt, sondern von einem Puls-Schneide-System ausserhalb des Laserresonators.

Wegen des optischen Aufbaus und insbesondere wegen der ungünstigen Transmissionseigenschaften der zur Strahlumlenkung verwendeten dichroitischen Spiegel bei den Wellenlängen, erleidet der LFDL-7 Laserstrahl auf dem Weg zur Meßzelle große Verluste. Die Energie des Laserimpulses beträgt in der Mitte der Zelle ca. 5% der ausgesandten Laserimpulsenergie.

### **3.5 Puls-Schneide-System**

Die Dauer des Laserimpulses aus dem LFDL-7 Laser beträgt von ca 1,4  $\mu$ s bis zu 2,5  $\mu$ s je nach der Laserleistung. Um die Länge des Lasersimpulses zu begrenzen und um eine annähernd rechteckige Impulsform zu erhalten, wird ein Puls-Schneide-System verwendet. Als Puls-Schneider dient eine Pockels-Zelle (Candela PS-1 mit ein KDP-Kristall). Weil die Pockels-Zelle und der dazugehörige Polarisator keine Vergütung haben, werden sie ausserhalb des Laserresonators eingebaut. Die Dauer des Laserimpulses läßt sich damit bis zu einer Dauer von maximal 500ns einstellen, mit einer Anstiegszeit von ca. 5ns. Mit dem Puls-Schneider liegt der gesamte Synchronisations-Jitter unter  $\pm 5$ ns.

### **3.6 Datenerfassung und -verarbeitung**

Das CARS- und Referenz-Signal wird nach den Filtern mit Hilfe einer 200mm Linse in eine 5m lange optische Faser mit einem Kerndurchmesser von 1mm eingekoppelt. Durch sie werden beide Signale zu den jeweiligen Photomultipliern geleitet. Der Verlust an Lichtintensität beim Transport durch die Faser liegt bei der Antistokes-Wellenlänge bei ca. 10%. Er

entsteht hauptsächlich bei der Einkopplung des Signals in die Quarzfaser.

Die beiden Photomultiplier (Typ RCA 1P28B mit Bialkali ( $K_2CsSb$ ) Photokathoden) sind mit den Signalverstärkern und entsprechenden Spannungsversorgungen in einem elektrisch abgeschirmten Gehäuse untergebracht. Die Verstärker (Tektronix AM502) dienen zur Impedanzanpassung zwischen den Photomultipliern und den Boxcar-Integratoren.

Der Boxcar-Integrator (PAR Box-Car 152 mit zwei Einschüben 154) wird im "Sample und Hold"-Mode betrieben. Die beiden Ausgangssignale des Box-Car werden dann mit einem Analog/Digital-Wandler (Bi-Ra 5301, 12bits, 32-Kanäle) digitalisiert.

Mit ähnlichen Verfahren wurde ein Signal für die Intensität der LFDL-7 Laser ermittelt. Ein kleiner Anteil der Intensität des LFDL-7 Lasers wird mit einer Photodiode gemessen. Dieses Signal wird mit einem Boxcar-Integrator integriert und mit dem oben genannten A/D-Wandler digitalisiert. Die drei digitalisierten Signale werden bearbeitet und auf einer Winchester-Platte gespeichert.

### **3.7 Automatische Ansteuerung**

Für die Ansteuerung der Apparatur, zur Datenerfassung und -weiterverarbeitung wird ein Prozeßrechner, Typ PDP11/23 verwendet. Der Rechner wird mit Hilfe eines CAMAC-Interface mit dem Experiment verbunden.

Durch einen programmierbaren Pulsgeneratoreinschub (Sension 1351) werden sowohl der LFDL-7 als der Excimerlaser getriggert. Mit diesem Pulsgenerator lassen sich Zeitverzögerungen von 0 bis  $\pm 1s$  mit einer

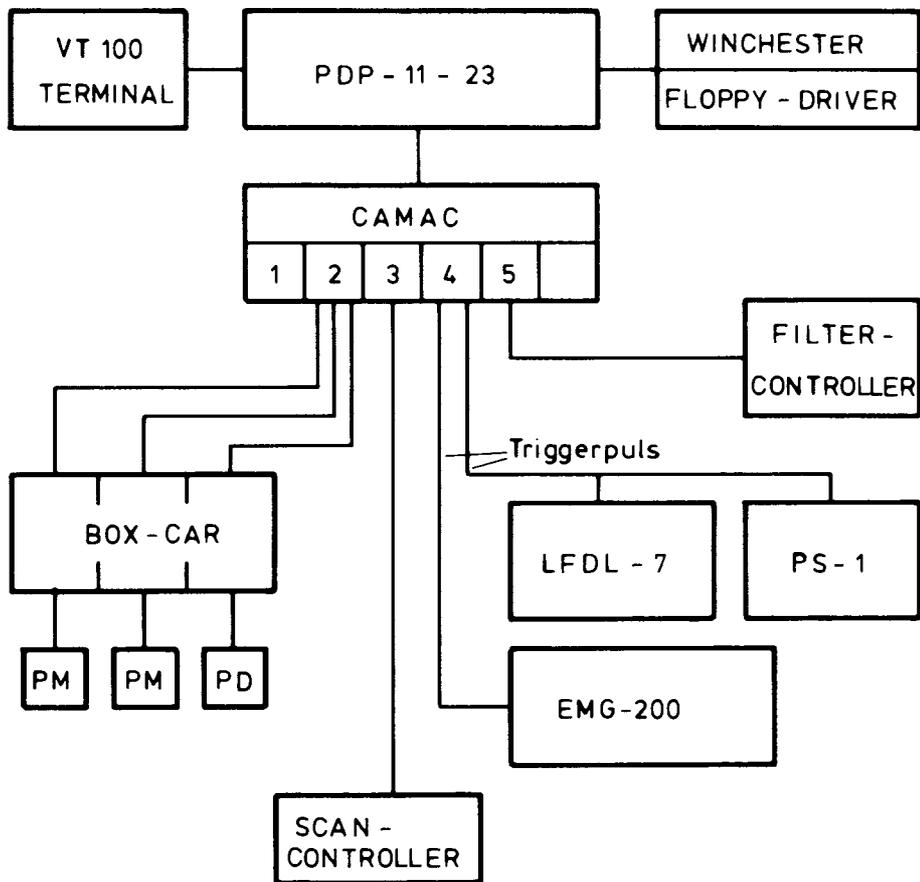
Zeitauflösung von 10ns einstellen. Abb.3.6 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus fuer die automatische Ansteuerung.

Die Wellenlängenverstimmung beim Stokeslaser erfolgt über die Ansteuerung der Scanelektronik (Lambda-Physik FL512-A), die den Schrittmotor des Farbstofflasers betreibt. Für die Ansteuerung werden mit einem D/A-Wandler (Kinetik Systems 3112 DAC) zwei Steuer-Signale erzeugt. Ein Motorschritt entspricht einer Verstimmung der Wellenlänge von 0,00084nm.

Ein TTL-Pulsgenerator (Dornier Dig./out) wird verwendet, um das Ein- und Ausschalten eines Satzes von bis zu sechs Metallschicht-Neutralfiltern anzusteuern. Sie dienen zur Abschwächung des CARS-Signal, um es an den dynamischen Bereich des Photomultipliers anzupassen. Diese Neutralfilter sind notwendig aufgrund des großen dynamischen Bereiches des CARS-Signals. So beträgt das Intensitätsverhältnis zwischen der stärksten und schwächsten CARS-Linie bei Wasserstoff ca.  $10^7$ .

### **3.8 Meßverfahren**

Das Programm zur Durchführung der Messungen wurde in FORTRAN geschrieben. Das Programm ermöglicht das Experiment auf verschiedene Arten zu betreiben. Für zeitaufgelöste Messungen werden die CARS-Laser auf eine feste Ramanresonanz eingestellt und die Zeitverzögerung zwischen dem LFDL-7 Laser und den CARS-Lasern variiert. Für die Messungen von Spektren wird bei einer festen Zeitverzögerung die Wellenlänge des Stokes-Lasers durchgestimmt. In beiden Fällen werden für jeden Schuß die drei digitalisierten Signale aufgenommen, die Signalqualität überprüft, das



- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 1 - CAMAC - CONTROLLER                | PS-1 - PULSSCHNEIDESYSTEM                      |
| 2 - A/D - WANDLER                     | EMG - 200 - EXCIMER -LASER                     |
| 3 - D/A - WANDLER                     | LFDL-7 - BLITZLAMPENGEPUMPTE<br>FARBSTOFFLASER |
| 4 - PROGRAMMIERBARER<br>PULSGENERATOR | PM - PHOTOMULTIPLIER                           |
| 5 - DIG - OUT - PULSGENERATOR         | PD - PHOTODIODE                                |

**Abb. 3.6** Schematischer Aufbau der automatischen Ansteuerung

CARS-Signal durch das Referenz-Signal dividiert und über eine vorgegebene Anzahl von Schüssen gemittelt. Als guter Kompromiß zwischen Meßzeit und Signal/Rausch Verhältnis hat sich eine Mittelung über fünfzig Schüsse pro Meßpunkt ergeben. Für jeden Meßpunkt wird außerdem die statistische Standard-Abweichung berechnet und gespeichert.

Der Excimer-Laser bzw. der CARS-Laser werden normalerweise mit einer Repetitionsrate von 8 Hz betrieben. Die Repetitionsrate des LFDL-7 Lasers ist immer halb so groß wie die des Excimerlasers. Auf diese Weise mißt man das CARS-Signal abwechselnd ohne und mit Anregung des Natriums. Die beiden Signale werden getrennt bearbeitet und gespeichert. Zusätzlich wird der Korrelationskoeffizient zwischen dem Signal aus der CARS-Zelle und dem aus der Referenz-Zelle für jeden Meßpunkt errechnet und auf Bildschirm angezeigt. Er dient dazu, um die Qualität der Justierung der beiden CARS-Laser zu kontrollieren.

Am Ende des Datenfiles werden zusätzliche Informationen über das Experiment, wie die Temperatur, der Puffergasdruck und die Pumpwellenlänge, abgespeichert. Damit wird jede Messung vollständig dokumentiert.

## 4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

### 4.1 Einleitung

In diesem Abschnitt der Arbeit sind die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt. Im ersten Teil werden Spektren des Wasserstoffs im Grundzustand gezeigt sowie die damit zusammenhängende Methode zur Temperaturbestimmung vorgestellt.

Als nächstes werden die eigentlichen Ergebnisse vorgestellt, nämlich die Schwingungsbesetzung von  $H_2$  nach dem Stoß mit angeregtem Natrium, die Schwingungsrelaxation von hohen Schwingungszuständen und die Bestimmung des integralen Quenchquerschnittes mit der neuen experimentellen Methode. Am Schluß wird eine Aussage gemacht über die Rotationsverteilung des Wasserstoffs nach dem Quenchprozeß.

### 4.2 CARS-Spektren von Wasserstoff

$H_2$  hat als homonukleares Molekül kein Dipol-Übergangsmoment und seine Schwingung ist deswegen nicht infrarot aktiv. Das bedeutet, daß sich höhere Schwingungszustände weder durch optische Übergänge anregen noch durch Fluoreszenz nachweisen lassen. Es gibt daher wenige Experimente mit schwingungsangeregten Wasserstoff-Molekülen.

Tabelle 4.1 zeigt die Energie der Schwingungs- und Rotationsniveaus ( $v < 4$  und  $J < 7$ ) des  $H_2$ -Moleküls im elektronischen Grundzustand.

Aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Schwingungs-Zustand ist bei Zimmer-Temperatur praktisch nur das erste Niveaus ( $v=0$ ) besetzt. Tabelle 4.2 zeigt die relative

J \ v	0	1	2	3	4
0	2170,4	6331,6	10257,4	13952,7	17422,5
1	2288,9	6444,1	10364,2	14053,8	17517,9
2	2524,7	6668,2	10576,7	14255,0	17707,6
3	2875,9	7001,8	10893,0	14554,2	17989,8
4	3339,1	7441,8	11310,1	14948,5	18361,1
5	3910,5	7984,3	11824,2	15434,1	18817,9
6	4585,1	8624,8	12430,8	16006,4	19355,4
7	5357,6	9358,1	13124,5	16660,2	19968,2

**Tabelle 4.1:** Energie der H<sub>2</sub>-Rotations- und Schwingungsniveaus für den elektronischen Grundzustand X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>/24/ (cm<sup>-1</sup>)

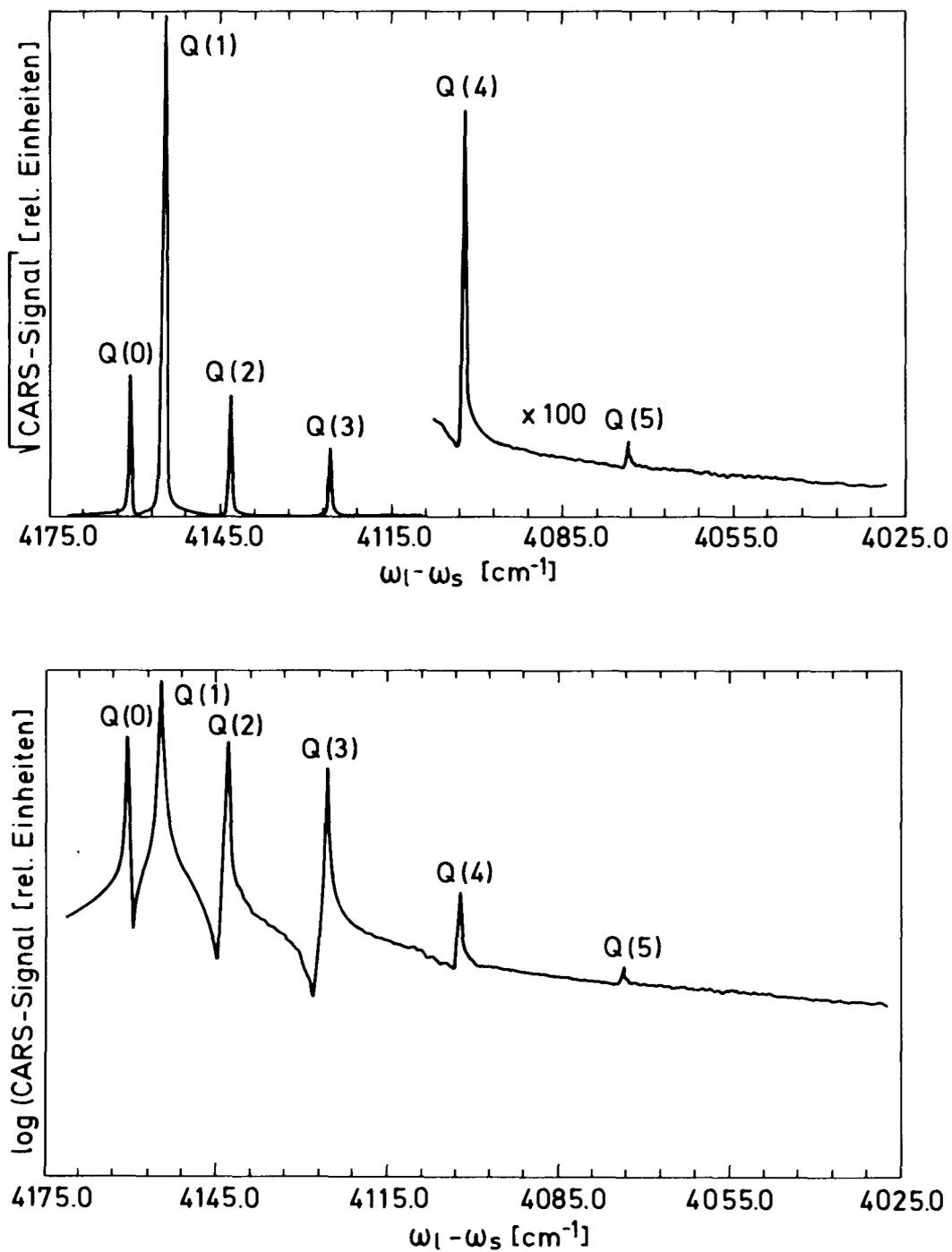
Besetzung der ersten zwei Schwingungs-Zustände (v=0 und v=1) bei drei verschiedenen Temperaturen. Man sieht, daß auch bei 600K die Besetzung von v=1 noch sehr gering ist.

Schwingungs- und Rotationsspektren des Wasserstoff-Moleküls kann man mit klassischer Raman-Spektroskopie messen. Diese Methode ist jedoch nicht sehr empfindlich. Hohe Nachweisempfindlichkeit und gleichzeitig hervorragende spektrale Auflösung läßt sich jedoch mit CARS (siehe Anhang A) erreichen. Abb. 4.1a zeigt ein CARS-Spektrum des Wasserstoff-Grundzustandes bei Zimmertemperatur. Gezeigt ist der Q-Zweig des Schwingungs-Grundzustandes ( $\Delta J=0$ , v=0→v=1). Man erkennt deutlich den Einfluß der Kernspin-Statistik. Die Wasserstoff-

T (K)	300	400	500	600
v=0/J=				
0	0,13	$0,99 \times 10^{-1}$	$0,80 \times 10^{-1}$	$0,67 \times 10^{-1}$
1	0,66	0,58	0,51	0,46
2	0,12	0,14	0,14	0,14
3	$0,92 \times 10^{-1}$	0,16	0,22	0,26
4	$0,43 \times 10^{-2}$	$0,13 \times 10^{-1}$	$0,25 \times 10^{-1}$	$0,37 \times 10^{-1}$
5	$0,10 \times 10^{-2}$	$0,63 \times 10^{-2}$	$0,18 \times 10^{-1}$	$0,34 \times 10^{-1}$
6	$0,18 \times 10^{-4}$	$0,22 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$0,27 \times 10^{-2}$
7	$0,14 \times 10^{-5}$	$0,47 \times 10^{-4}$	$0,37 \times 10^{-3}$	$0,15 \times 10^{-2}$
v=1/J=				
0	$0,28 \times 10^{-9}$	$0,31 \times 10^{-7}$	$0,51 \times 10^{-6}$	$0,31 \times 10^{-5}$

**Tabelle 4.2:** Relative Besetzung von H<sub>2</sub>-Molekül

Ramanspektren (Kernspin = 1/2) zeigen unterschiedliche Intensität für Para-H<sub>2</sub> (gerades J) und Ortho-H<sub>2</sub> (ungerades J) mit einem Verhältnis von 1 zu 3. Abb. 1b zeigt dasselbe Spektrum in einer logarithmischen Darstellung. Man erkennt die Linienasymmetrie, die durch die Interferenz zwischen Real und Imaginär Teil der nichtlinearen Suszeptibilität verursacht wird.



**Abb. 4.1** CARS-Rotationsschwingungsspektrum des H<sub>2</sub>-Moleküls im Schwingungsgrundzustand bei Zimmertemperatur (297K, 100mbar). Aufgetragen ist der Wurzel des CARS-Signal in linearer (a), und logarithmischer Darstellung(b). Im (b) ist die typische Asymmetrie der CARS-Linien sichtbar.

### 4.3 Linienauswertung

Die Besetzungsdifferenz beider Niveaus, die an einem Ramanübergang beteiligt sind, erhält man aus der Wurzel der Linienintensitäten. Ist in dem Signal ein nichtresonanter Untergrund enthalten, so wird die Linienintensität durch die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum des Linienprofils bestimmt. Wie in Abschnitt A.7 gezeigt ist, wird diese Differenz direkt proportional zur Besetzungsdifferenz.

Für alle experimentellen Bedingungen in dieser Arbeit ( $T=300\text{K}$  bis  $600\text{K}$ ,  $P_{\text{H}_2} < 1\text{bar}$ ) beträgt die Linienbreite eines Wasserstoff-Raman-Überganges ca.  $0.012\text{cm}^{-1}/25/$ . Diese Linienverbreiterung wird vorwiegend durch den Doppler-Effekt verursacht. Die CARS-Linienbreite wird durch die Faltung der beiden Laser-Linienbreiten und der Raman-Linienbreite gegeben. Die Linienbreite der beiden CARS-Laser beträgt ca.  $0.2\text{cm}^{-1}$ . Für das Linienprofil der beiden Laser sowie das des dopplerverbreiterten Raman-Überganges kann man in guter Näherung ein Gauss-Profil annehmen. Weil die Linienbreiten der CARS-Laser viel größer sind als die der Raman-Übergänge wird die CARS-Linienbreite einfach durch die Faltung der beiden Laserlinien gegeben, d.h.  $\Gamma = \text{SQRT}((\Gamma_1)^2 + (\Gamma_2)^2)$ , wobei  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  die beiden Laserlinienbreiten sind. Damit wird die CARS-Linienbreite bei der Linienauswertung als ein konstanter Parameter angenommen.

Die Abhängigkeit der CARS-Linienintensität von  $I$ , die durch den Placzek-Teller-Faktor gegeben wird, ist, wie in Abschnitt A.4 gezeigt ist, für den Q-Zweig beim Wasserstoff-Molekül konstant. Hingegen muß die Abhängigkeit des Raman-Querschnittes von der Schwingungsquantenzahl berücksichtigt werden (vgl. A17 in Anhang).

