

2 Nichtlineare Spektroskopie

Einer der wesentlichen Vorteile schmalbandiger Laser für die Spektroskopie gasförmiger Medien liegt in der Möglichkeit, die Begrenzung der spektralen Auflösung infolge der Doppler-Breite der Spektrallinien durch Anwendung verschiedener Techniken zu überwinden. Die meisten Techniken basieren auf der selektiven Sättigung atomarer bzw. molekularer Übergänge. Die Besetzungsdichte der absorbierenden Niveaus wird durch die Absorption der einfallenden Laserstrahlung verringert, sodass die absorbierte Leistung selbst in nichtlinearer Weise von der einfallenden Laserintensität abhängt. Man spricht daher auch von **nichtlinearer Laserspektroskopie**. Wir wollen im Folgenden die wichtigsten nichtlinearen Techniken behandeln.

2.1 Lineare und nichtlineare Absorption

Durchläuft eine Lichtwelle

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz)$$

mit einem Lichtbündelquerschnitt A und einer mittleren Intensität

$$I = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2$$

eine Probe, deren Moleküle auf dem Übergang $E_i \rightarrow E_k$ ($E_k - E_i = \hbar\omega$) absorbieren, so ist die auf der Strecke dz im Volumen $A dz$ absorbierte Leistung $dP = A dI$ – siehe Bd. 1, (5.2) –

$$dP = A I \sigma_{ik} [N_i - (g_i/g_k) N_k] dz. \quad (2.1)$$

Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte N_i der absorbierenden Niveaus mit den statistischen Gewichten g_i ist bei homogener Linienverbreiterung und breitbandiger Strahlung mit der spektralen Energiedichte ρ

$$\frac{dN_i}{dt} = B_{ik} \rho [(g_i/g_k) N_k - N_i] - N_i \gamma_i + \tilde{A}_i, \quad (2.2)$$

wobei $B_{ik} \rho = B_{ik} I(\omega)/c$ die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Molekül und Sekunde angibt, $I(\omega)$ die spektrale Intensitätsdichte $[W/(m^2 s)]$, $N_i \gamma_i$ die gesamte Entleerungsrate des Niveaus $|i\rangle$ (z. B. durch Fluoreszenz, Stöße oder auch durch Diffusion der Moleküle aus dem Anregungsvolumen) und \tilde{A}_i die gesamte Auffüllrate des

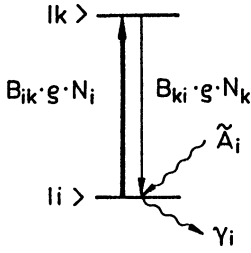


Abb. 2.1. Termschema zur Erläuterung der Pump- und Relaxationsraten bei der nichtlinearen Absorption

Niveaus $|i\rangle$ (z. B. durch Fluoreszenz aus anderen Niveaus $|m\rangle$ oder durch Diffusion ungepumpter Moleküle in das Anregungsvolumen) (Abb. 2.1).

Im stationären Gleichgewicht wird $dN_i/dt = 0$, und wir erhalten aus (2.2) die stationäre Besetzungsdichte

$$N_i = \frac{\tilde{A}_i}{B_{ik}\rho + \gamma_i} + N_k \frac{(g_i/g_k)B_{ik}\rho}{B_{ik}\rho + \gamma_i} \quad (2.3)$$

Solange die einfallende Lichtintensität I so klein ist, dass $B_{ik}I/c \ll \gamma_i$ gilt, können wir $B_{ik}\rho$ im Nenner vernachlässigen und erhalten für $N_k \ll N_i$ die thermische Besetzungsdichte im Grenzfall $I \rightarrow 0$

$$N_i^0 = \tilde{A}_i/\gamma_i \quad (2.4)$$

die durch die Absorption praktisch nicht verändert wird, und gleich dem Verhältnis von Auffüllrate \tilde{A}_i zu Entleerungswahrscheinlichkeit γ_i ist (Bd. 1, Abschn. 3.5.1). In diesem Fall, der bei Verwendung inkohärenter Lichtquellen fast immer vorliegt, wird $(N_i - N_k)$ unabhängig von I , und die Integration von (2.1) ergibt das **Beer'sche Gesetz** der linearen Absorption

$$P = P_0 e^{-[N_i - (g_i/g_k)N_k]\sigma_{ik}z} \quad (2.5)$$

Für größere Intensitäten I , wie sie mit Lasern leicht erreichbar sind, kann der erste Term in (2.2) nicht mehr gegenüber den Relaxationsraten vernachlässigt werden. Ist $B_{ik}I/c$ immer noch kleiner als γ_i , so lässt sich (2.3) unter Berücksichtigung von $N_k \ll N_i$ für $E_k - E_i \ll kT$ näherungsweise schreiben als

$$N_i = \frac{N_i^0}{1 + aI} \simeq N_i^0(1 - aI) \text{ mit } a = B_{ik}/(c \cdot \gamma_i) \quad (2.6)$$

Die Besetzungsdichte $N_i(I)$ nimmt mit wachsender Intensität I ab, sodass die absorbierte Leistung in (2.1) für $N_k \ll N_i$

$$dP = N_i \cdot A \cdot I dz \simeq A\sigma_{ik}N_i^0(I - aI^2) dz \quad (2.7)$$

als Funktion von I einen linearen und einen quadratischen Anteil enthält.