#### 4.4 Bestimmung der Temperatur aus einem CARS-Rotationsspektrum

Die Rotationsbesetzung wird unter thermischen Bedingungen durch eine Boltzmannverteilung beschrieben. Durch numerische Anpassung der Meßwerte kann daraus eine Temperatur bestimmt werden. Unter den experimentellen Bedingungen, unter denen das Spektrum in Abb. 4.1a erhalten wurde, war die Besetzung in  $v=1$  null (siehe Tabelle 4.2), so daß die Messung direkt die Besetzung wiedergibt. Die erhaltene Temperatur entspricht der Gastemperatur in der Zelle.

Für eine Boltzmann-Verteilung wird die Besetzung der  $J$ -Rotationsniveaus durch die Formel

$$\frac{N(J)}{N_0} = \frac{(2J+1)g_j}{Q(T)} e^{-(E(J)/KT)} \quad (4.1)$$

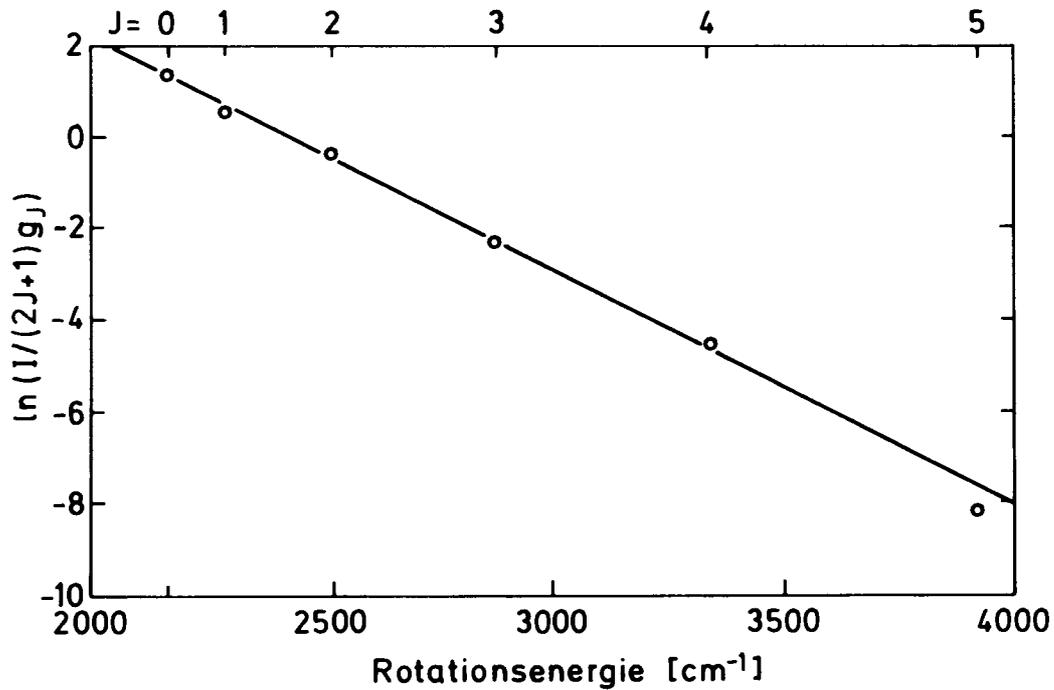
gegeben. Hierbei ist  $N(J)$  die Besetzung der Rotationsniveaus mit der Quantenzahl  $J$  und  $N_0$  die Gesamtzahl der Moleküle.  $E(J)$  ist die Energie des

$J$ -ten Niveaus und  $Q(T)$  ist ein Normierungsfaktor ( $Q(T) = \sum_{J=0}^{\infty} N(J)$ ).  $g_j$  ist

das statistische Gewicht der Kernspins.

In Abb. 4.2 ist  $\ln(l(J)/g_j(2J+1))$  gegen  $E(J)$  aufgetragen, wobei  $l(J)$  die Wurzel der CARS-Linien-Intensität für das  $J$ -te Rotationsniveau ist. Aus der Steigung dieser Kurve erhält man die Temperatur. Sie beträgt im Fall der gezeigten Messung  $T_{rot}=297K$ , was der Zimmertemperatur entspricht.

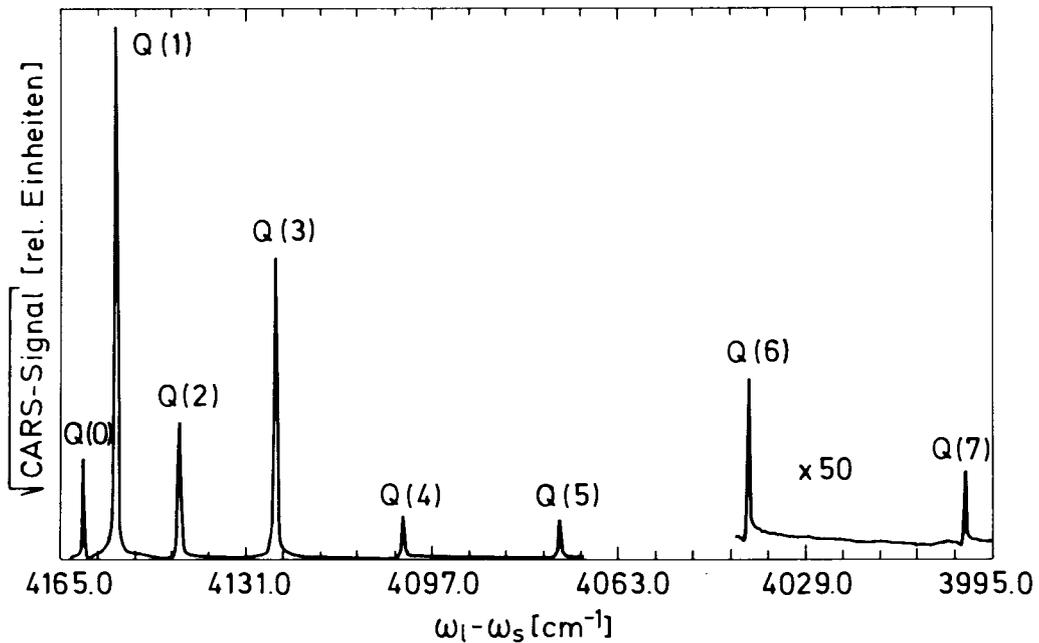
Durch dieses Verfahren kann man die Zellentemperatur bestimmen. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung durch dieses Verfahren beträgt



**Abb. 4.2** Bestimmung der Rotationstemperatur aus einem CARS-Spektrum. Aufgetragen ist  $\ln(I/(2J+1)g_J)$  gegen die Rotationsenergie. Die Angaben dieser Kurve entsprechen denen von Abb.4.1a. Aus der Steigung dieser Kurve erhält man unmittelbar  $1/kT$ . Die dadurch erhaltene Temperatur beträgt 297K.

ca.  $\pm 1\%$ .

Abb. 4.3 zeigt im Vergleich zum Abb. 4.1a ein Rotationsspektrum des  $\text{H}_2$ -Grundzustandes bei höherer Temperatur. Gezeigt sind die Linien Q(1) bis Q(7). Die Temperatur, die aus diesem Spektrum bestimmt wurde, beträgt 570K. Diese Temperatur stimmt auf etwa 2% mit einer Thermoelentmessung überein.



**Abb. 4.3** Q-Zweig des CARS-Rotationsschwingungsspektrums des  $H_2$ -Moleküls für den Schwingungsgrundzustand bei 570K und 100mbar. Aufgetragen ist die Wurzel des CARS-Signals.

#### 4.5 Elektronische Anregung der Natriumatome

Die Anregung der Na-Atome erfolgt mit einem blitzlampengepumpten Farbstofflaser, der auf eine der Natrium-D-Linien  $Na(3^2P_{1/2,3/2})$  abgestimmt wird. Es wird angestrebt, diesen Übergang der Natriumatome zu sättigen.

Mit dem Lasersystem, das im Abschnitt 3.4 beschrieben wurde, erzielt man in der Mitte der CARS-Zelle eine Laserintensität von ca.  $2MW/cm^2$  auf den Natrium-D-Linien (589.6nm). Die Energie des Laserimpulses beträgt dabei ca. 10mJ in der Mitte der Zelle mit einer Impulsdauer von ca.  $0,5\mu s$  und

einem Strahldurchmesser von ca. 1mm. Die Linienbreite des Lasers beträgt ca.  $5\text{cm}^{-1}$  und ist damit viel größer als die Linienbreite der Na-D-Linien (ca.  $0,7\text{cm}^{-1}$  bei 1atm) /27/.

Die Dichte von Natriumatomen im Grundzustand wird aus der Na-Dampfdruck-Kurve bestimmt. Die angenommene Temperatur der Zelle wird aus dem CARS-Spektrum bestimmt. Tabelle 4.3 zeigt die Na- und  $\text{Na}_2$ -Dichte bei einigen Temperaturen die für diese Arbeit relevant sind.

T(K)	400	500	600
Na	$4,47 \times 10^{10}$	$2,32 \times 10^{13}$	$1,20 \times 10^{15}$
$\text{Na}_2$	$2,88 \times 10^{07}$	$8,84 \times 10^{10}$	$1,68 \times 10^{13}$

**Tabelle 4.3:** Dichte von Na und  $\text{Na}_2$  ( $1/\text{cm}^3$ ) 26

Die zur Sättigung eines Überganges erforderliche Laserleistung kann durch ein vereinfachtes Zweiniveau-Modell anhand der Einstein'schen Theorie der Absorption und Emission abgeschätzt werden /27,28/.

Unter der Annahme, daß die Laserbandbreite  $\delta\omega_L$  sehr viel größer ist als die Bandbreite des atomaren Überganges, erhält man für die Sättigungsintensität

$$J_{\text{sat}} = \frac{g_1}{g_2} \frac{\pi}{\lambda^2} \hbar \omega \delta\omega_L \quad (4.2)$$

Mit den experimentellen Bedingungen ergibt sich eine Sättigungsintensität

von

$$J_{\text{sat}} \approx 380 \text{ W/cm}^2. \quad (4.3)$$

Da die Laserintensität in der Zelle ca.  $2 \text{ MW/cm}^2$  beträgt, hat der Laser genug Intensität in eine Na-Dampfzone mit  $15 \text{ cm}$  Länge einzudringen, d.h. nach dem Durchgang des Laserstrahls durch die Zelle ist die Laserintensität immer noch höher als der in (4.3) gegebene Wert. Damit ist die Erzeugung einer homogenen Zone von angeregtem Natrium gewährleistet. Ausserdem ist die Dichte von angeregtem Natrium nicht mehr sehr stark von der eingestrahlten Laserleistung abhängig.

#### 4.6 Schwingungsanregung von $\text{H}_2$ -Molekülen

Schwingungs und Rotations-Niveaus des  $\text{H}_2$ -Moleküls werden durch Energietransfer des elektronischen  $\text{Na}(3p)$ -Zustandes besetzt. Wieviel angeregte  $\text{H}_2$ -Moleküle zu erwarten sind, kann man mit Hilfe des integrierten Wirkungsquerschnittes für den Quenchprozeß, der vorerst aus der Literatur entnommen wurde, mit folgender Formel berechnen:

$$\frac{d n_{v \neq 0}}{dt} = \sigma_q n_{v=0} n_{\text{Na}(3p)} \bar{v}_{\text{rel}} \quad (4.4)$$

Dabei ist  $n_v$  die Zahl der  $\text{H}_2$ -Moleküle im Schwingungszustand  $v$  pro Volumeneinheit,  $n_{\text{Na}(3p)}$  die Dichte von angeregten Natrium,  $\bar{v}_{\text{rel}}$  die mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner und  $\sigma_q$  der integrale oder effektive Quench-Wirkungsquerschnitt, über den später noch diskutiert wird und der in dieser Arbeit mit einer neuen Methode selbst bestimmt wurde.

Bei den für diese Arbeit typischen Bedingungen ( $T=518 \text{ K}$  und  $\text{H}_2$ -Druck  $P=0,2 \text{ bar}$ ) beträgt die gesamte Na-Dichte ca.  $2,4 \times 10^{13} \text{ Atome/cm}^3$  und die  $\text{H}_2$ -Dichte ca.  $2,8 \times 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$ . Die mittlere Relativgeschwindigkeit

im Schwerpunkt-System, beträgt bei dieser Temperatur ca.  $2.4 \times 10^5 \text{ cm/s}$ . Für den integrierten Quench-Wirkungsquerschnitt wurde  $\sigma_q = 16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  angenommen [aus 29]. Vorausgesetzt, die Natrium-Anregung ist gesättigt ( $(\text{Na}(3p)) = 1/2(\text{Na}(3s)) \approx 1.2 \times 10^{13} \text{ Atome/cm}^3$ ), errechnet man für eine Anregungsdauer von  $0.5 \mu\text{s}$ , ca.  $6 \times 10^{15}$  angeregte  $\text{H}_2$ -Moleküle. Diese Anregung wird auf verschiedene Schwingungs- und Rotations-Niveaus der Moleküle verteilt. Die CARS Nachweis-Wahrscheinlichkeit ( $10^{12}$  bzw.  $10^{13}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$  und Quantenzustand) ist also ausreichend, um die Energieumverteilung zu messen.

#### 4.7 Nachweis der angeregten $\text{H}_2$ -Moleküle

Die angeregten  $\text{H}_2$ -Moleküle können unterschiedlich nachgewiesen werden, nämlich durch spektral aufgelöste und durch zeitaufgelösten Messungen.

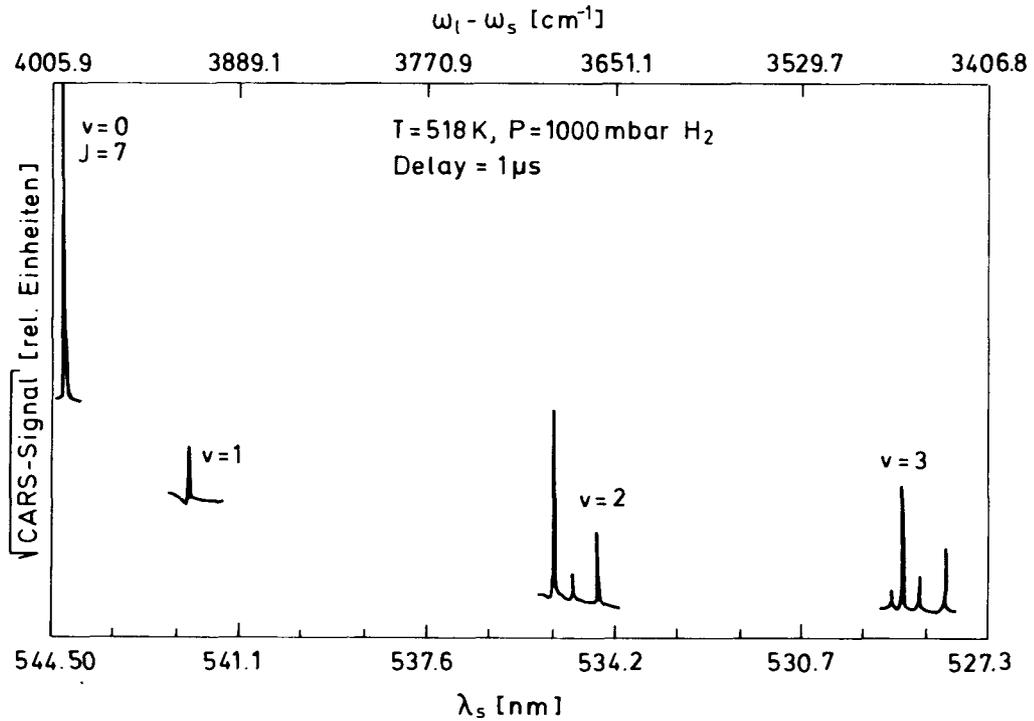
Bei den spektral aufgelöste Messungen wird zwischen dem Na-Anregungslaser und dem CARS-Laser-System eine feste Zeitverzögerung eingestellt und der CARS-Stokeslaser durchgestimmt, d.h. die Besetzung der verschiedenen Schwingungs- Rotationsniveaus von  $\text{H}_2$  gemessen.

Für die zeitaufgelösten Messungen wird der Stokeslaser auf einen bestimmten Ramanübergang ( $\nu$  und  $J$ ) abgestimmt, dort festgehalten und die Zeitverzögerung zwischen den CARS-Laser und dem Anregungslaser variiert. Dadurch kann die Be- und Entvölkerung eines bestimmten  $\text{H}_2$ -Niveaus mit einer Zeitauflösung von  $10 \text{ ns}$  verfolgt werden.

Beide Meßprogramme werden im Differenzverfahren betrieben, d.h. das CARS-Signal wird einmal mit Na-Anregung und dann ohne Anregung aufgenommen. Damit erhält man für jeden gemessenen Punkt ein Signal mit

und eines ohne angeregtes Natrium.

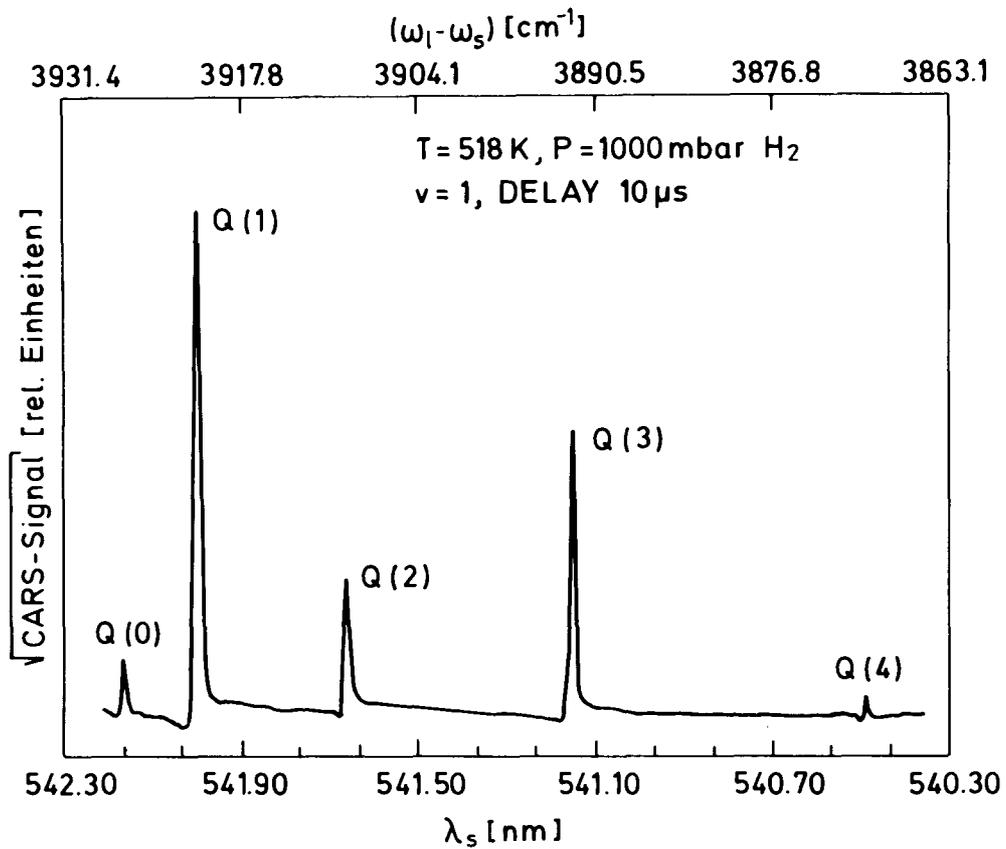
Das Meßverfahren für der Nachweis der angeregten H<sub>2</sub>-Molekül wurde bereits im Abschnitt 3.8 beschrieben.



**Abb. 4.4** Übersichtsspektrum der drei angeregten Schwingungsbanden des H<sub>2</sub>-Moleküls, die nach dem Quenchprozeß beobachtet wurden. Gezeigt ist der Q-Zweig. Ein Signal bei  $v > 3$  wurde nicht beobachtet. Die Temperatur war 518K und der Druck 1bar H<sub>2</sub> und eine Anregungsdauer von 1 $\mu$ s. Das Spektrum wurde am Ende des Anregungspulses nachgewiesen. Weiter ist die Q(7)-Linie von  $v=0$  gezeigt, die bei gleichen Bedingungen gemessen wurde.

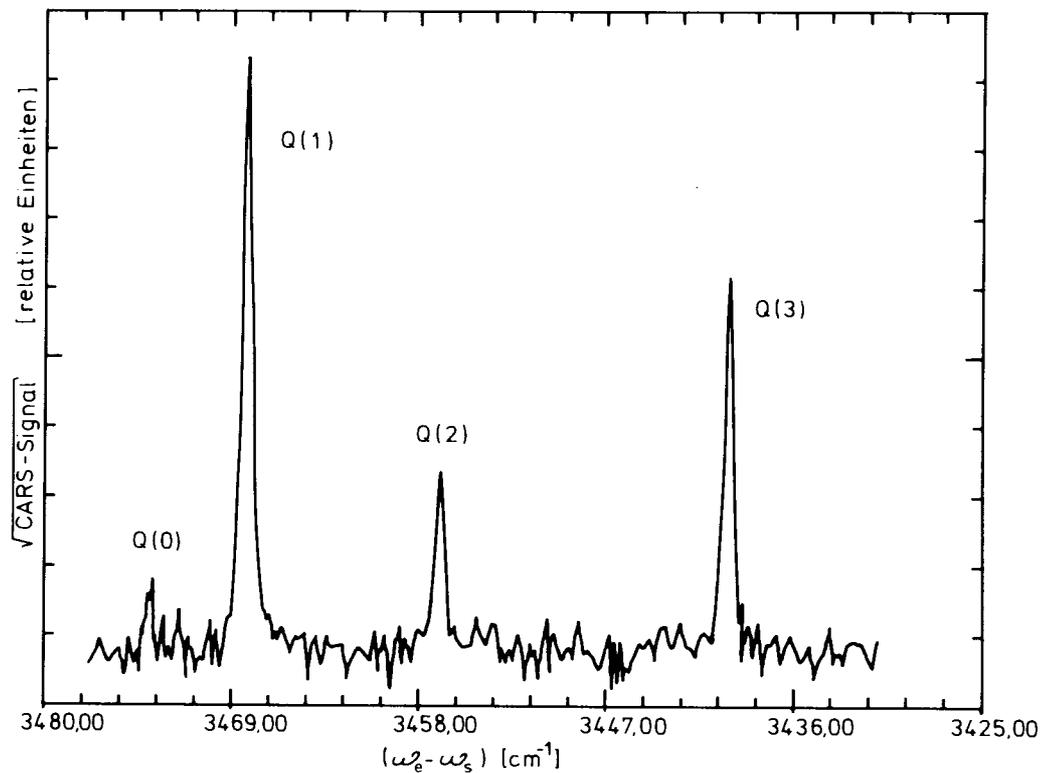
#### 4.7.1 Spektral aufgelöste Messungen

Abb. 4.4 zeigt ein spektral aufgelöstes Übersichtsspektrum mit allen Schwingungsbanden von  $H_2$ , die durch den Stoß mit angeregtem Na besetzt wurden, nämlich  $v=1$ ,  $v=2$ , und  $v=3$ . Eine Besetzung in  $v=4$  konnte nicht nachgewiesen werden.



**Abb. 4.5** Rotationsspektrum des Schwingungszustands  $v=1$  für  $H_2$  gemessen bei ein Zeitverzögerung von  $9 \mu\text{s}$  nach einer Anregungsdauer von  $1 \mu\text{s}$ . Die Temperatur betrug  $518 \text{ K}$  und der  $H_2$ -Druck  $1 \text{ bar}$ .

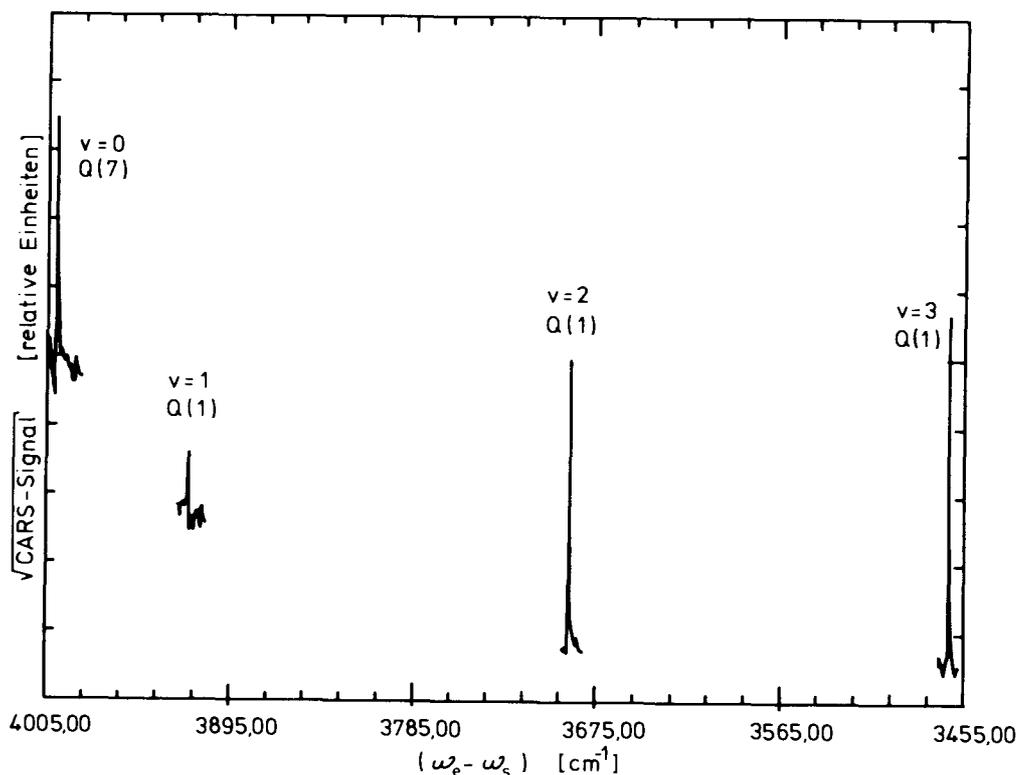
Abb. 4.5 zeigt ein Rotations-schwingungsspektrum für das Schwingungsniveau  $v=1$ ,  $9,5\mu\text{s}$  nach Ende der Natriumanregung, die  $500\text{ns}$  dauerte. Bei den herrschenden Bedingungen ( $P=1000\text{mbar}$ ,  $T=518\text{K}$ ,  $9,5\mu\text{s}$  Delay) ist  $v=1$  der einzige angeregte Schwingungszustand, der noch besetzt ist. Die höheren Schwingungsniveaus sind bereits relaxiert (vergleiche IV.7.3). Die Rotationsverteilung ist thermisch und entspricht der Zelltemperatur.



**Abb. 4.6** Rotationsspektrum des  $v=3$  Schwingungszustands für  $\text{H}_2$  gemessen am Ende des Anregungspulses mit einer Anregungsdauer von  $0,5\mu\text{s}$ . Die Temperatur betrug  $530\text{K}$  und der  $\text{H}_2$ -Druck war  $0,1\text{bar}$ .

Abb. 4.6 zeigt den Q-Zweig des Rotationsspektrum des

Schwingungsniveaus  $v=3$  bei einem Druck von 200mbar und einer Temperatur von ca. 530K. Dieses Spektrum wurde am Ende der Na-Anregung (Anregungsdauer  $0,5\mu\text{s}$ ) gemessen.



**Abb. 4.7** CARS-Linie von  $\text{H}_2$ -Schwingungsniveau. Dargestellt sind die Q(1)-Linien der drei angeregten Schwingungszustände plus die Q(7)-Linie des Grundzustandes. Die Temperatur betrug 518K und der  $\text{H}_2$ -Druck war 0,4bar. Die Besetzung der angeregten  $\text{H}_2$ -Schwingungszustände wurde am Ende der Anregung der Na-Atome nachgewiesen. Die Anregungsdauer war  $0,5\mu\text{s}$ .

Zur Bestimmung der Besetzung der Schwingungsniveaus nach dem Quenchprozeß wird die Messung in Abb. 4.7 herangezogen. Abb. 4.7 zeigt die Q(1)-Linien der  $v=1,2,3$  Schwingungsniveaus zusammen mit der

Q(7)-Linie von  $v=0$ , die ohne Na-Anregung gemessen wurde. Die Q(7)-Linie dient zur Absoluteichung der anderen Linien in diesem Spektrum, da die Besetzung der Q(7)-Linie aus der Boltzmannverteilung bekannt ist. Darauf wird unter 4.7.2 noch näher eingegangen.

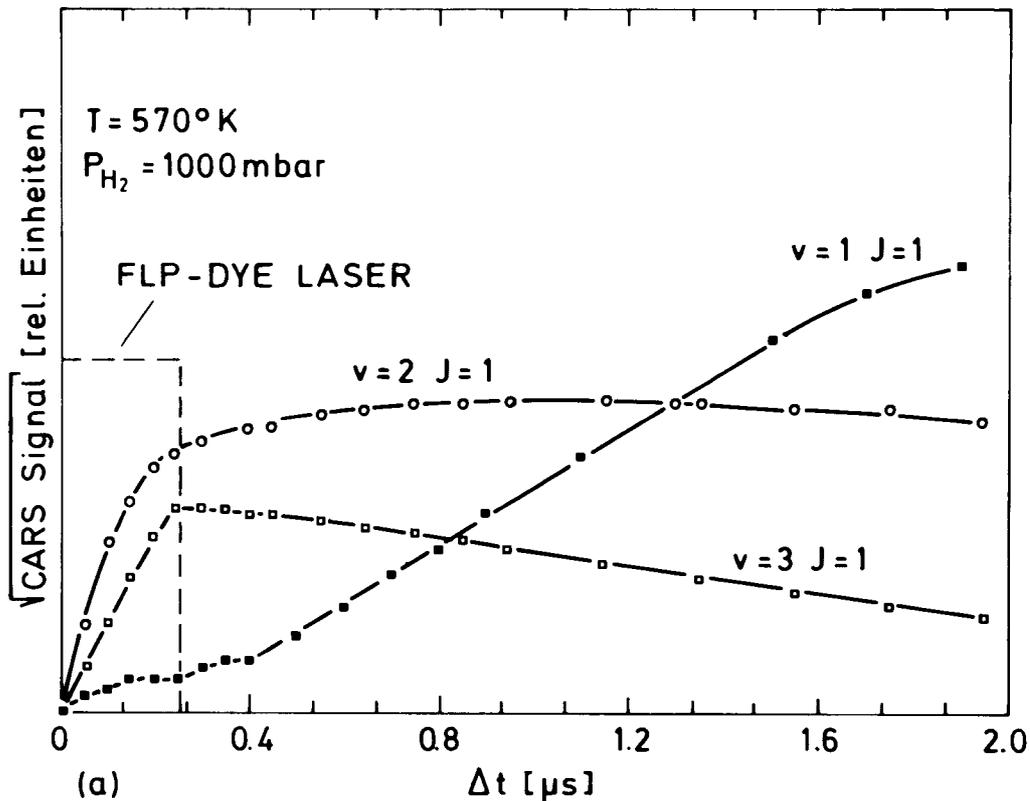
#### 4.7.2 Zeitaufgelöste Messungen

Zeitaufgelöste Messungen der Q(1)-Linien wurden für  $v=1,2,3$  durchgeführt. Diese Messungen sind in der Abb. 4.8a,8b und 8c mit drei verschiedenen Zeitskalen aufgetragen. Die Dauer der Natriumanregung von  $0,25\mu\text{s}$  ist mit dargestellt. Die Temperatur betrug ca. 570K und der Druck war 1000mbar.

Man erkennt, daß zur Zeit  $t=0$  keine höheren Schwingungsniveaus besetzt sind. Solange die Anregung der Na-Atome stattfindet, steigt die Besetzung der Schwingungsniveaus unterschiedlich an, was die unterschiedliche Besetzung durch den Quenchprozeß widerspiegelt. Nach Abschalten der Na-Anregung ändern sich die Besetzung nur noch durch V-V und V-T Relaxation, was später noch genauer beschrieben wird. Man erkennt in Abb. 4.8a, daß z.B. die Besetzung von  $v=3$  abnimmt, dafür aber die Besetzung von  $v=2$  und stärker noch die von  $v=1$  zunimmt, was durch Relaxationsprozesse zu erklären ist.

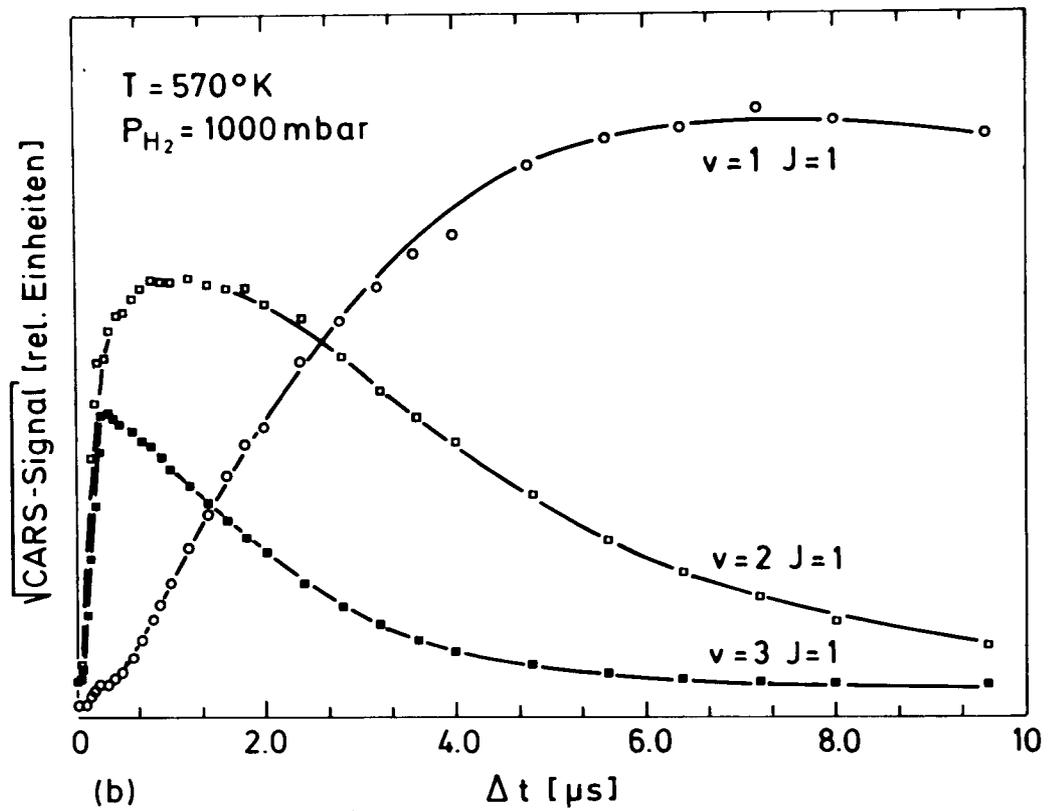
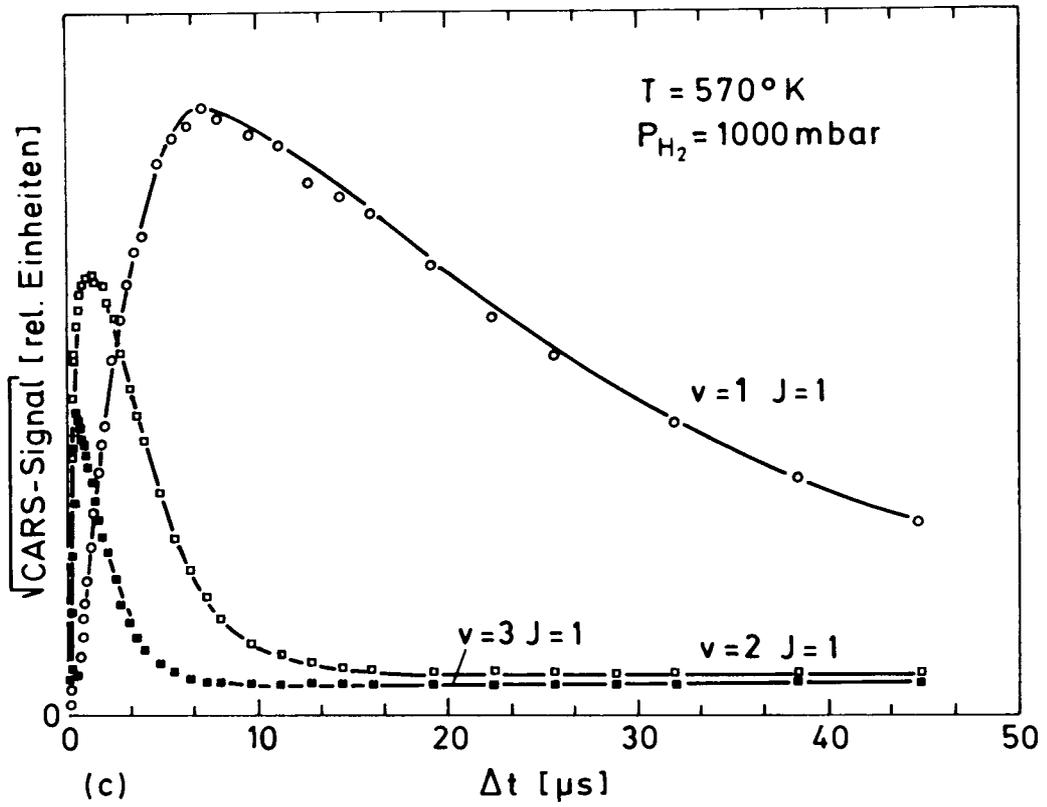
#### 4.7.3 Absoluteichung

Aus den Spektren, die in 4.7.2 gezeigt sind, kann man die relative Besetzungsdifferenz direkt erhalten. Für die Bestimmung der absoluten Besetzung jedes Zustandes ist eine Absoluteichung der Linienintensität



**Abb. 4.8** Zeitaufgelöste Messungen der Q(1)-Linien für die drei Schwingungszustände mit  $v=1$ ,  $v=2$  und  $v=3$ . Die Messungen sind in (a),(b) und (c), mit drei verschiedenen Zeitskalen aufgetragen ( $T=570\text{K}$ ,  $P_{\text{H}_2}=1\text{bar}$ ). Aufgetragen ist die Zeitverzögerung  $\Delta t$  (zwischen dem Beginn des Natrium-Anregungslaserpulses und der CARS-Laser) gegen die Wurzel des CARS-Signals des entsprechenden Schwingungszustandes.

nötig. Die Absoluteichung erhält man aus einer Messung des Schwingungs-Grundzustandes, dessen Besetzung man aus der Boltzmannverteilung bei bekannter Temperatur kennt. In Abb. 4.7 ist als Beispiel die CARS-Linie des Niveaus  $v=0$ , Q(7) aufgetragen. Diese Linienintensität entspricht ca.  $2.8 \times 10^{15}$  Molekülen/cm<sup>3</sup> in diesem Niveau. Damit ist die CARS-Signalintensität kalibriert.



Da das CARS-Signal von der Differenz der Besetzung abhängt, wird zur Bestimmung der Absolutbesetzung ein Übergang ausgewählt, von dem man weiß, daß der obere Zustand nicht besetzt ist. Im Fall des Quenchprozesses ist bekannt, daß  $v \geq 4$  nicht besetzt wird, was auch experimentell nachgeprüft wurde. Daraus läßt sich also die Absolutbesetzung in  $v=3$  bestimmen und daraus dann die von  $v=2$  und  $v=1$ .

#### 4.8 Relaxationsprozesse in $H_2$

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist die Bestimmung der Relaxationsraten für die drei ersten angeregten Schwingungszustände des  $H_2$ -Moleküls. Die Anregung des  $H_2$ -Moleküls erfolgt durch den Energietransfer aus dem  $Na(3p)$ -Zustand. Die Anwendung der CARS-Methode in diesem Experiment ermöglicht es erstmalig, die Relaxation der schwingungsangeregten  $H_2$ -Moleküle zustandsselektiv und zeitaufgelöst zu verfolgen.

Bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen ist die Zahl der angeregten  $H_2$ -Moleküle immer sehr viel kleiner als die Zahl der Moleküle im Grundzustand. Stöße zwischen angeregten Molekülen sind also sehr unwahrscheinlich. Unter den thermischen Bedingungen sind auch T-V Prozesse nicht möglich. Hingegen sind folgende Relaxationsprozesse möglich:

- Rotationsrelaxation ( $R \rightarrow R$ )
- Schwingungsrelaxation ( $V \rightarrow V$ )
- Schwingung-Rotationsrelaxation ( $V \rightarrow R$ )
- Rotation-Translationsrelaxation ( $R \rightarrow T$ )
- Schwingung-Translationsrelaxation ( $V \rightarrow T$ )

Für die Relaxationszeiten dieser Prozessen gilt:

$$\tau_{R \rightarrow R} \ll \tau_{R \rightarrow T} \ll \tau_{V \rightarrow V} \ll \tau_{V \rightarrow R} \ll \tau_{V \rightarrow T}$$

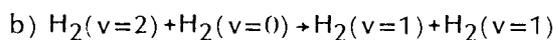
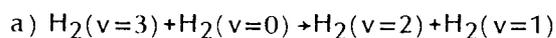
Schwingung-Translations- ( $v=1 \rightarrow v=0$ ) sowie Rotation-Translations-Relaxation in  $H_2$ -Molekül sind schon mit verschiedenen Methoden studiert worden /30/. Zwar unterscheidet man nicht zwischen  $V \rightarrow T$  und  $V \rightarrow R$ -Relaxationsprozessen. Über die Relaxation von höher angeregten Schwingungsniveaus des  $H_2$ -Moleküls und insbesondere  $V \rightarrow V$ -Relaxationsprozesse ist dagegen in der Literatur überhaupt keine Information vorhanden. Das liegt daran, daß hoch angeregte  $H_2$ -Schwingungszustände unter definierten Bedingungen sehr schwierig zu erzeugen und nachzuweisen sind.