Man kann dies experimentell verifizieren, wenn man z. B. die vom Niveau $|k\rangle$ emittierte Fluoreszenzrate als Maß für die Absorptionsrate verwendet (Abschn. 1.2) und sie als Funktion der einfallenden Laserintensität misst (Abb. 2.2).

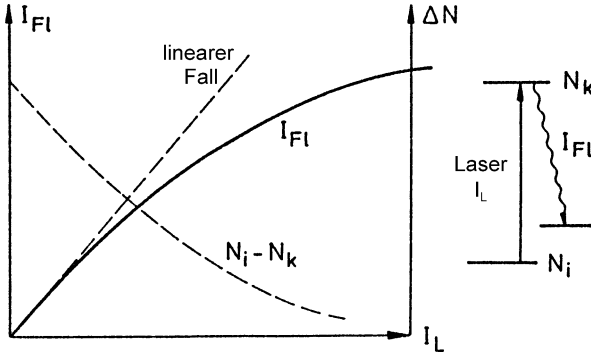


Abb. 2.2. Nachweis der Sättigung des absorbierenden Niveaus durch Messung der Fluoreszenzrate als Funktion der einfallenden Laserintensität. Gestrichelt ist der lineare, ungesättigte Fall eingezeichnet

Für den Grenzfall großer Intensitäten $B_{ik}I/c \gg \gamma_i$ wird aus (2.3)

$$N_i \simeq \frac{\tilde{A}_i}{B_{ik}I/c} + \frac{g_i}{g_k} N_k. \quad (2.8)$$

Mit wachsender Intensität I wird der 1. Term kleiner, d. h. die Besetzungsdichten N_i und N_k nähern sich immer mehr an, und für $I \rightarrow \infty$ geht die Nettoabsorption gegen Null, d. h. die Probe wird völlig transparent.

Man nennt die Abweichung der Funktion $dP(I)$ in (2.7) von der Geraden $dP = A\sigma_{ik}N_i^0 I dz$ auch **Sättigung** des Überganges $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ infolge der Entleerung des absorbierenden Niveaus $|i\rangle$ durch optisches Pumpen.

Quantitativ lässt sich die Sättigung des Niveaus $|i\rangle$ durch den **Sättigungsparameter**

$$S_i = \frac{B_{ik}\rho}{\gamma_i} \quad (2.9)$$

beschreiben, der das Verhältnis von induzierter Absorptionsrate $N_i B_{ik}\rho$ zur Relaxationsrate $N_i \gamma_i$ des Niveaus $|i\rangle$ angibt. Mit dem Sättigungsparameter S_i lässt sich (2.6) schreiben als

$$N_i = \frac{N_i^0}{1 + S_i} \Rightarrow N_i \approx N_i^0 (1 - S_i) \quad \text{für} \quad S_i \ll 1. \quad (2.10)$$

Die Sättigung des Überganges $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ hängt von der Sättigung der Besetzungsdifferenz ΔN ab und damit sowohl von der Entleerung des Niveaus $|i\rangle$ als auch der Bevölkerung von $|k\rangle$ d. h. von den beiden Relaxationswahrscheinlichkeiten γ_i und γ_k . Der Sättigungsparameter für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ mit der Linienbreite $\Delta\nu_a = (\gamma_i + \gamma_k)/2\pi$ wird deshalb definiert als

$$S_{ik} = B_{ik}\rho \left(\frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_k} \right) = B_{ik}\rho \frac{\gamma_i + \gamma_k}{\gamma_i \cdot \gamma_k} = \frac{B_{ik}I}{c\gamma_i \cdot \gamma_k} 2\pi\Delta\nu_a. \quad (2.11a)$$