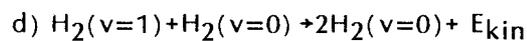
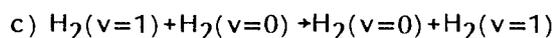
#### **4.8.1 Bestimmung der Relaxationsrate in Schwingungsangeregten $H_2$ -Molekülen**

Für die vorliegenden Bedingungen kann ein einfaches Modell für die Relaxationsprozesse aufgestellt werden.

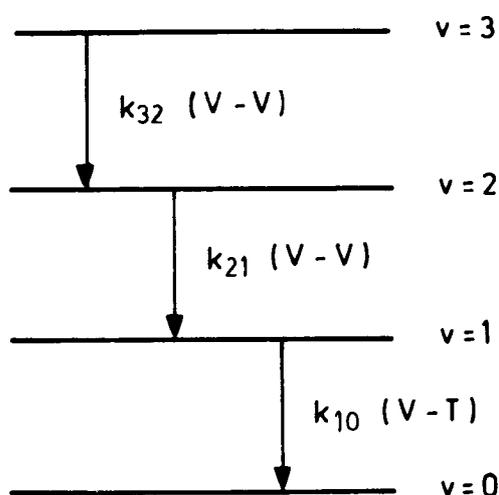
Durch den Quenchprozeß werden die Schwingungsniveaus  $v=1,2,3$  der  $H_2$ -Moleküle mit unterschiedlichen Besetzungsverhältnissen bevölkert, und zwar durch Entvölkerung von  $v=0$ . Die Besetzung in  $v=0$  ist sehr viel größer als in  $v>0$  (ca. 2%), so daß sich die Zahl der Moleküle in  $v=0$  praktisch kaum ändert.

Nur folgende Reaktionen sind möglich:





Die Rückreaktionen (ausser c) sind ausgeschlossen, da die angeregten Moleküle immer nur mit Grundzustandsteilchen stoßen. Es wird weiterhin angenommen, daß sich  $n_0$ , die Besetzung in  $v=0$ , praktisch nicht ändert, d.h.  $dn_0/dt=0$ . Abb. 4.9 zeigt ein schematische Darstellung der Relaxationsprozesse, die hier betracht werden.



**Abb. 4.9** Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse, die für die Messung in Abb. 4.8 relevant sind.

Es wird zusätzlich angenommen, daß die Rotationsverteilung während der Zeit des CARS-Laserimpulses (10ns) thermalisiert ist, d.h.  $k_{\text{rot}} \gg k_{\text{vib}}$ . Während 10ns erleidet jedes angeregte  $\text{H}_2$ -Molekül (570K und 1bar) ca. 350 Stöße mit  $\text{H}_2$ -Molekülen im Grundzustand. Für einen Rotationsübergang  $J=3 \rightarrow J=1$  innerhalb des  $v=1$  Schwingungszustands werden bei 300K ca. 100 Stöße benötigt/31,32/.

Man erhält folgende Ratengleichung für die Schwingung-Relaxations-Prozesse:

$$d\eta_3/dt = -k_{32}\eta_3\eta_0 \quad (4.5a)$$

$$d\eta_2/dt = (-k_{21}\eta_2 + k_{32}\eta_3)\eta_0 \quad (4.5b)$$

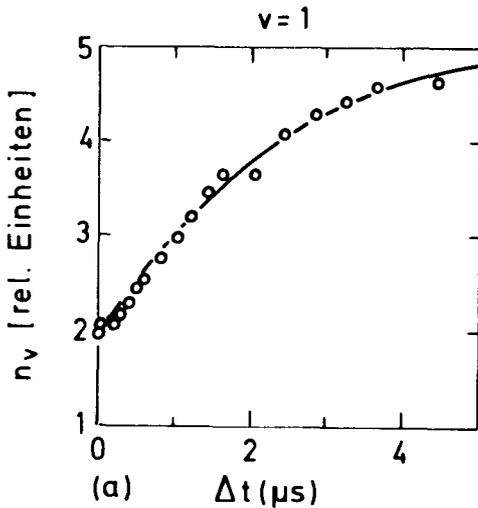
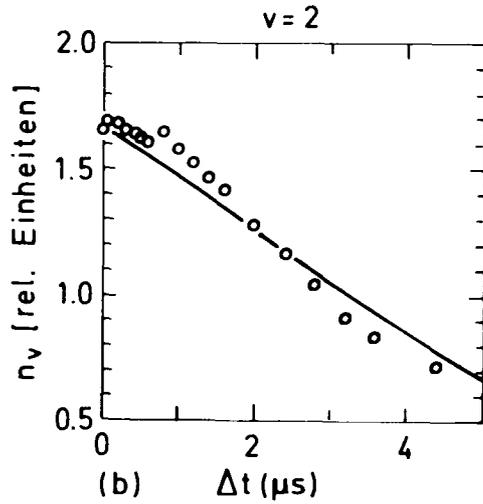
$$d\eta_1/dt = (-k_{10}\eta_1 + 2k_{21}\eta_2 + k_{32}\eta_3)\eta_0 \quad (4.5c)$$

$$d\eta_0/dt = 0 \quad (4.5d)$$

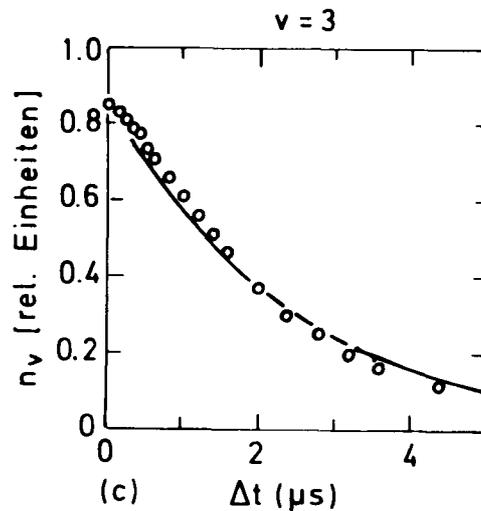
Die vier Gleichungen in (4.5) wurden numerisch durch die Minimum- $\chi^2$ -Verfahren anhand der experimentellen Daten, die in dem Abschnitt 4.7.3 gezeigt wurden, gelöst. Ein Subroutine dazu wurde von F.Rebentrost zur Verfügung gestellt. Abb. 4.10a, 4.10b und 4.10c zeigt das Ergebnis dieser Rechnung. Dargestellt sind die zeitaufgelösten gemessenen Besetzungen für  $v=1,2,3$  (die Punkte in Abb. 4.10a,b und c) und die durch das Raten-Gleichungssystem angepassten Kurven. Die Ratenkonstante bzw. die Relaxationszeiten sind für die drei angeregten Schwingungsniveaus  $v=1,2,3$  in der Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Abb. 4.11 zeigt aus der Ref./33/, die gemessenen V-T-Ratenkonstanten des  $H_2-H_2$ -Systems bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit dem hier erhaltenen Wert und theoretischen Berechnungen. Die ausgewählte Darstellung hebt die Abhängigkeit der Ratenkonstante von der Temperatur hervor. Diese muss, wie durch die Schwartz-Slowsky-Herzfeld-Theorie vorhergesagt wurde, der Formel  $\log k_{10} = A - BT^{-1/3}$  (zum mindesten für  $T > 300K$ ) näherungsweise gehorchen /35/.

---

† W.Meier et al /31/ fanden  $Z_{31}=58$  für einen Rotationsübergang  $J=3 \rightarrow J=1$ . Andererseits geben D.Debarre et al /32/ einen funfmal grösseren Wert an.



**Abb. 4.10** Zeitaufgelöste Besetzung der Schwingungsniveaus  $v=1$  in (a),  $v=2$  in (b) und  $v=3$  in (c). Die Punkte sind die gemessenen Werte (vergleiche Abb. 4.8). Die durchgezogenen Kurven wurden durch die numerische Lösung des Raten-Gleichungssystems erhalten. Die Rechenprogramme dazu wurden von F. Rebentrost zur Verfügung gestellt. Die damit erhaltenen Relaxationszeiten sind in der Tabelle 4.5 dargestellt.



#### 4.9 Bestimmung des absoluten Quench-Querschnitts

Dieses Experiment bietet eine völlig neue Methode den absoluten Quench-Wirkungsquerschnitt direkt zu bestimmen. Diese Methode unterscheidet sich fundamental von der anderen, bei der die Abnahme der Fluoreszenz des Na(3p)-Zustandes in Abhängigkeit vom Stoßgasdruck gemessen wird. Dabei können nämlich alle anderen Prozesse, die ebenfalls

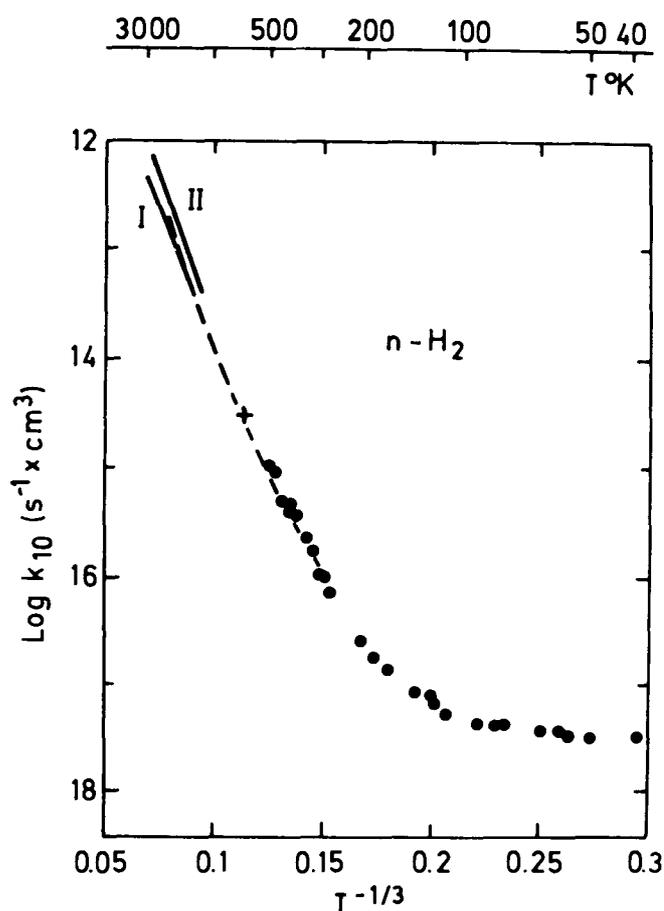
$v' \rightarrow v''$	$\tau p (\mu s \text{ atm})$	$k \cdot 10^{14} (\text{cm}^3/\text{s})$
1 $\rightarrow$ 0 (V-T)	31	0,25
2 $\rightarrow$ 1 (V-V)	3,4	2,28
3 $\rightarrow$ 2 (V-V)	2,4	3,23

**Tab. 4.4:** Relaxationszeiten und Ratekonstante (aus dieser Arbeit) In Klammern steht die Art von Energietransfer bei jedem gemessenen Relaxationszeit bzw. Ratekonstant.

eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zur Folge haben, nicht vom eigentlichen Quenchprozeß unterschieden werden, also z.B. solche, die durch Verunreinigungen verursacht sind. Mit der CARS-Methode wird die direkte Bevölkerung der Schwingungsniveaus des H<sub>2</sub>-Moleküls gemessen. Da die Schwingungsabstände beim Wasserstoffmolekül sehr groß sind, sind andere Besetzungschanäle als über den elektronischen Energietransfer ausgeschlossen. Weil die Schwingungs-Relaxationszeiten für H<sub>2</sub> sehr groß sind in Vergleich zur CARS-Zeitauflösung, ist eine Störung der Besetzung der H<sub>2</sub>-Moleküle ausgeschlossen.

Zur Bestimmung des absoluten Querschnitts wird die Formel 4.4 benutzt.

Die einzige Größe, die nicht genau bestimmt werden kann, ist die Dichte der angeregten Na-Atome, ein Problem, das bei der Fluoreszenz-Methode genauso vorhanden ist. Man kann jedoch sehr gut eine untere Grenze für den Quench-Querschnitt angeben, und zwar mit der Annahme, daß der Na-Übergang gesättigt ist, d.h. daß sich 50% der Na-Atome im



**Abb. 4.11** V-T-Ratenkonstanten für verschiedene Temperaturen aus /33/. Aufgetragen ist  $\text{Log}(k_{10})$  gegen  $(1/T)^{1/3}$ . Der Wert aus dieser Arbeit ist mit einem + gezeichnet.

$3^2P_{3/2}$ -Zustand befinden.

Aus der Messung in Abb. 4.7 wurde die totale Besetzung in  $v>0$  bestimmt. Sie beträgt  $9.3 \times 10^{15}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Die Besetzung in  $v=0$  betrug  $5.7 \times 10^{18}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>, die mittlere Relativ-Geschwindigkeit  $2.4 \times 10^5$  cm/s. Die Dichte der angeregten Natrium-Atome wurde unter der Annahme der

Sättigung zu  $1.2 \times 10^{13}$  Atome/cm<sup>3</sup> bestimmt. Daraus errechnet sich ein Wert für den integralen Quenchquerschnitt von

$$\sigma_q = 12 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2.$$

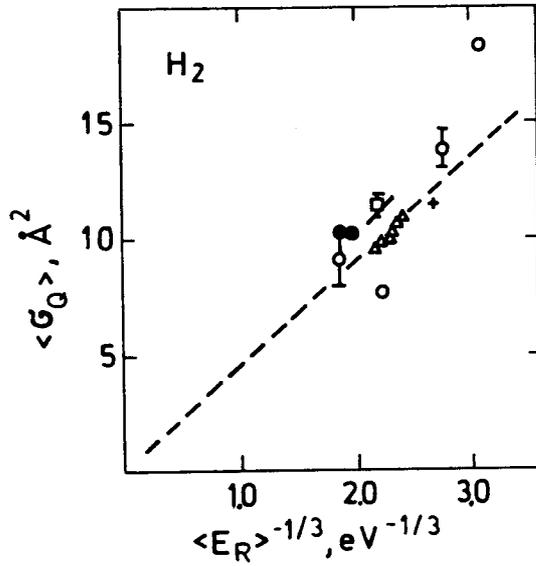
Abb. 4.12 zeigt einen Vergleich des hier erhaltenen Wertes mit verschiedenen Literaturwerten, die mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden. Aufgetragen ist der Quench-Querschnitt  $\sigma_q$  gegen  $\langle E_r \rangle^{-1/3}$ , wobei  $\langle E_r \rangle$  die wahrscheinlichste Stoßenergie ist. Der Wert aus dieser Arbeit ist mit einem Kreuz eingezeichnet. Der hier bestimmte Wert ist, wie zu erwarten war, kleiner als die Werte, die mit konventionellen Methoden erhalten wurden. Er bietet aber eine verlässliche untere Grenze. Die Abhängigkeit des Quench-Querschnittes von  $\langle E_r \rangle^{-1/3}$  wird von Modellen erwartet, in dem als Wechselwirkungspotential  $V(R) = C^6/R^6$  angenommen wurde und für die Geschwindigkeit der Stoßpartner eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung /34/. Dieses Modell ist natürlich nicht sehr realistisch, gibt jedoch einen Anhaltspunkt für die Größenordnung des Quenchquerschnittes.

#### 4.9.1 Die Schwingungsverteilung nach dem Quenchprozeß

In der Tabelle 4.5 sind die Besetzungen der Schwingungsniveaus  $v=1,2,3$  mit  $J=1$  gezeigt, wie sie sich direkt aus dem Quenchprozeß ergeben. Die Besetzung höherer Schwingungsniveaus ist, wie erwähnt, nicht nachgewiesen worden.

Tabelle 4.6 zeigt die relative Besetzung der Schwingungsniveaus im Vergleich mit den Ergebnissen des Kreuzstrahlexperimentes /10/.

Im Vergleich der beiden experimentellen Ergebnisse findet man ähnliche Besetzung für  $v=2$  und  $v=3$ . Dieses Ergebnis stimmt qualitativ auch mit dem bis jetzt vorliegende theoretischen Voraussagen von Botschwina und Meyer



**Abb. 4.12** Integraler Quench-Querschnitt in Abhängigkeit von  $\langle E_R \rangle^{-1/3}$  /34/. Die Verschiedenen Symbole sind Werte aus Literatur mit konventioneller Technik. Das Kreuz (+) stammt aus dieser Arbeit. Es wurde eine vollständige Sättigung des Na( $3^2P_{3/2}$ ) Übergangs angenommen.

$v=$	$n_v$ (Molek./cm <sup>3</sup> )
1	$1,68 \times 10^{15}$
2	$2,06 \times 10^{15}$
3	$0,98 \times 10^{15}$
Total	$9,26 \times 10^{15}$

**Tabelle 4.5:** Besetzung der Schwingungsniveaus (Q(1)) des H<sub>2</sub>-Molekül nach dem Quenchenprozeß. Aus des Spektrum in der Abb.4.7 gerechnet. Der Total entspricht die Besetzung der gesamten angeregten Schwingungs- und Rotationsniveaus

	%	%
v=	CARS	Kreuztrahl
1	35(32)	12
2	44(45)	62
3	21(23)	26

**Tabelle 4.6:** Relative ( % ) Besetzung der Schwingungszustände aus dieser Arbeit (siehe Tab.4.5) und aus dem Kreuzstrahlexperiment /10/. Bei den Werten im Klammern wurde die Besetzung für die Zeit  $t=0$  der Na-Anregung extrapoliert.

/10/ und von McGuire und Bellum /22/ überein. Aus beiden Arbeiten ist zu erwarten, daß der Schwingungszustand  $v=2$  der  $H_2$ -Moleküle nach dem Quenchprozeß am stärksten besetzt wird. In dieser Arbeit wurde jedoch im Vergleich mit dem Ergebnis aus dem Kreuzstrahlexperiment eine wesentlich höhere Besetzung des Schwingungsniveaus mit  $v=1$  gemessen. Diesen Unterschied kann man nicht durch Relaxation von höheren Vibrationenzuständen erklären. Bei dem Kreuzstrahl-Experiment wurde der Energietransfer bei einem Winkel von  $0^\circ$  im Schwerpunktsystem bestimmt. Bei dem vorliegenden Experiment wird dagegen die Energie-Umverteilung über alle Winkel und Stoßenergien integriert. Ein direkter Vergleich zwischen den Ergebnissen beider Methoden ist deshalb nicht möglich.

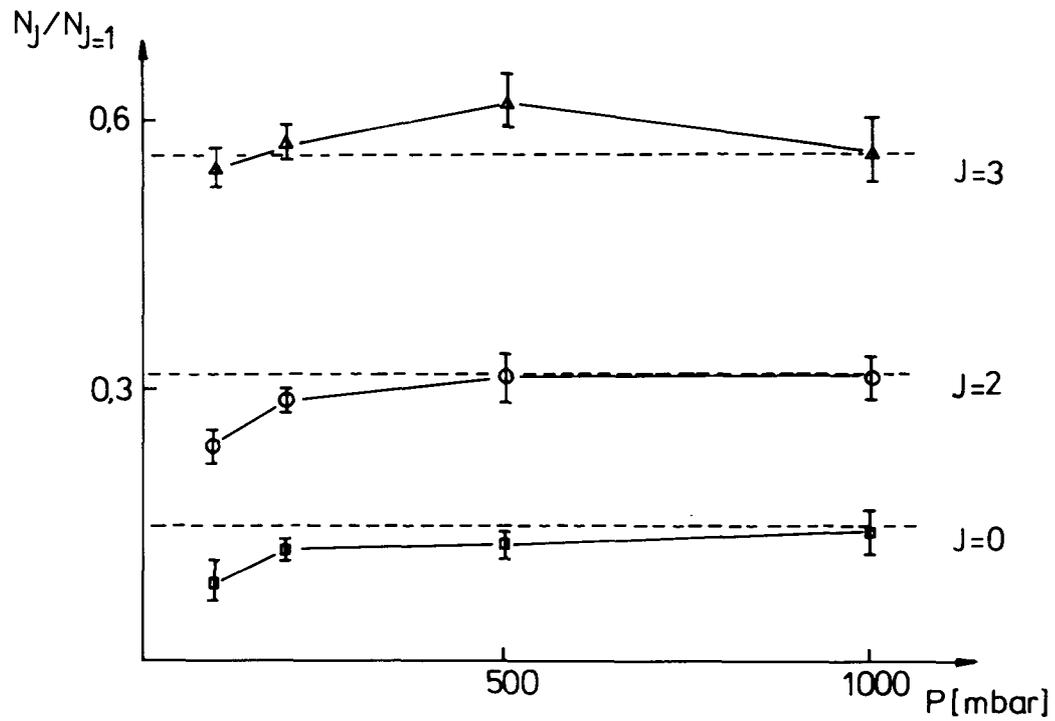
#### 4.9.2 Rotationsverteilung

Die Rotationsverteilung, die nach dem Energietransfer gemessen wurde, entspricht bis auf  $\pm 10\%$  der Zelltemperatur, d.h. sie ist praktisch thermisch (siehe Abb. 4.6). Die Zeitauflösung, die durch die Länge der CARS-Laserpulse bestimmt ist, beträgt 10ns. Innerhalb dieser Zeit erleidet ein angeregtes Molekül (bei 530K, 0,2bar) ca. 20 Stöße. Für einen Rotationsübergang  $J=1 \rightarrow J=3$  sind in Schnitt ca. 100 Stöße nötig /31,32/ (Siehe Fußnote im Abschnitt 4.8.1). Das bedeutet, daß die Zeitauflösung für dieses Experiment ausreichend ist.

Die Nachweis-Wahrscheinlichkeit ist unter den gegebenen Bedingungen jedoch an der Grenze. In 10ns werden  $5 \times 10^{13}$  H<sub>2</sub>-Moleküle pro cm<sup>3</sup> durch Quenchprozesse angeregt, was über der Nachweisgrenze liegt. Falls die Umverteilung auf viele Rotationszustände erfolgt, liegt sie jedoch knapp unter der Nachweisgrenze. Wäre aber die Rotationsbesetzung nicht thermisch und würde der Quenchprozeß bevorzugt einige wenige Zustände bevölkern, hätte dies gemessen werden können.

In Abb. 4.13 ist für den Schwingungszustand  $v=3$  die Besetzung der Rotationsniveaus  $J=0,2,3$  relativ zur Besetzung des Rotationsniveaus  $J=1$  für verschiedene H<sub>2</sub>-Gesamtdrucke aufgetragen. Man merkt, daß bei niedrigem H<sub>2</sub>-Druck die relative Besetzung vom Para-H<sub>2</sub> (gerade  $J$ ) kleiner wird. Das bedeutet, daß der Quench-Wirkungsquerschnitt für Ortho-H<sub>2</sub> etwas kleiner ist als für Para-H<sub>2</sub>. Dieses Verhalten ist erstmalig beobachtet worden und ist nur mit der CARS-Nachweisteknik möglich.

Diese Aussagen sind vorläufig und müssen noch mit besserer Nachweiswahrscheinlichkeit überprüft werden. Sie geben jedoch einen interessanten Trend an.



**Abb. 4.13** Die Besetzung der Rotationsniveaus  $J=0,2,3$  relativ zu  $J=1$  für das Schwingungsniveau  $v=3$  bei verschiedenem  $H_2$ -Druck. Diese Besetzung wurden bei allen Messungen am Ende des Anregungspulses nachgewiesen. Die Anregungsdauer war  $0,5\mu s$  und die Temperatur betrug bei allen Messungen  $530K$ .

#### 4.10. Diskussion und Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, daß CARS eine geeignete Methode ist, um Untersuchungen an Stoßsystemen wie z.B. Na-H<sub>2</sub> durchzuführen. Besonders vorteilhaft an dieser Methode ist der Sachverhalt, daß man die Energieverteilung auf den verschiedenen Rotations-Schwingungsniveaus des Moleküls abtasten kann. Das ermöglicht bei der Untersuchung von Energietransferprozessen den direkten Nachweis durch Beobachtung der Ausgangskanäle.

Es wäre allerdings wünschenswert, dieselben Untersuchungen unter Einzelstoßbedingungen durchzuführen. Dafür müßte die Nachweiswahrscheinlichkeit des CARS-Systems deutlich erhöht werden, was technisch mit intensiven Laser schon heute möglich ist.

Eine Fülle von noch offenen Fragen können mit der neuen Technik angegangen werden. Die vorliegende Arbeit diene vor allem dazu, zu demonstrieren, daß CARS geeignet dafür ist.

Diese Technik kann auch für andere Systeme angewandt werden. Von großem Interesse sind verschiedene zweiatomare Moleküle wie z.B. HD, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, und CO, aber auch polyatomare Moleküle. Insbesondere die Messung der Rotationsverteilung nach dem Quenchprozeß durch ein polares Molekül wie CO im Vergleich zu einem homonuklearen Molekül wie H<sub>2</sub>, ist wünschenswert.

Es sind nahezu keine Kenntnisse über Quenchprozesse von höheren Natriumzuständen und Rydbergzuständen vorhanden. Information darüber zu erhalten ist mit der hier gezeigten Technik möglich.

### Referenzen

1. R.W.Wood, Verh. d. Deutschen Phys. Gesellsch., V13, p.72 (1911)
2. J.Franck, R.W.Wood, Verh. d. Deutschen Phys. Gesellsch., V13 p.78 (1911)
3. R.Mannkopff, Zeitschr. f. Physik, V34, p.315 (1926)
4. O.Stern, M.Volmer, Phys. Zeitschr., V20, p.183 (1919)
5. K.J.Laidler, J.Chem. Phys. V10, p.34, (1942)
6. J.Hassler, J.C.Polanyi, Disc. Faraday Soc., V44, p.182, (1967)
7. D.L.Y.Hsu, M.C.Lin, J.Chem. Phys. V73, p.2188 (1980)
8. I.V.Hertel, H.Hofmann, K.A.Rost, Phys. Rev. Lett. V36, p.861, (1976)
9. I.V.Hertel, H.Hofmann, K.A.Rost, Chem. Phys. Lett. V47, p.163, (1977); I.V.Hertel, H.Hofmann, K.A.Rost, Phys. Rev. Lett., V38, p.343, (1977); I.V.Hertel, H.Hofmann, K.A.Rost, J. Chem. Phys., V71, p.674, (1979); W.Reiland, G.Jamieson, U.Tittes, I.V.Hertel, Z. Phys. A-Atoms and Nuclei, V307, p.51, (1982); W.Reiland, C.P.Schulz, H.-U.Tittes, I.V.Hertel, Chem. Phys. Lett. V91, p.329, (1982)
10. P.Botschwina, W.Meyer, I.V.Hertel, W.Reiland, J.Chem. Phys. V75, p.5438, (1981); W.Reiland, U.Tittes, I.V.Hertel, Phys. Rev. Lett. V48, p.1389, (1982)
11. I.V.Hertel, Adv. Chem. Phys., "The Excited State in Chemical Physics II", ed. by J.W.McGowan, p.341, (1981); I.V.Hertel, Adv. Chem. Phys., "Dynamics of the Excited State", ed. by K.Lawley, p.475, (1982)
12. W.H.Breckenridge, H.Umemoto, Adv. Chem. Phys., "Dynamics of the Excited State", Ed. by K.P.Lawley, p.325, (1982)

13. M.Polanyi, "Atomic Reactions", Williams and Norgate, London (1932)
14. R.D.Levine, R.B. Bernstein, "Molecular Reaction Dynamics", Oxford Univ. Press, New York, (1974)
15. A.W.Kleyn, J.Los, E.A.Gislason, Phys.Rep. (Rev. Section of Phys. Lett.) V90, N1, p.1-70, (1982)
16. A.Bjierre, E.E.Nikitin, Chem. Phys. Lett., V1, p.179, (1967)
17. E.Bauer, E.R.Fisher, F.R.Gilmore, J. Chem. Phys., V51, p.4173, (1979)
18. D.M.Hirst, Adv. Chem. Phys., "Dynamics of the Excited State", p.520, Ed. by K.P.Lawely, (1982)
19. J.N.Murrell, S.Carter, S.C.Farantos, P.Huxley, A.J.C.Varandas, "Molecular Potential Energy Functions", John Wiley & Sons, Chichester, (1984)
20. P.Habitz, Chem. Phys. V54, p. 131, (1980)
21. W.Reiland, H.-U.Tittes, I.Hertel, V.Bonacic-Koutecky, M.Persic, J. Chem. Phys. V77, p.1908, (1982)
22. P.McGuire, J.C.Bellum, J. Chem. Phys. V71, p.1975, (1979)
23. C.R.Vidal, J.Cooper, J. Appl. Phys. V40, p.3370, (1969); C.R.Vidal, F.B.Haller, Rev. Sci. Instr. V42, p.1779, (1971)
24. K.P.Huber, G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., (1979)
25. A.M.Toich, D.W.Melton, W.B.Roh, Opt. Comm., V55, p.406, (1985)
26. Nesmeyanov, "Vapor Pressure of the Chemical Elements", Elsevier Publishing Comp., (1963)
27. W.Demtröder, "Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation", Springer Series in Chemical Physics 5, Springer-Verlag, Berlin, (1981)

28. R.Loudon, "The Quantum Theory of Light", Clarendon Press, Oxford, (1973)
29. B.P.Kibble, G.Coppley, L.Krause, Phys. Rev. V159, p.11, (1967); L.Krause, in "The Excited State in Chemical Physics", p.267, ed. by J.W. McGowan, John Wiley & Sons, New York, (1975)
30. R.Amme, in "The Excited State in Chemical Physics", p.171, ed. by J.W. McGowan, John Wiley & Sons, New York, (1975)
31. W.Meier, G.Ahlers, H.Zacharias, J.Chem. Phys., to be published.
32. D.Debarre, M.Lefebvre, M.Pealat, J-P.Taran, D.J.Bamford, C.B.Moore, J.Chem.Phys. ,V83, p.4476, (1985)
33. M.M.Audibert, C.Joffrin, J.Ducuing, Chem. Phys. Lett. V25, p.158, (1974)
34. J.R.Barker, R. E. Weston, Jr., J.Chem. Phys., V65, p.1427, (1986)
35. J.T.Yardley, "Introduction to Molecular Energy Transfer", Academic Press, New York, (1980)

## Anhang A

### CARS-Übersicht

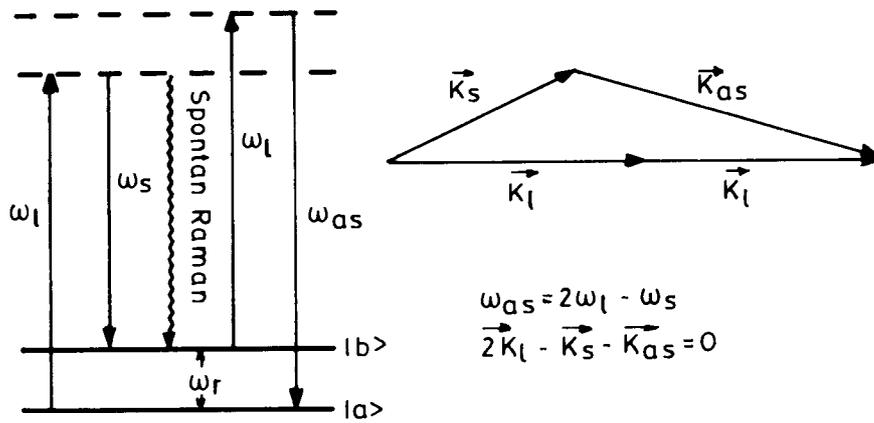
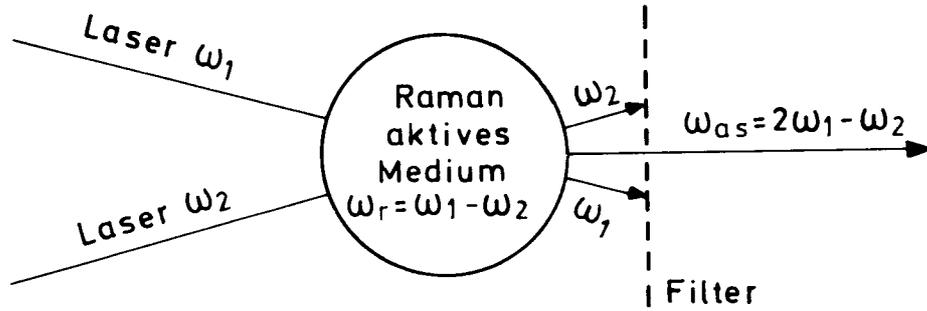
#### A.1. Einleitung

Die kohärente Anti-Stokes-Ramanspektroskopie, CARS<sup>†</sup>, hat sich in der Molekülphysik in dem letzten Jahren weitgehend durchgesetzt und für manche Anwendungen als unersetzlich erwiesen. CARS ist ein Vierwellenmischprozeß, bei dem eine Raman-aktive Schwingung eines Moleküls der Frequenz  $\omega_V$  durch zwei Laser mit den Frequenzen  $\omega_1$  bzw.  $\omega_5$ , mit  $\omega_1 - \omega_5 = \omega_V$ , kohärent angeregt wird. Als Ausgangssignal wird ein gebündelter Strahl der Frequenz  $\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_5$  ausgesandt. Im Abb. A.1a und A.1b wird der CARS-Prozeß schematisch dargestellt.

Wie die anderen nichtlinearen spektroskopischen Methoden wurde die Entwicklung von CARS erst durch Laser möglich. Bereits die Einführung des Lasers bei der konventionellen Ramanspektroskopie (RS) ermöglichte eine außergewöhnliche Ausbreitung des Anwendungsgebiets dieser schon traditionellen Spektroskopie-Methode. Außerdem führte sie zu einer schnellen Entwicklung neuartiger ramanspektroskopischer Methoden, die auf der nichtlinearen Suszeptibilität basieren. Schon Anfang der sechziger Jahre entdeckten Woodbury und Ng /1/ den stimulierten Ramaneffekt. Sie beobachteten, daß bei Einstrahlung eines leistungstarken Laserstrahls in ein Raman-aktives Medium, eine zusätzliche kohärente Emission mit der entsprechenden Stokes-Frequenz erzeugt wird. Wenige Zeit danach

---

† CARS=Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy



**Abb. A.1:** Schematische Darstellung eines CARS-Experimentes (a) und Schema für Energie- und Impulserhaltung bei CARS (b).

beobachtete Terhune /2/, daß dieses kohärent emittierte Licht auf der Stokes-Seite der erregenden Frequenz wieder mit dem Laserlicht koppelt und auf der Anti-Stokes-Seite noch eine zusätzliche kohärente Strahlung erzeugt.

Durch stimulierte Raman Streuung (SRS) lassen sich Molekülschwingungen sehr effizient anregen. Das ermöglicht die Untersuchung von Relaxationsprozessen dieser Molekülschwingungen in Gasen und Flüssigkeiten oder von Phononen in Festkörpern. Zusätzlich ist SRS eine Quelle starker kohärenter Lichtimpulse mit Stokes- oder Anti-Stokes-Verschiebung gegenüber der Laserfrequenz/3/. Mit einem solchen System gelang Maker und Terhune /4/ die Untersuchung von Vierwellenmischungen und die Messung der Suszeptibilität 3. Ordnung in verschiedenen Proben. Mit dieser grundlegenden Arbeit haben sie die nichtlineare Ramanspektroskopie begründet.

Nach der Arbeit von Maker und Terhune folgten zahlreiche Veröffentlichungen über CARS und dessen Anwendungen. 1973 wurde von Regnier und Taran zum ersten Mal die Anwendung von CARS in Flammen demonstriert /5/, aber erst die Entwicklung abstimmbarer Farbstofflaser hat die Ausnutzung der gesamten Vorteile von CARS ermöglicht.

CARS liefert dieselbe spektroskopische Information wie die spontane Ramanstreuung. Die Signalstärke ist bei CARS aber um mehrere Größenordnungen höher. Außerdem wird ein kohärenter, nur wenig divergierender Lichtstrahl erzeugt. Dies ermöglicht eine sehr wirksame Diskriminierung eventuell gleichzeitig auftretender Fluoreszenz, die in den gesamten Raumwinkel  $4\pi$  abgestrahlt wird. Da das aktive Volumen bei CARS nur durch die Überlappung der Foki zweier Laserstrahlen festgelegt wird,

und weil die spektrale Auflösung nur von den Linienbreiten beider Laser abhängig ist, erreicht man mit CARS eine relativ hohe räumliche und spektrale Auflösung, die mit konventioneller linearer Ramanspektroskopie nicht erreichbar ist. Mit der Anwendung von gepulsten Lasern mit kurzen Pulslängen erreicht man zusätzlich hohe Zeitauflösung.

CARS wie die anderen spektroskopischen Verfahren, die auf dem Raman Effekt beruhen, sind nicht zerstörende Methoden. Darum und auch auf Grund der hohen Signalstärken und der kohärenten Ausstrahlung wurde CARS von Anfang an für praktische Anwendungen wie Gasanalyse in Verbrennungsräumen von Motoren, in Flammen, elektrischen Entladungen, Plasmen oder auch in Systemen mit starkem Eigenleuchten oder Fluoreszenz vorgeschlagen /6,7/. In solchen Anwendungen bekommt man Informationen über Zusammensetzung, Dichte und Temperatur der Probe. Dabei kann man mit CARS die Rotations- und die Schwingungstemperatur getrennt erhalten, weil man die Verteilung der Molekülenergie auf die verschiedenen Rotations- Schwingungsniveaus abtasten kann.

Aufgrund der großen Signalstärke eignet sich CARS zur Erzeugung von Einzelschuß-Spektren, auch Multiplex-CARS genannt. Dies ist besonders nützlich bei der Anwendung in Systemen mit wenig reproduzierbaren Verhältnissen, wie bei der Gasanalyse im Verbrennungsraum von Automotoren oder in Brennkammern von Gasturbinen /7/. Man erhält sie bei der Verwendung eines breitbandigen Stokes-Lasers und eines schmalbandigen Pumpasers zusammen mit einem optischen Spektrum-Analysator (OSA). Für die Aufnahme eines Spektrums werden alle ramanaktiven Schwingungen, deren Frequenz von der Emission des breitbandigen Farbstofflasers überdeckt wird, in einem Schuß gleichzeitig angeregt und die entsprechende

Anti-Stokes-Emission mit einer OSA aufgenommen.

Bei der Untersuchung von stark fluoreszierenden Systemen wie Farbstofflösungen und einigen biologischen Medien, ist CARS fast unersetzlich. Bei diesen Systemen ist die Aufnahme von konventionellen Ramanspektren wegen der starken Fluoreszenz nicht möglich. Diese Fluoreszenz liegt immer auf der Stokes-Seite der jeweils Laserfrequenz und wird in den gesamten Raumwinkel  $4\pi$  emittiert. Das CARS-Signal wird dagegen auf der blauen Seite der anregenden Laserfrequenz als kohärenter Strahl emittiert. Dadurch ist der CARS-Signal von der Fluoreszenz leicht zu trennen. Interessanterweise tritt besonders für solche stark fluoreszierenden Systeme ein zweiter Effekt auf, der die Aufnahme eines CARS-Spektrums erleichtert, und zwar der Resonanz-Raman-Effekt. Durch den Resonanz-Raman-Effekt wird bei CARS wie bei der resonanten Raman-Streuung (RRS) das gestreute Signal bei Annäherung der Pumplaserfrequenz an einen erlaubten elektronischen Übergang der streuenden Moleküle beträchtlich erhöht und zusätzlich erhält man mit Resonanz-CARS wie mit RRS, im Gegensatz zu den nichtresonanten Methoden Informationen über den oberen elektronischen Zustand (siehe Abb.A.3.d und A.3.e) /8/.

Auch für Ramanspektren hoher Auflösung hat CARS einen unentbehrlichen Beitrag gebracht. In erster Linie hängt, wie schon oben erwähnt, bei CARS die Auflösung nur von den Linienbreiten beider Laser ab. Die anderen eventuell eingesetzten spektral selektiven Elemente haben nur die Funktion von Filtern und haben daher keinen Einfluß auf die spektrale Auflösung. Bei gepulster Anregung mit den heute existierenden Lasern, erreicht man eine Auflösung unter  $0,05\text{cm}^{-1}$ , einen Wert, der mit konventionellen Ramanspektrometern schwer zu erreichen ist. Bei Erhöhung

der spektralen Auflösung verliert die konventionelle Raman-Spektroskopie an Empfindlichkeit, weil man dazu die Monochromatorsspalte enger machen muß. Bei CARS läßt sich die Auflösung durch Verwendung von schmalbandigeren Laser erhöhen ohne damit die Signal-Intensität zu verringern. Werte in der Größenordnung von  $0.001\text{cm}^{-1}$  für die experimentell erreichte Auflösung wurden durch Verwendung von Dauerstrichlasern schon demonstriert /9/. Damit ist die Auflösung von CARS mit der Infrarot Spektroskopie vergleichbar. Der Nachteil der geringen Leistung von Dauerstrichlasern wird durch den Vorteil der erheblich größeren Intensitäts- und Frequenzstabilität ausgeglichen.