Ersetzt man die spektrale Energiedichte $\rho = I/(c \cdot \Delta\nu_a)$ durch die spektrale Intensitätsdichte $I/\Delta\nu_a = c \cdot \epsilon_0 \cdot E_0^2/\Delta\nu_a$ innerhalb der Absorptionslinienbreite $\Delta\nu_a$ und führt

die Rabi-Frequenz $\Omega_R = M_{ik}E_0/\hbar$ ein, wobei M_{ik} das Dipolmatrixelement und E_0 die Amplitude der Lichtwelle ist, so lässt sich (2.11a) mit Bd. 1, Gl. (2.77) und (2.31a) schreiben als

$$S_{ik} = \frac{\Omega_R^2}{\gamma_i \cdot \gamma_k} . \quad (2.11b)$$

Der Sättigungsparameter ist also gleich dem Quadrat des Verhältnisses von Rabi-Frequenz Ω_R zu geometrischem Mittel $(\gamma_i\gamma_k)^{1/2}$ der beiden Relaxationsraten. Die Rabi-Frequenz gibt an, wie schnell die Besetzungsinversion ΔN bei einem Zwei-Niveau-System oszilliert. Nach einer Zeit $\Delta t = \pi/\Omega_R$ geht die ursprüngliche Besetzung $N_i = N_0$, $N_k = 0$ ohne Relaxationsprozesse über in $N_i = 0$, $N_k = N_0$.

Definiert man als **Sättigungsintensität** I_s diejenige Intensität I , bei der $S_{ik} = 1$ wird, so erhält man aus (2.11a) und (2.11b)

$$I_s = \frac{c}{B_{ik}} \gamma_i \cdot \gamma_k \quad \text{und} \quad \Omega_R(I = I_s) = \sqrt{\gamma_i \gamma_k} . \quad (2.12a)$$

Bei einer monochromatischen Lichtwelle mit der Frequenz ω muss die Frequenzabhängigkeit des Sättigungsparameters $S(\omega)$ berücksichtigt werden (Bd. 1, Abschn. 3.5). Der Absorptionsquerschnitt für ein Molekül mit der Geschwindigkeitskomponente $v_z = 0$ ist (siehe Bd. 1, Abschn. 3.5.2):

$$\sigma_{ik} = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} . \quad (2.12b)$$

Da der Sättigungsparameter $S(\omega)$ proportional zum Absorptionsquerschnitt ist, erhält man eine entsprechende Gleichung

$$S(\omega) = \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} . \quad (2.12c)$$

Die Besetzungsdifferenz $\Delta N = N_k - N_i$ ist nach Bd. 1, Gl. (3.41)

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + S}$$

mit $\Delta N_0 = \Delta N(S = 0)$.

Setzt man hier (2.12c) ein so ergibt sich für die gesättigten Besetzungszahlen bei homogener Linienverbreiterung für $S \ll 1$:

$$N_i(\omega) = N_i^0 - \frac{\Delta N^0}{\gamma_i \tau} \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2(1 + S_0)} , \quad (2.13a)$$

$$N_k(\omega) = N_k^0 + \frac{\Delta N^0}{\gamma_k \tau} \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2(1 + S_0)} , \quad (2.13b)$$

wobei $S_0 = S(\omega_0)$ ist und $\Delta N^0 = N_i^0 - N_k^0$ die thermische Besetzungsdifferenz für $S = 0$. Die Größe $\gamma = (\gamma_i + \gamma_k)$ ist die homogene Linienbreite des Überganges $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$, und

$$\tau = \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_k} = \frac{\gamma}{\gamma_i \gamma_k} \quad (2.14)$$

wird longitudinale Relaxationszeit genannt, während $T = 1/\gamma$ auch **transversale Relaxationszeit** heißt.

Die Sättigungsintensität I_s für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ ist dann nach (2.12a)

$$I_s = \frac{c \cdot \gamma}{\tau B_{ik}} \quad (2.12b)$$

Man sieht aus (2.13), dass die gesättigten Besetzungsdichten und damit auch der Absorptionskoeffizient $\alpha_s(I, \omega)$ des homogen verbreiteten Überganges von der Intensität und der Frequenz des Lasers und außerdem von den Relaxationsraten der beteiligten Niveaus abhängt.

Man beachte: Die obige Betrachtung hat alle kohärente Prozesse vernachlässigt. Diese bewirken jedoch nur kleine Modifikationen.

2.2 Sättigung inhomogen verbreiteter Absorptionsübergänge

In Bd. 1, Abschn. 3.5.2 wurde gezeigt, dass die Sättigung *homogen* verbreiteter Übergänge wieder zu einem Lorentz-Profil führt, dessen Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_s = \Delta\omega_0(1 + S_0)^{1/2}, S_0 = S(\omega_0) \quad (2.15)$$

um den Faktor $(1 + S_0)^{1/2}$ größer ist als die der ungesättigten Linie. Der homogene Übergang wird verbreitert, weil die Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Sättigungsparameter $S(\omega)$ selbst ein Lorentz-Profil hat, und deshalb die Sättigung in der Linienmitte stärker als in den Linienflügeln ist. Dies führt zu einer „Stauchung“ des Absorptionsprofils (Bd. 1, Abb. 3.13a) und damit zu einer Linienverbreiterung.