Bei allen nichtlinearen Raman-Prozessen erhält man zusätzlich zum resonanten Signal einen von der Wellenlänge nahezu unabhängigen Untergrund. Dieses Untergrundsignal geht auf den nicht resonanten reellen Anteil der Suszeptibilität 3. Ordnung zurück, die ihrerseits durch die weit entfernten elektronischen Resonanzen verursacht wird. Dieses nicht-resonante Signal wird in jedem Medium erzeugt und hat für lange Zeit eine Grenze für die Empfindlichkeit von CARS in Lösungen oder Gasmischungen gesetzt. Ohne die Verwendung besonderer Tricks, um diesen nicht-resonanten Untergrund zu verringern, wird die Empfindlichkeit in Lösungen auf ca. 1% und in Gasmischungen auf ca. 10ppm begrenzt /12,13/. Nachteilig wirkt sich auch die Interferenz zwischen dem resonanten und dem nicht-resonanten Anteil des Signals aus. Diese Interferenz ist Ursache des unsymmetrischen Profils der CARS Linien. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen. Alle diese Methoden basieren auf den Symmetrieeigenschaften des Suszeptibilitätstensors/11,12,13,14/. Mehr darüber kann man im vorletzten Teil dieses

Abschnittes lesen.

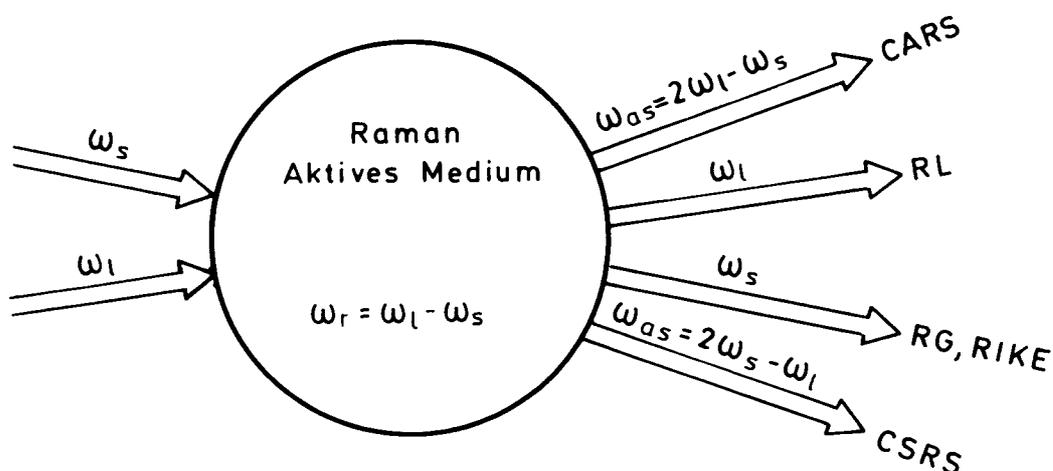
Parallel zu der Entwicklung von CARS wurden andere nichtlineare Ramanspektroskopie-Methoden vorgeschlagen. Unter diesen Spektroskopie-Methoden ist der Raman-Induzierte-Kerr-Effekt (RIKE) von besonderer Bedeutung. Bei dieser Methode weist man die Änderung der Polarisationsrichtung eines linear polarisierten Lasers nach, wenn dieser in einem Raman-aktiven Medium mit einem zweiten zirkular polarisierten Laser kohärent wechselwirkt. Ein starkes Signal wird immer dann beobachtet, wenn die Differenz der beiden Laserfrequenzen mit einer Ramanresonanz übereinstimmt. RIKE erfordert in Gegensatz zu CARS keine Phasenanpassung. Außerdem läßt sich durch eine geeignete Polarisationsanordnung der nicht-resonante Anteil des Signals aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Suszeptibilitätstensors 3. Ordnung vollständig kompensieren. In Vergleich zu CARS erfordert RIKE eine sehr gute Strahlqualität und insbesondere eine äußerst gut definierte Laserpolarisation /10,11/. Wie bei CARS ist das Signal proportional zum Quadrat der Suszeptibilität 3. Ordnung. Daher wird das Signal aus den schwachen Schwingungs-Moden unterdrückt. Durch die Verknüpfung von RIKE mit der optischen Heterodyne Detektionsmethode (OHD-RIKE) kann diese Schwierigkeit überwunden werden. Bei dieser Methode wird ein lokaler Oszillator, der sich mit dem Probestrahl in Phase befindet, dem Signal kohärent addiert. Dadurch wird das nachgewiesene Signal unmittelbar proportional zum resonanten Realanteil der Suszeptibilität 3. Ordnung /10,11/.

Andere nichtlineare Raman-Methoden sind die Raman-Gain Spektroskopie (RG) und der inverse Ramaneffekt (IR) /11/. Bei diesen

Methoden erhält man die Informationen durch die Änderung der Intensität von einem der beiden eingestrahlenen Laser, die durch stimulierte Raman-Streuung verursacht wird. Bei RG wird das Licht des Stokes-Lasers verstärkt und bei IR kann man ein Verlust an Pumplaserlicht nachweisen. In beiden Fällen ist das Signal unmittelbar proportional zum Imaginärteil der Suszeptibilität 3. Ordnung und wie bei RIKE ist in beiden Fällen keine Phasenanpassung erforderlich. Der Nachteil der beiden Methoden ist, daß man eine kleine Änderung in einem relativ großen Laseruntergrund nachweisen muß.

Verschiedene andere nichtlineare Ramanspektroskopie Methoden oder Varianten der oben erwähnten Methoden wurden vorgeschlagen. Zahlreiche Literatur mit Theorie, Anwendung und Vergleich dieser verschiedenen Methoden, darunter mehrere gute Übersichtsartikel, sind vorhanden /11-22,26,27,30/. Alle diese nichtlinearen spektroskopischen Methoden gehen auf die Suszeptibilität 3. Ordnung zurück, weisen aber Unterschiede im experimentellen Aufbau, den Nachweismethoden und der Art, wie die vorhandenen Informationen entstehen, auf. Abb. A.2 zeigt schematische Darstellung für die CARS-, CSRS-, RIKE-, RG- und IR-Experimente bzw. die jeweiligen Energiediagramme. Eine Entscheidung für eine dieser Methoden oder Methoden-Varianten hängt von der spezifischen Besonderheit eines Problems ab. Aus der vorhandenen Literatur sieht man eine klare Tendenz zugunsten von CARS in seinen verschiedenen Varianten. Dies liegt an der größeren Flexibilität von CARS, die alle Eigenschaften der anderen nichtlinearen Ramanspektroskopie-Methoden mit entsprechend hoher Leistung ohne wesentliche Steigerung des Aufwandes vereint.

Der nächste Abschnitt enthält einen kurzen Überblick über die



**Abb. A.2:** Schematische Darstellung der verschiedenen nichtlinearen Methoden der Raman-Spektroskopie (siehe Text)

theoretischen Grundlagen von CARS in dem Umfang, der nötig ist, um unsere Ergebnisse zu verstehen.

### A.2 Einführung in die Theorie der CARS

CARS ist wie RIKE, RG, RL, SRS und CSRS ein Prozeß, der auf der nichtlinearen Polarisation beruht. Alle genannten Prozesse sind Sonderfälle der allgemeineren nichtlinearen Vierwellenmischung, bei denen die Differenz der Frequenzen von zwei eingestrahlten Lasern mit einer Ramanresonanz übereinstimmt. Eine Untersuchung dieser Prozesse führt immer zu der Beschreibung der makroskopischen Polarisation  $\mathbf{P}$  eines Mediums und dadurch zu der nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi^{(n)}$ . In diesem

Abschnitt wird ein kurzer Überblick über diese Theorie gegeben, wobei einige wichtige Punkte besonders hervorgehoben und diskutiert werden sollen. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Theorie kann man in verschiedenen Übersichtsartikeln /2,11,12,14-18,22/ und Büchern/26,27,28,29,30/ finden.

Die makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$ , die durch die nichtlineare Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feld in einem Medium gebildet wird, kann durch die Formel

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

wobei

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(n)}(\mathbf{k}, \omega = \omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_{n-1}) : \\ & : \mathbf{E}_0(\mathbf{k}_0, \omega_0) \mathbf{E}_1(\mathbf{k}_1, \omega_1) \mathbf{E}_2(\mathbf{k}_2, \omega_2) \dots \mathbf{E}_{n-1}(\mathbf{k}_{n-1}, \omega_{n-1}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ist, beschrieben werden.  $\chi^{(n)}$  ist der dielektrische Suszeptibilitätstensor von Rang  $n+1$  und  $\mathbf{E}_j$  sind die elektrischen Feldvektoren. Die Vektoren  $\mathbf{P}^{(n)}$  und  $\mathbf{E}_j$  werden als eine Summe von ebenen Wellen in der komplexen Form beschrieben:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_l \mathbf{E}_l(\mathbf{k}_l, \omega_l) = \sum_l \mathbf{E}'_l e^{i(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - \omega_l t)} \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{k}_m, \omega_m) = \sum_l \mathbf{P}'^{(n)} e^{i(\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} - \omega_m t)}.$$

Der erste Term in (A.1) beschreibt die klassischen linearen Prozesse wie Absorption und den spontanen Raman Effekt. Der zweite Term beschreibt alle nichtlinearen Prozesse 2. Ordnung wie Erzeugung der Zweiten Harmonischen und der Summen- und der Differenzfrequenz. Dieser Term

verschwindet in der elektrischen Dipolnäherung für alle Medien mit Inversionsymmetrie /28/. Dies bedeutet, daß in Gasen, Flüssigkeiten und zentralsymmetrischen Kristallen  $P^{(3)}(\omega)$  der erste nichtlineare Term in (A.1) wird. Dieser Term beschreibt alle Vierwellenprozesse und damit die nichtlinearen Ramanprozesse. Die folgende Diskussion wird sich auf diesen Term beschränken, der die ganze Information über CARS und die anderen nichtlinearen Ramanprozesse enthält.

Die Ausbreitung der vier Wellen durch das Medium läßt sich durch die Maxwell'schen Gleichungen für das elektrische und magnetische Feld beschreiben :

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\delta \mathbf{B}}{\delta t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\delta (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P})}{\delta t} \\ \nabla \cdot (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \tag{A.4}$$

wobei in (A.4) ein isotropes Medium ohne Magnetisierung ( $\mathbf{M}=0$ ) und ohne Strom von freien Ladungen ( $\mathbf{J}=0$ ) angenommen wird /28/. Die Verknüpfung der Maxwell'schen Gleichungen in (A.4) ergibt die Wellengleichung

$$\left\{ \nabla \times (\nabla \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\delta^2}{\delta t^2} \right\} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\delta^2}{\delta t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \tag{A.5}$$

die die Ausbreitung eines elektrischen Feldes in diesem Medium beschreibt.

Durch das Einsetzen der Gleichung (A.3) in (A.5) nimmt diese die Form an:

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{(\omega_3)^2}{c^2} \epsilon(\omega_3) \right\} \mathbf{E}(\omega_3) = -\frac{4\pi \omega_3}{c^2} \mathbf{P}(\omega_3) \tag{A.6}$$

mit

$$\epsilon_j = 1 + 4\pi \chi^{(1)}(\omega_j)$$

Man ist an dem Fall interessiert, in dem  $P^{(3)}$  der einzige nichtlineare Term in (A.1) ist. Das ist zum Beispiel bei einem isotropen Medium der Fall, bei dem alle Terme mit geradem  $n$  null sind, und falls die Terme mit  $n > 3$  vernachlässigbar sind. Aus dem Grund und aus Gründen der Vereinfachung wird ab diesem Punkt der Index (3) im  $\chi^{(3)}$  nicht mehr geschrieben. Die Ausbreitungsrichtung des Ausgangsstrahls mit Frequenz  $\omega_3$  wird durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$  bestimmt und wird hier als die Richtung der z-Achse definiert. Es wird außerdem angenommen, daß die Strahlabschwächung im Medium vernachlässigbar ist und daß die Amplitude  $E_3(z)$  in der Ausbreitungsrichtung  $z$  nur langsam variiert. Das bedeutet, daß die zweite Ableitung von  $E_3(z)$  in (A.6) vernachlässigt werden kann /11,12,14,28/ oder anders ausgedrückt

$$\left| \mathbf{k}_3 \frac{\delta E(\omega_3, z)}{\delta z} \right| \gg \left| \frac{\delta^2 E(\omega_3, z)}{\delta z^2} \right| \quad (\text{A.7})$$

Durch unmittelbare Integration von (A.6) ergibt sich damit

$$E_{3i}(z) = - \frac{2\pi(\omega_3)^2}{(\Delta \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{z}}) k_3 c^2} \chi_{ijkl} E_{0j} E_{1k} E_{2l} (1 - e^{i \Delta \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{z}}}) e^{i \alpha_3 \cdot z} \quad (\text{A.8})$$

wobei  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3$  die Phasenfehlانpassung ist

Man beschränkt sich hier auf den Fall  $\omega_0 = \omega_1$  und  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ . Der Fall  $\omega_1 < \omega_2$  beschreibt die kohärente Stokes-Raman-Spektroskopie (CSRS). Für den Fall  $\omega_1 > \omega_2$  entspricht  $\omega_3$  der Anti-Stokes-Frequenz und (A.8) beschreibt den CARS Prozeß. Bei CARS wird statt  $\omega_1, \omega_2$  und  $\omega_3$  normalerweise  $\omega_i$  bzw  $\omega_s$  und  $\omega_{as}$  geschrieben. Aus (A.8) erhält man für die Intensität des Anti-Stokes-Signals den folgenden Ausdruck

$$I_{as} = \frac{c}{2\pi} |E_{as}|^2 = \frac{2\pi(\omega_{as})^2}{c\epsilon} \chi^2 |CARS|^2 I_s [\text{sinc}(\Delta k l/2)]^2 l^2 \quad (\text{A.9})$$

mit  $\text{sinc}(\Delta k \ell/2) = \frac{\sin(\Delta k \ell/2)}{\Delta k \ell/2}$

wobei  $\chi_{\text{CARS}} = \epsilon_{as} \cdot \chi : \epsilon_j \epsilon_j \epsilon_s$ ,  $\Delta k \ell = \Delta k \cdot \ell$  und  $\ell$  die Länge der Wechselwirkungszone ist.

Man sieht, daß das Signal quadratisch von der Suszeptibilität 3. Ordnung abhängt. Die Abhängigkeit des Signals von der Laserleistung ist quadratisch für den Pumplaser der Frequenz  $\omega_j$  und linear für den Stokes-Laser der Frequenz  $\omega_s$ . Die Funktion  $\text{Sinc}(\Delta k \ell/2)$  beschreibt den Einfluß der Phasenanpassung bei CARS. Für  $\Delta k = 0$  hat man eine vollkommene Phasenanpassung. Das entspricht dem Energiesatz ( $\omega_{as} = 2\omega_j - \omega_s$ , wobei  $\hbar\omega_i$ ,  $i = j, s, as$ , die jeweiligen Lichtquanten sind) und dem Impulssatz  $\mathbf{k}_{as} = 2\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_s$ , mit den Wellenvektoren  $\mathbf{k}_i$  vom Betrag  $|\mathbf{k}_i| = \frac{\omega_i n}{c}$ , wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $n$  der Brechungsindex bei der Frequenz  $\omega_i$  sind). Der Energie- und Impulssatz sind durch die Diagramme in Abb. A.1b dargestellt. Bei einer vollständigen Phasenanpassung hat die Funktion  $\text{Sinc}(\Delta k \ell/2)$  ihren maximalen Wert, und die Intensität  $I_{as}$  steigt dann mit der zweiten Potenz der Wechselwirkungslänge  $\ell$ . Bei einer unvollkommenen Phasenanpassung oszilliert die Intensität  $I_{as}$  mit der Länge  $\ell$  und erreicht das erste Maximum bei der Kohärenzlänge  $\ell_c = \pi / \Delta k$ .

Die Kohärenzlänge beträgt bei einer kollinearen Strahlanordnung in stark dispergierenden Kristallen oder in Flüssigkeiten nur einige Millimeter. Bei diesem starken dispergierenden Medium erreicht man die Phasenanpassung durch einen kleinen Winkel von 1 bis 3 Grad zwischen beiden Laserstrahlen. Der Anti-Stokes-Strahl wird dann automatisch in die Richtung ausgesandt, die durch Phasenanpassung festgelegt ist. In dem Fall entspricht die Wechselwirkungslänge  $\ell$  der Länge des Volumens auf dem

beide Laserstrahlen überlappen /11,12,14/.

Für Gase mit weniger als 1 bar Druck beträgt die Kohärenzlänge normalerweise mehrere Zentimeter. Daher arbeitet man bei Gasen am günstigsten mit der kollinearen Strahlanordnung. In dem Fall wird die Wechselwirkungslänge  $l$  durch die Größe des konfokalen Parameters  $l_f$  gegeben. Mit fokussierten Lasern kommt der Hauptanteil des anti-Stokeschen Lichts aus einem Volumen innerhalb des konfokalen Parameters. Durch numerische Integration kann gezeigt werden, daß 75% des Signals in der Länge  $l_f$  erzeugt wird /12,14/.

### A.3 Symmetrieeigenschaften des Suszeptibilitätstensors

Der Suszeptibilitätstensor beschreibt die Eigenschaften des Mediums, und muß deshalb seine Symmetrieeigenschaften widerspiegeln. Diese lassen sich explizit durch die Komponenten des Vektors der nichtlinearen Polarisation beschreiben :

$$P_i(\omega_3 = \omega_0 \pm \omega_1 \pm \omega_2) = \chi_{ijkl}(\omega_3 = \omega_0 \pm \omega_1 \pm \omega_2) E_j(\omega_0) E_k(\omega_1) E_l(\omega_2) \quad (\text{A.10})$$

wobei  $i, j, k, l$  für die kartesischen Achsen  $x, y, z$  stehen und über alle wiederholten Indizes summieren werden soll. Es gibt 27 Terme für jede Komponente des Polarisationsvektors. Die Zahl der unterschiedlichen Terme wird durch die Symmetrieeigenschaften des Tensors  $\chi$  erheblich verringert. Zuerst läßt eine Permutation der elektrischen Felder bei gleichzeitiger Permutation der Indizes in  $\chi_{ijkl}$ , den Suszeptibilitätstensor unverändert. Dabei wird der Konvention von Shen /28/ gefolgt, nach der solche Permutationen keinen neuen Term in (A.10) liefern. Wenn die Dispersion bei dem Tensor  $\chi$  vernachlässigbar ist, wird die Permutationsymmetrie auch unabhängig von der Frequenz. Die Folge ist, daß durch eine Permutation der

Kartesischen Indizes in dem Suszeptibilitätstensor dieser unverändert bleibt. Dieser Sachverhalt ist als die Kleinmansche Symmetrie bekannt /11,12,14,28/.

Für isotrope Medien wie Flüssigkeiten und Gase gibt es dann 21 Elemente, die nicht identisch verschwinden, und von denen nur 3 Elemente voneinander unabhängige sind. Diese sind durch die Gleichung

$$\chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221} \quad (\text{A.11})$$

zusammengefaßt. Alle 21 Terme werden erzeugt, wenn man in (A.11) die Indizes 1 und 2 durch alle möglichen Kombinationen der drei Achsen  $x, y, z$  ersetzt /11,12,14,28/.

Für CARS sind die Frequenzen  $\omega_0$  und  $\omega_1$  gleich, so daß die Tensorelemente  $\chi_{1122}$  und  $\chi_{1212}$  in (A.11) gleich sind. Damit gilt für ein isotropes Medium

$$\chi_{1111} = 2\chi_{1122} + \chi_{1221} \quad (\text{A.12})$$

Für ein nicht-resonantes Signal gilt zusätzlich die Kleinmansche Symmetrie, sodaß  $\chi_{1122} = \chi_{1221}$  ist und aus (A.12)

$$\chi_{1111} = 3\chi_{1221} \quad (\text{A.13})$$

Aus den Gleichungen (A.12) und (A.13) folgt, daß sich bei der Verwendung zweier Laserstrahlen mit geeigneten Polarisierungsrichtungen, der nicht-resonante und der resonante Anteil des CARS-Signals trennen lassen. Diese Eigenschaft ist entscheidend, um ein Signal frei von nicht-resonantem Untergrund zu erhalten. Das wird im nächsten Abschnitt noch einmal diskutiert.

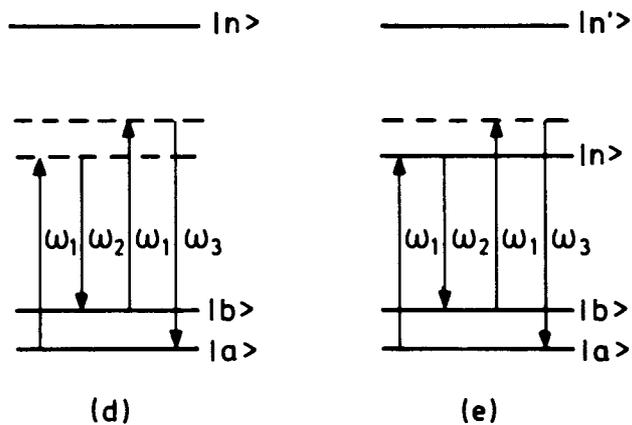
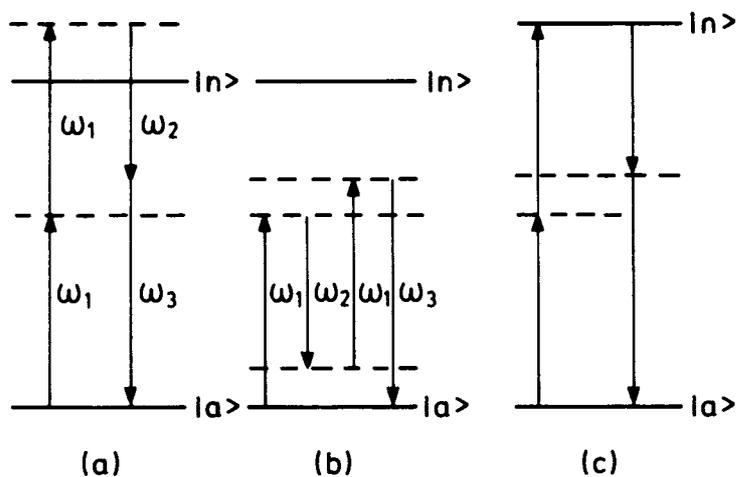
#### A.4 Der mikroskopische Suszeptibilitätstensor 3. Ordnung

Die Suszeptibilität aller nichtlinearen optischen Prozesse ist eine spezifische Eigenschaft des Mediums und hängt von der detaillierten elektronischen und molekularen Struktur dieses Mediums ab. Einen Ausdruck für den mikroskopischen Suszeptibilitätstensor 3. Ordnung läßt sich auf unterschiedliche Weise erhalten. Ein begrenzter Einblick in die nichtlinearen Prozesse bekommt man schon durch das klassische Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators, das von Placzek vorgeschlagen wurde [12,13,28,30]. Für die Ableitung eines vollständigen Ausdrucks für die mikroskopische nichtlineare Suszeptibilität benötigt man aber ein quantenmechanisches Modell. Man verwendet die Störungsrechnung für die Lösung der Bewegungsgleichung des Dichteoperators. Die vollständige Entwicklung dieser Theorie ist in verschiedenen Artikeln zu finden [11,12,14,15,26,27,28,29,30].

Der Suszeptibilitätstensor kann als eine Summe eines nicht-resonanten Terms  $\chi_{nr}$  und eines resonanten Terms  $\chi_r$  geschrieben werden

$$\chi = \chi_{nr} + \chi_r \quad (\text{A.14})$$

Der nicht-resonante Term ist immer reell und nur leicht von der Laserwellenlänge abhängig. Dieser nichtresonante Term wird durch die weit entfernten elektronischen Resonanzen verursacht. In den Abbildungen A.3a und A.3b sind die Energiediagramme der Prozesse dargestellt, die zu diesem nicht-resonanten Term beitragen. Die gesamte spektroskopische Information ist im resonanten Anteil des Suszeptibilitätstensors 3. Ordnung enthalten. Dieser resonante Anteil  $\chi_r$  besteht aus 48 verschiedenen Termen. Diese Terme beschreiben alle Vierwellenmischprozesse, die die einfache,



**Abb. A.3:** Energieschema für nichtresonante Vierwellenmischprozesse (FWM) (a) und (b), zweiphotonenresonanten FWM-Prozeß (c), nichtresonanten CARS-Prozeß (d) und einphotonresonanten CARS-Prozeß (e).

doppelte oder dreifache elektronische Resonanz sowie die Ramanresonanz aufweisen. In Abbildung A.3c und A.3d sind die Energiediagramme für die Vierwellenmischprozesse mit einer Zweiphotonenresonanz bzw Ramanresonanz dargestellt. Die Abbildung A.3d stellt den CARS Prozeß dar, bei dem die Frequenzdifferenz  $\omega_1 - \omega_5$  mit einem der Ramanübergänge übereinstimmt. In Abbildung A.3e ist der resonante CARS Prozeß dargestellt. Resonanz-CARS bedeutet hier, daß außer der Ramanresonanz noch mindesten eines der vier beteiligten Photonen resonant mit einem elektronischen Übergang ist.

Für CARS ist der resonante Teil des Suszeptibilitätstensors durch den folgenden Ausdruck gegeben /28/ :

$$[\chi_r(\omega_3 = \omega_0 + \omega_1 - \omega_2)]_{ijkl} = \frac{N(\rho_b - \rho_a)(M_{ba})_{ij}(M_{ba})_{kl}}{\hbar(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{ab} - i\Gamma_{ab})} \quad (\text{A.15})$$

mit

$$(M_{ab})_{kl} = \sum_n \left[ \frac{\langle b | e r_k | n \rangle \langle n | e r_l | a \rangle}{\hbar(\omega_1 - \omega_{na} - i\Gamma_{na})} - \frac{\langle b | e r_l | n \rangle \langle n | e r_k | a \rangle}{\hbar(\omega_2 + \omega_{na} + i\Gamma_{na})} \right]$$

$$(M_{ab})_{ij} = \sum_n \left[ \frac{\langle b | e r_j | n \rangle \langle n | e r_i | a \rangle}{\hbar(\omega_3 - \omega_{na} - i\Gamma_{na})} - \frac{\langle b | e r_i | n \rangle \langle n | e r_j | a \rangle}{\hbar(\omega_0 + \omega_{na} + i\Gamma_{na})} \right]$$

wobei sich die Summe in (A.15) über alle elektronischen Zustände  $|n\rangle$  der Moleküle erstreckt.  $N(\rho_b - \rho_a)$  entspricht der Besetzungsdifferenz zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  und  $\Gamma_{gg}$  sind die Linienbreiten der entsprechenden Übergänge. Die verschiedenen Terme der Form  $\langle n | e r_k | a \rangle$  sind die Matrixelemente der Übergangsdipolmomente für die Übergänge  $|a\rangle \rightarrow |n\rangle$ .

Bei nicht-resonantem CARS, bei denen die Frequenzen  $\omega_0 = \omega_1 = \omega_I$  und  $\omega_2 = \omega_S$  und die Summe  $\omega_I + \omega_S$  weit von jeder elektronischen Resonanz entfernt sind, ist das Produkt  $(M_{ab})(M'_{ab})$  im wesentlichen von der Frequenz unabhängig.  $\chi_r$  hängt nur von der Frequenzdifferenz  $\omega_I - \omega_S$  ab. Mit

$$a = \frac{-N(\rho_b - \rho_a)(M_{ab})(M'_{ab})}{\hbar}$$

ergibt sich dann aus (A.15)

$$\chi_r = \frac{a}{(\omega_I - \omega_S - \omega_V + i\Gamma)} \quad (\text{A.16})$$

wobei hier  $\Gamma$  und  $\omega_V$  für die Linienbreite und Frequenz der Ramanübergänge stehen.

Aus (A.9), (A.15) und (A.16) folgt, daß die Intensität bei CARS nicht von der Besetzung des Anfangszustandes abhängt, sondern nur von der Besetzungsdifferenz der beiden beteiligten Zustände. Bei der gleichen Besetzungsdifferenz erhält man die gleiche Signalintensität unabhängig davon ob  $N_b > N_a$  oder  $N_a > N_b$ . Das Vorzeichen der Besetzungsdifferenz  $N(\rho_b - \rho_a)$  hat allerdings einen entscheidenden Einfluß auf das Linienprofil.

Der resonante Anteil des Suszeptibilitätstensors, der den nichtlinearen Raman-Prozeß beschreibt, hat eine direkte Beziehung zur spontanen Raman-Streuung. Durch die Ableitung des Ausdrucks für die mikroskopische Suszeptibilität 3. Ordnung wird auch der Zusammenhang zwischen der nichtlinearen Raman-Suszeptibilität und dem Querschnitt  $d\sigma/d\Omega$  für die spontane Raman-Streuung abgeleitet /12,13,14/.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\hbar \omega_S^2}{c^2 (2m \omega_V)} \left[ \alpha^2 + \frac{4}{75} b \right] \gamma^2 (v+1) \quad (\text{A.17})$$

und damit

$$\chi_r = \frac{c^4 d \sigma}{\hbar \omega^2 d \Omega} \frac{N(\rho_b - \rho_a)}{(\omega_l - \omega_s - \omega_v + i \Gamma)} \quad (\text{A.18})$$

wobei  $\alpha$  und  $\gamma$  der skalare und anisotrope Teil des Polarisitätstensors ist und  $b_{JJ}$  der Placzek-Teller Koeffizient ist [32,33]. Für einen Q-Zweig ( $J=J$ ) gilt

$$b_{JJ} = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}$$

Für Wasserstoff hat man  $\alpha^2 = 0,1095 \text{ \AA}^2$  und  $\gamma^2 = 0,09034 \text{ \AA}^2$  [33]. Dadurch ergibt sich daß  $\alpha^2 \gg (4/45)b_{JJ} \gamma^2$  und die die J-Abhängigkeit in (A.17) vernachlässigbar ist.

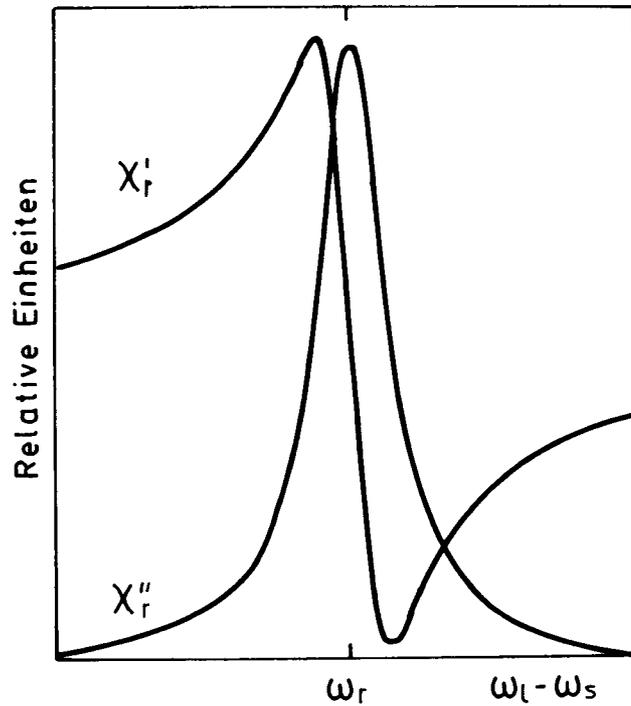
### A.5 Linienprofil

Die spektrale Information bei CARS ist im resonanten Teil des Suszeptibilitätstensors enthalten. Weil das Anti-Stokesche Signal proportional zum Quadrat des gesamten Suszeptibilitätstensors ist, beeinflußt die Interferenz zwischen dem resonanten und dem nicht-resonanten Teil des Tensors  $\chi$  das Linienprofil.

Der nicht-resonante Teil des Suszeptibilitätstensors ist immer eine reelle Größe. Andererseits weist der resonante Teil des Suszeptibilitätstensors einen Realteil und einen Imaginärteil auf:

$$\chi_r = \chi'_r + \chi''_r = \frac{a(\omega_l - \omega_s - \omega_v)}{(\omega_l - \omega_s - \omega_v)^2 + \Gamma^2} + \frac{ia \Gamma}{(\omega_l - \omega_s - \omega_v)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{A.19})$$

In Abb. A.4 werden die Profile des Imaginär- und des Realteils des Suszeptibilitätstensors dargestellt. Der Imaginärteil zeigt ein dispergierendes Profil, während der Realteil ein Lorentz-Profil hat. Das Quadrat des gesamten Suszeptibilitätstensors läßt sich aus (A.14) und (A.19) schreiben als



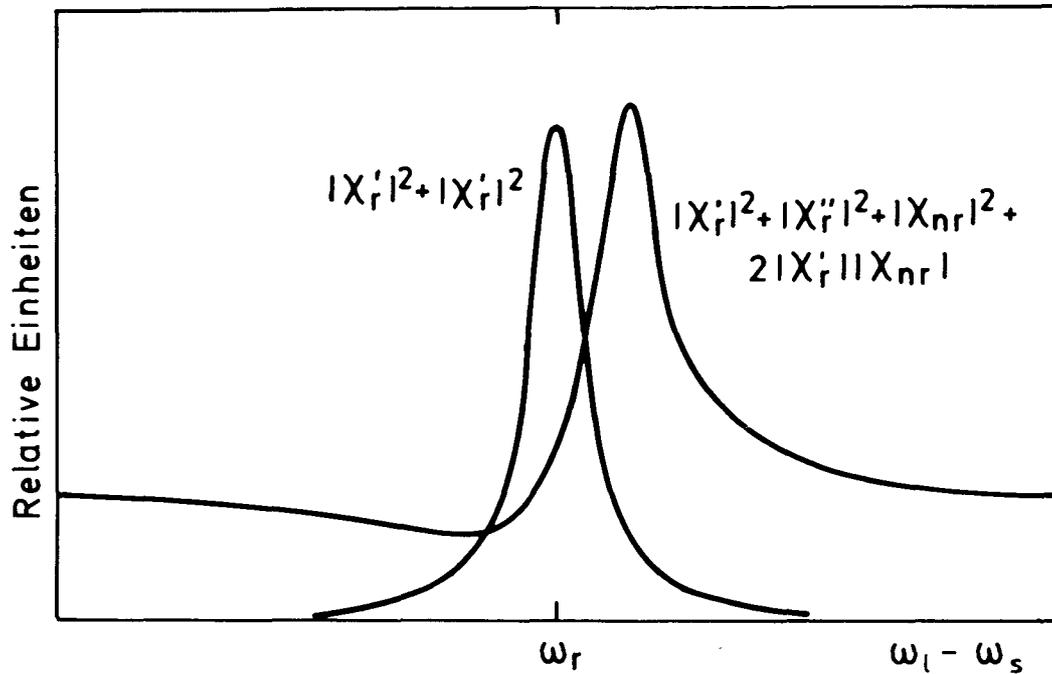
**Abb. A.4:** Darstellung des Real- und Imaginärteils der Suszeptibilität 3. Ordnung für eine Ramanresonanz bei der Frequenz  $\omega_r$ .

$$|\chi_{\text{CARS}}|^2 = |\chi''_r|^2 + |\chi'_r + \chi_{nr}|^2 \quad (\text{A.20})$$

oder

$$|\chi_{\text{CARS}}|^2 = |\chi''_r|^2 + |\chi'_r|^2 + |\chi_{nr}|^2 + 2|\chi'_r||\chi_{nr}| \quad (\text{A.21})$$

In Abb. A.5 ist das Linienprofil für eine CARS-Resonanz ohne und mit nicht-resonantem Untergrund dargestellt. Das Profil der Linien mit nichtresonantem Untergrund ist asymmetrisch mit einem ausgeprägten Minimum, das durch die Interferenz zwischen dem resonanten und dem nicht-resonanten Anteil der Suszeptibilität verursacht wird. Diese Interferenz wird durch dem letzten Term in (A.21) beschrieben.  $\chi'_r$  kann



**Abb. A.5:** Profil einer CARS-Linie ohne und mit nichtresonanten Untergrund.

positiv oder negativ sein, je nach dem, ob die Besetzungsdifferenz  $N(\rho_b - \rho_a)$  positiv oder negativ ist.

Die Positionen des Maximums und des Minimums lassen sich aus (A.17) und (A.21) berechnen.

$$[\omega_l - \omega_s]_{\pm} = \omega_v + \left[ -\frac{a}{X_{nr}} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{X_{nr}}\right)^2 + 4\Gamma^2} \right] \quad (\text{A.22})$$

Aus (A.22) findet man außerdem

$$[\omega_l - \omega_s]_+ + [\omega_l - \omega_s]_- = 2\omega_v - \frac{2a}{X_{nr}}$$

und (A.23)

$$[(\omega_l - \omega_s)_+ - (\omega_l - \omega_s)_-]^2 = 2 \left[ \left(\frac{a}{X_{nr}}\right)^2 + 4\Gamma^2 \right]$$

Da die drei Größen  $\omega_V$ ,  $\Gamma$  und  $a$  manchmal aus konventioneller Raman-Spektroskopie bekannt sind, kann man in diesen Fällen mit Hilfe von (A.22) und (A.23) die nichtresonante Suszeptibilität von einem CARS-Spektrum erhalten.

Für das oben genannte Linienprofil wurde angenommen, daß die spektrale Emission beider Laser monochromatisch ist und die Ramanlinie homogen verbreitert ist. Wenn die Dopplerverbreiterung der dominierende Verbreiterungsprozeß ist, muß die Dopplerverschiebung in Gleichung (A.19) einbezogen werden und mit der Geschwindigkeit-Verteilungsfunktion multipliziert und integriert werden. Für nicht monochromatische Laser ist das gemessene Linienprofil eine Faltung dieser verbreiterten Raman-Linien mit den Linien-Profilen der beiden Laser.

#### **A.6 Untergrundfreies CARS**

Wie oben gezeigt wurde, haben der resonante und der nicht-resonante Anteil des Suszeptibilitätstensors verschiedene Symmetrieeigenschaften. Für das resonante CARS-Signal sind diese Symmetrieeigenschaften in der Gleichung (A.11) bzw (A.12) zusammengefaßt. Für das nicht-resonante Signal gilt außerdem die Kleinmansche Symmetrie, die zur Gleichung (A.13) führt.

Die verschiedenen Komponenten des Suszeptibilitätstensors bestimmen die Polarisation des ausgestrahlten Signals bezüglich der Polarisation des Pump- und des Stokes-Lasers. Umgekehrt erhält man durch Polarisations-CARS Informationen über die Symmetrieeigenschaften des Mediums.

Die möglichen Polarisationsanordnungen bei CARS in einem isotropen Medium lassen sich durch die drei Tensorelemente  $\chi_{1111}$ ,  $\chi_{1122}$  und  $\chi_{1221}$  oder

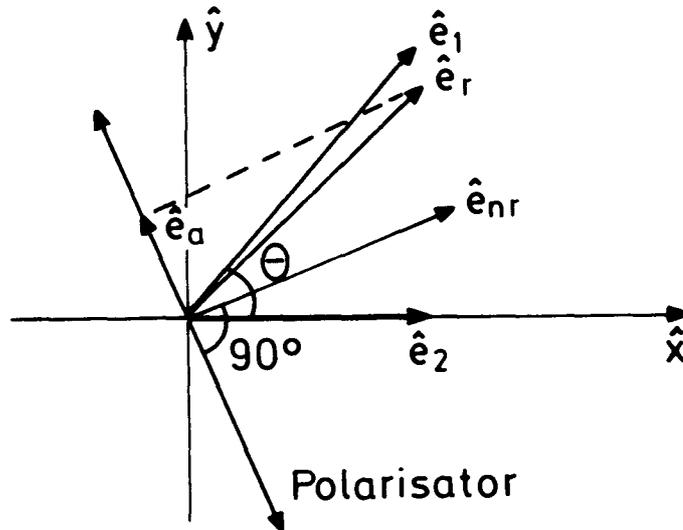
einer Linearkombination beschreiben. Das Tensorelement  $\chi_{1111}$  beschreibt den Fall, in dem das Anti-Stokes-Signal, der Pump- und der Stokes-Laser in der gleichen Richtung linear polarisiert sind. Wenn beide eingestrahlte Laser senkrecht zueinander linear polarisiert sind, wird das Anti-Stokes-Signal parallel zu dem Stokes-Laser, wie es durch das Tensorelement  $\chi_{1221}$  vorgegeben ist, ausgestrahlt. Das Tensorelement  $\chi_{1122}$  beschreibt den Fall, in dem Anti-Stokes-Signal und der Stokes-Laser senkrecht zueinander linear polarisiert sind. Der Pumplaser ist in dem Fall auch linear polarisiert, aber unter einen Winkel zur Polarisationsrichtung der beiden anderen Strahlen. Diese drei Polarisationsanordnungen sind in der Tabelle A.1 zusammengefaßt. Jede andere Anordnung läßt sich durch eine Linearkombination dieser drei Tensorelemente beschreiben.

	$e_1$	$e_2$	$e_3$	$\chi_{\omega_3, \omega_1, \omega_1, -\omega_2}$
(a)	↑	↑	↑	$\chi_{1111}$
(b)	→	↑	↑	$\chi_{1221}$
(c)	↗	↑	↑	$\chi_{1122}$

**Tabelle A.1** Die drei wichtigsten Polarisationsanordnungen für CARS.  $e_1$  und  $e_2$  stehen für die beiden Laserpolarisationsrichtungen und  $e_3$  bestimmt die Polarisationsrichtung der Antistokesemission. Jede andere Anordnung läßt sich durch eine Linearkombination dieser drei Tensorelemente beschreiben.

Sind nun die Laserstrahlen von Pump- und Stokes-Laser nicht parallel oder senkrecht zueinander polarisiert, werden der resonante und der nicht-resonante Anteil der CARS-Signale wegen der Kleinmanschen Symmetrie verschiedene Polarisation aufweisen. Aufgrund dieser Eigenschaft läßt sich

mit einem Polarisator vor dem Anti-Stokes-Strahl der nicht-resonante Anteil des CARS-Signals unterdrücken.



**Abb. A.6:** Polarisationsanordnung für das untergrundfreie CARS-Experiment.  $e_1$  und  $e_2$  sind die beiden Laserpolarisationsrichtungen.  $e_r$  bzw.  $e_{nr}$  sind die Polarisationsrichtungen des resonanten- bzw. nichtresonanten Anteils des CARS-Signals.  $e_a$  ist die Polarisationsrichtung des vom Polarisator durchgelassenen Signals.

Es sei eine Polarisationsanordnung angenommen, wie sie in Abb. A.6 dargestellt ist. Der Pump- und Stokes-Laser mit den elektrischen Feldvektoren  $E_1$  bzw.  $E_2$  haben verschiedene Polarisationsrichtungen  $e_1$  und  $e_2$ . Die Richtung des Vektor  $e_2$  ist gleich der der x-Achse und  $e_1$  bildet den Winkel  $\theta$  mit  $e_2$ . Die Polarisationsrichtung des gemessenen Anti-Stokes-Signals  $e_a$  wird durch den Analysator bestimmt. Die Polarisations-Ebene des Analysators wird senkrecht zum nichtresonanten Polarisationsvektor eingestellt, um das nichtresonante Signal zu blockieren.

Durch die Zerlegung der elektrischen Feldvektoren und die Vektoren für

die Polarisation in ihre Komponenten und anhand der Gleichung (A.12) und (A.13) erhält man für den resonanten und den nichtresonanten Anteil der Polarisation  $P_r$  bzw  $P_{nr}$  :

$$P_{rx} = E^2 | E_s \left[ \chi_{r_{1111}} \cos^2 \theta + \chi_{r_{1221}} \sin^2 \theta \right] \quad (A.24)$$

$$P_{ry} = E^2 | E_s \left[ \chi_{r_{1122}} \sin 2\theta \right]$$

$$P_{nrx} = E^2 | E_s \left[ \chi_{nr_{1221}} (\cos 2\theta + 2) \right] \quad (A.25)$$

$$P_{nry} = E^2 | E_s \left[ \chi_{nr_{1221}} \sin 2\theta \right]$$

wobei  $\chi_{nr_{111}} = 3\chi_{nr_{1221}}$

Für eine Linie mit Depolarisationsgrad  $\rho=0$ , gilt  $\chi_{r_{1221}}=0$  und  $\chi_{r_{1111}} = 2\chi_{r_{1122}} = 2\chi_{r_{1212}}$ . Damit erhält man für die Amplitude  $e_a \cdot Pr$

$$e_a \cdot Pr = E^2 | E_s \chi_{r_{1122}} \frac{[2\sin(2\theta)\cos^2\theta - \sin(2\theta)(\cos(2\theta)+2)]}{\sqrt{5+4\cos(2\theta)}} \quad (A.26)$$

$$e_a = \frac{[\sin(2\theta)\mathbf{x} + (\cos(2\theta)+2)\mathbf{y}]}{\sqrt{5+4\cos(2\theta)}}$$

Das Maximum in der Gleichung (A.26) wird bei einem Winkel von  $60^\circ$  erreicht. Dabei wurde angenommen, daß die Raman-Linie vollständig polarisiert sei, und daß der nichtresonante Suszeptibilitätstensor die Kleinmannsche Symmetrie besitzt. Diese beiden Bedingungen sind normalerweise nur näherungsweise erfüllt. Deshalb ist in der Praxis eine Korrektur dieses Winkels nötig. Eine vollkommene Unterdrückung des nicht-resonanten Anteils des Signals ist auch deshalb nicht möglich, weil die beiden Laserstrahlen durch die Doppelbrechung des zu untersuchenden

Medium und der Linsen teilweise depolarisiert werden.

### A.7 Linienauswertung

Möchte man die Temperatur oder Dichte aus einem CARS-Spektrum bestimmen, muß man aus dem Linienprofil die Besetzungsfaktoren  $\Delta N = N(\rho_a - \rho_b)$  berechnen. Die Besetzungsdifferenz  $\Delta N$  ist im resonanten Anteil des Suszeptibilitätstensors enthalten. Weil die Intensität einer CARS-Linie proportional zum Quadrat der Suszeptibilität 3. Ordnung ist, weisen die CARS-Spektren Interferenz zwischen den Nachbarlinien und zwischen jeder Linie und dem nicht-resonanten Untergrund auf. Daher muß normalerweise die Temperatur des zu untersuchenden Mediums oder die Besetzung eines Niveaus durch numerische Kurvenanpassung an die gemessenen Spektrallinien bestimmt werden.

Eine isolierte CARS-Linie ohne nicht-resonanten Untergrund zeigt ein Lorentz Profil wie es in Abb. A.5 dargestellt und durch (A.19) ausgedrückt ist. Das Maximum von  $|\chi_{\text{CARS}}|^2$  liegt genau bei  $\omega_l - \omega_s = \omega_v$  und nur der Imaginärteil des  $\chi_{\text{CARS}}$ -Tensors trägt dazu bei. Aus (A.19) erhält man

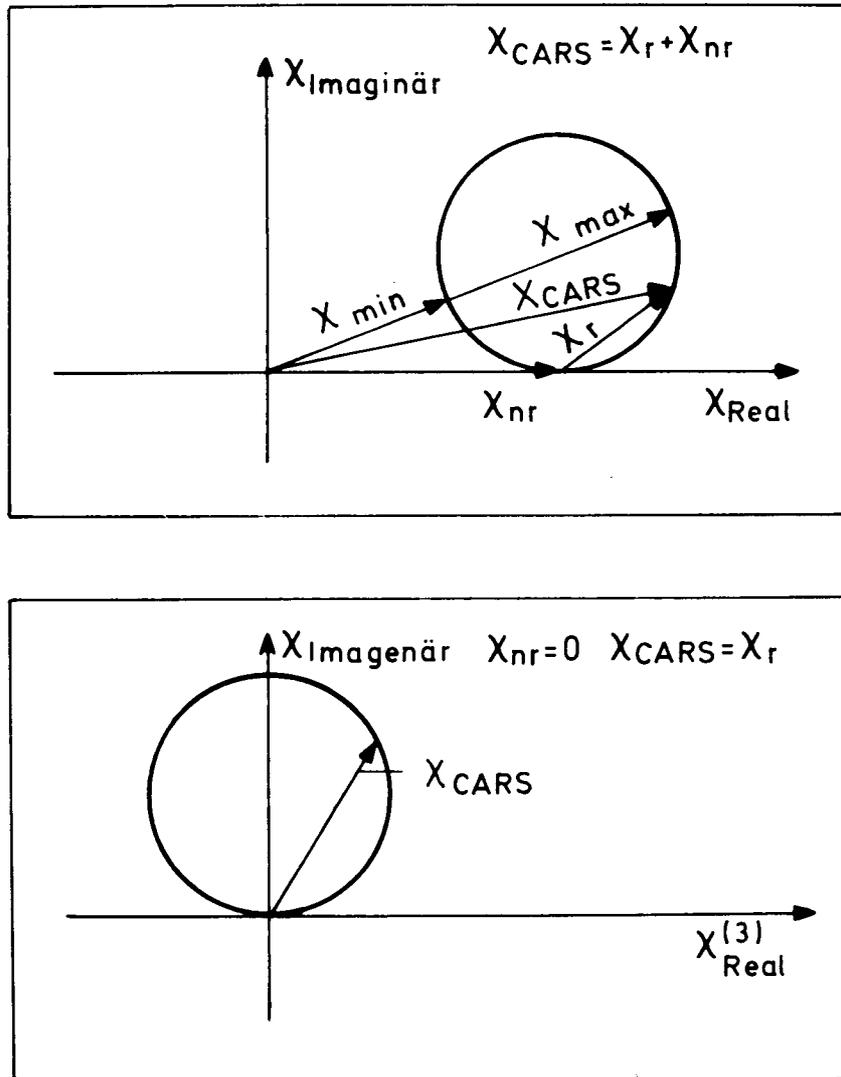
$$|\chi_{\text{CARS}}|_{\text{max.}}^2 = \frac{a^2}{\Gamma^2} \quad (\text{A.27})$$

Andererseits wird die Fläche unter der Linien durch die Integration von  $|\chi_{\text{CARS}}|^2$  gegeben

$$\int_0^{\infty} |\chi_{\text{CARS}}|^2 d(\omega_l - \omega_s) = \frac{\pi a^2}{2\Gamma} \quad (\text{A.28})$$

wobei  $\Gamma$  die Linienbreite ist und  $a$  proportional zu dem Raman-Querschnitt und der Besetzungsdifferenz  $\Delta N$  der entsprechenden Niveaus ist.

Bei Anwesenheit eines nichtresonanten Untergrundes kann man die



**Abb. A.7:** Darstellung des  $X_{\text{CARS}}$ -Tensors in einer komplexen Ebene für ein CARS-Signal ohne nichtresonanten Untergrund (a) und mit nichtresonanten Untergrund (b) (siehe Text).

Besetzungsdifferenz nicht unmittelbar aus dem Maximum der Linie oder aus der Fläche ablesen. Nur im besonderen Fällen gelten gewisse Vereinfachungen. Zum Beispiel verschwindet der Realteil von  $\chi_{\text{CARS}}$ , wenn man genau auf der Linienresonanz, ( $\omega_l - \omega_s = \omega_v$ ), ist. Damit wird  $|\chi_{\text{CARS}}|^2$  die Summe einer Konstanten und eines Terms, der proportional zu  $\Delta N^2$  ist.

$$|\chi_{\text{CARS}}|^2_{\omega_l - \omega_s = \omega_v} = \frac{a^2}{\Gamma^2} + |\chi_{\text{nr}}|^2 \quad (\text{A.29})$$

Die Amplitude des nicht-resonanten Signals kann auch aus dem Linienprofil mit Hilfe der Gleichungen (A.22) und (A.23) erhalten werden.

In jedem Fall ist die Wurzel eines Cars-Signals proportional zu  $|\chi_{\text{CARS}}|$ , das den resonanten und den nicht-resonanten Anteil enthält. Druet und Taran haben für eine nur homogen verbreiterte Linie gezeigt, daß die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum von  $|\chi_{\text{CARS}}|$  immer proportional zur Besetzungsdifferenz  $\Delta N$  ist [12,13,15]. Dies kann mit Hilfe der Abb. A.7 erläutert werden. Dort ist  $\chi_{\text{CARS}}$  als komplexer Vektor in einer komplexen Ebene dargestellt. Die Abszisse beschreibt den Realteil und die Ordinate den Imaginärteil des  $\chi_{\text{CARS}}$ -Tensors. Wird die Differenz der beiden Laserfrequenzen über die Resonanz hinweg durchgestimmt, stellt die Amplitude des resonanten Anteils des Suszeptibilitätstensors einen Kreis dar, dessen Durchmesser genau  $a/\Gamma$  beträgt. Der nicht-resonante Term versetzt lediglich diesen Kreis auf der reellen Achse. Die Amplitude des Suszeptibilitätstensors entspricht den Abstand vom Nullpunkt bis zu dem entsprechenden Punkt auf der Kreislinie. Man sieht in Abb. A.7, daß die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum des  $\chi_{\text{CARS}}$ -Tensors genau gleich  $a/\Gamma$ , dem Durchmesser dieses Kreises ist.

### Referenzen

- A.1. E.J.Woodbury, W.K.Ng, Proc. IRE V50, p.2367, (1962)
- A.2. R.W.Terhune, Bull. Am. Phys. Soc. V, p.359, (1963)
- A.3. Über Stimulierte Raman Streuung : D.J.Brink and D.Proch, Optics Lett. V7(10), p.494, (1982); D.J.Brink and D.Proch, MPQ-Ber. 65, 1982; A. Laubereau, aus Ref.A.23, p.183; L.Merten, R.Kotzott, aus Ref.A.25, p.187; M.Maier, in "Laser Spektroskopie, Neue Entwicklungen und Anwendungen", p.17, Herausg. von Franz Aussenegg, Graz, (Springer-Verlag, Wien), (1979)
- A.4. P.D.Maker, R.W.Terhune, Phys. Rev. V137, A801, (1965)
- A.5. P.R.Regnier und J.-P.Taran, Appl.Phys.Lett., V23(5), 240, (1973)
- A.6. CARS Anwendungen: F.Moya, S.A.Druet und J.-P.Taran, Opt.Comm., V9, 172 (1973); F.Moya, S.A.Druet und J.-P.Taran, "Laser Spectroscopy", Lecture Notes in Physics V43, p.66, Herausg. von S.Haroche, J.C.Pebay-Peyroula, T.W.Hansch und S.E.S.E.Harris, (Springer Verlag, Berlin), (1975); M.Pealat, J.-P.Taran, M.Bacal and F.Hillion, J.Chem.Phys. V82(11), p.4943, (1985); F.Moya, S.A.J.Druet and J.-P.Taran, Optics Comm., V13(2) p.169, (1975); K.Mueller-Dethlefs, M.Pealat and J.-P.Taran, Ber.Bunsesges., Phys.Chem. V85, p.803, (1981); M.Pealat, J.-P.Taran, J.Taillet, M.Bacal and M.Buneteau J. Appl.Phys., V52(4), p.2687, (1981); T.Dreier, U.Wellhausen, J.Wolfrum, G.Marowsky, Appl.Phys. B29, p.31, (1982); L.Rahn, R.Farrow, P.Mattern, aus Ref.A.25, p.143; P.Bouchardy, P.Gicquel, M. Pealat, J.-P.Taran, M.Bacal, aus Ref.A.25, p.157; J.W.Nibler, P.Huber-Walchlii, S.-Y.Hou, G.Pubanz, aus Ref.A.25, p.161; M.Alden, H.Edner, T.Hoegberg, S.Svanberg, aus Ref.A.25, p.163; Hirth, K.Vollrath, in "Laserspektroskopie, Neue Entwicklungen und Anwendungen ", p.23, Herausg. von Franz Aussenegg, Graz, (Springer-Verlag, Wien), (1979)

A.7. Multiplex-CARS Anwendungen: M.Pealat, P.Bouchardy, M.Lefebvre and J-P.Taran, *Appl. Opt.*, V24(7), p.1012, (1985); A.C.Eckbreth, G.M.Dobbs, J.H.Stufflebeam und P.A.Tellex, *Appl. Opt.*, V23(9), p.1328, (1984); R.J.Hall, L.R.Boedeker, *Appl. Opt.* V23(9), p.1340, (1984); J.B.Zheng, J.B.Snow, D.V.Murphy, A.Leipertz, R.K.Chang, R.L.Farrow, *Opt. Lett.*, V9(8), p.341, (1984); D.Klick, K.A.Marko, L.Rimai, *Appl. Opt.* V23(9), p.1347, (1984)

A.8. Über Resonanz-CARS und RRS. A.Beckman, P.Baierl and W.Kiefer, aus Ref.A.23, p.393; L.A.Carreira, M.L.Horowitz, aus Ref.A.23, p.429; F.W.Schneider, aus Ref.A.23, p.445 und 461; A.Beckman, P.Baierl, H. Fietz und W.Kiefer, aus Ref.A.25, p.155; H.Kataoka, T.Kamisuki, Y.Adachi, S.Maeda, aus Ref.A.25, p.173 ; W.Kiefer, P.Baierl, in "Laser Spektroskopie, Neue Entwicklungen und Anwendungen", p.43, Herausg. von Franz Aussenegg, Graz, (Springer-Verlag, Wien), (1979); D.L.Rousseau, J.M.Friedman und P.F.Williams, aus Ref.A.24, p.203; M.Z.Sgierski, aus Ref.A.25, p.97; B.Attal, K.Muller-Dethlefs, D.Debarre, J.-P.Taran, aus Ref.A.25, p.297

A.9. Über Hochauflösung CARS: H.W.Schroetter, Proc. 3rd. Symposium on Lasers and Applications, Kanpur, India, (1983); H.Frunder, L.Matziol, H.Finsterhoelzl, A.Beckmann and H.W.Schroetter, *J. Raman Spectr.*, V17, p.804, (1986); R.Angstl, H.Finsterhoelzl, H.Frunder, D.Illig, D.Papousek, P.Pracna, K.Narahari Rao, H.W.Schroetter, S.Urban, *J. Mol. Spectr.* V114, p.454, (1985); H.Frunder, R.Angstl, D.Illig, H.W.Schroetter, L.Lechuga-Fossat, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, W.F.Murphy, *Can. J. Phys.*, V63, p.1189, (1985); J.Moret-Bailly, aus Ref.A.23, p.325; V.V.Smirnov, aus Ref.A.25, p.259; W.Kiefer, *J. Mol. Struct.* V59, p.305, (1980)

- A.10. H.W. Schroetter, aus Ref.A.23, p.603
- A.11. G.L.Esley, *J. Quant. Spect. & Rad. Trans.*, V22 N6, p.507, (1979)
- A.12. S.A.J.Druet and J.-P.Taran, "CARS Spectroscopy " in *Progress in Quantum Electronics*, V7, p.1, Ed.: T.S.Moss and S.Stenholm, (Pergamon Press, Oxford), (1981)
- A.13. W.M.Tolles, J.W.Nibler, J.R.McDonald and A.B.Harvey, *Appl. Spectr.* V31(4), p.253, (1977)
- A.14. J.W.Nibler and G.V.Knighten, aus Ref.A.24, p.253
- A.15. S.A.J.Druet and J.-P.Taran, in "Chemical and Biochemical Applications of Lasers" V4, Ed. C.B.Moore, Academic Press, p.187, (1983)
- A.16. J.W.Nibler, aus Ref.A.23, p.261
- A.17. W.Kiefer, aus Ref.A.23, p.241
- A.18. J.-P.Taran, aus Ref.A.23, p.281
- A.18. Molelectron Co., Applications Notes No.111 and No.112
- A.20. W.Kiefer, *Laser und Optoelektronik* (3), p.213, (1983)
- A.21. J.-P.Taran, in "Laser Spectroscopy III ", Springer Series in Optical Sciences V7, p.315, Herausg. von J.I. Hall und J.L.Carlsten, (Springer Verlag, Berlin) (1977)
- A.22. A.Penzkofer, A.Laubereau, W.Kaiser, "High Intensity Raman Interactions" in *Progress in Quanten Electronics*, V6, p.55, Ed.: T.S.Moss and S.Stenholm, (Pergamon Press, Oxford), (1980)
- A.23. Kiefer, W., Long D.A., "Non-Linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications", *Nato Advanced Study Institutes Series, Serie C:Mathematical and Physical Sciences*; V93, p.241, D. Reidel Publishing Company, (1982)
- A.24. Weber A., "Raman Spectroscopy of Gases and Liquids", *Topics in*

Current Physics; V11, (Springer Verlag, Berlin) (1979)

A.25. J.Lascombe, P.V.Huong, "Raman Spectroscopy, Linear and nonlinear", (John Wiley & Sons, Chichester), (1982)

A.26. A.B.Harvey, "Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy", (Academic Press, New York), (1981)

A.27. N. Bloembergen, "Nonlinear Optics", (W.A.Benjamin, Inc. New York), (1965)

A.28. Y.R.Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", (John Wiley & Sons, New York), (1984)

A.29. D.C.Hanna, M.A.Yuratich, D.Cotter, "Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules", (Springer Verlag, Berlin), (1979)

A.30. M.D.Levenson, "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy" (Academic Press), (1982)

A.31. J.W.Fleming and A.B.Harvey, aus Ref.A.22, p.131

A.32. D.A.Long, "Raman Spectroscopy", (McGraw-Hill International Book Company, New York), (1977)

A.33. D.P.Gerrity, J.J.Valentine, J.Chem.Phys., V81(3), p.1289, (1984);

D.K.Veirs, G.M.Rosenblatt, J.J.Valentini, J.Chem.Phys. V83(4), p.1605, (1985)

### Danksagung

Zum Abschluß möchte ich allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

-Herrn Prof. Dr. K.L.Kompa für die Förderung dieser Arbeit und die Möglichkeit, sie im Max-Planck-Institut für Quantenoptik auszuführen.

-Herrn Dr.P.Hering für die Betreuung und die Anleitung bei den Experimenten.

-Herrn G.Brandl, Herrn H.Bauer sowie der Werkstatt für die technische Hilfstellung.

-Herrn W.Simon und Frau J.Pfister für das Anfertigen der Zeichnungen.

-Herrn Dr.F.Rebentrost für die Unterstützung bei der Rechnung der Relaxationskonstanten.

-Herrn S.Opitz und Herrn T.Woschnik für das sorgfältige Durchlesen des Manuskripts dieser Arbeit und die intensiven Diskussionen, die zu zahlreichen Verbesserungen führten.

-Allen Mitgliedern der Laserchemie-Abteilung des Max-Planck-Instituts für Quantenoptik für ein gutes Klima während der gesamten Arbeitsdauer und die stetige Hilfsbereitschaft.

Ich danke noch für die finanzielle Unterstützung von DAAD und UFRGS.