Wir wollen uns nun die Sättigung von *inhomogen* verbreiteten Linienprofilen ansehen und verwenden als Beispiel die in der Laserspektroskopie wichtige Sättigung Doppler-verbreiteter Absorptionslinien.

Wenn eine monochromatische Lichtwelle

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz) \text{ mit } k = k_z \quad (2.16)$$

eine gasförmige Probe in z -Richtung durchläuft, deren Moleküle eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung haben, so hängt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül ein Photon absorbiert, von seiner Geschwindigkeitskomponente v_z ab. Im System des bewegten Moleküls erscheint die Lichtfrequenz ω Doppler-

verschoben zu

$$\omega' = \omega - \mathbf{v} \cdot \mathbf{k} = \omega - v_z k \quad (2.17)$$

Eine signifikante Absorption tritt nur auf, wenn $\omega' - \omega_0 < \Delta\omega_h$, d. h. wenn ω' innerhalb der homogenen Linienbreite $\Delta\omega_h$ (bedingt durch natürliche Linienbreite und Stoßverbreiterung) mit der Resonanzfrequenz ω_0 übereinstimmt. Der optische Absorptionsquerschnitt des Moleküls für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ ist

$$\sigma_{ik}(\omega, v_z) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (2.18)$$

wobei $\sigma_0 = \sigma(\omega = \omega_0 + kv_z)$ der maximale Querschnitt in der Linienmitte ist. Man sieht hieraus, dass nur Moleküle in einem schmalen Geschwindigkeitsintervall $\Delta v_z = \pm \gamma/k$ um den Wert $v_z = (\omega - \omega_0)/k$ merklich zur Absorption beitragen.

Durch die Absorption wird die Besetzungsdichte $N_i(v_z)$ des absorbierenden Niveaus in diesem Intervall Δv_z verringert und die des oberen Niveaus $N_k(v_z)$ entsprechend vergrößert (Abb. 2.3). Aus (2.13) erhält man, wenn ω_0 gemäß (2.18) durch $(\omega_0 + kv_z)$ ersetzt wird, die gesättigten Besetzungsdichten

$$N_i(\omega, v_z) = N_i^0(v_z) - \frac{\Delta N^0}{\gamma_i \cdot \tau} \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2}, \quad (2.19a)$$

$$N_k(\omega, v_z) = N_k^0(v_z) + \frac{\Delta N^0}{\gamma_k \cdot \tau} \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2}, \quad (2.19b)$$

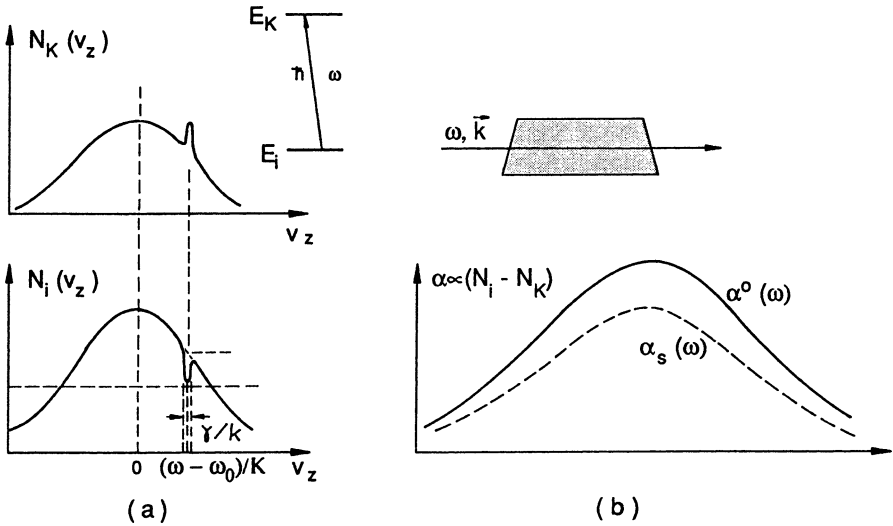


Abb. 2.3. (a) Selektive Verringerung der Besetzungsdichte $N_i(v_z) dv_z$ und entsprechende Vergrößerung von $N_k(v_z) dv_z$ bei Absorption von Licht der Frequenz $\omega = \omega_0 - kv_z$ (a). Man beachte, dass für $\gamma_i \neq \gamma_k$ die Lochtiefe in $N_i(v_z)$ und die Spitzenhöhe in $N_k(v_z)$ nicht gleich sind, (b) Sättigung eines inhomogenen verbreiterten Absorptionsprofils $\alpha^*(\omega)$ auf die tiefere gestrichelte Kurve $\alpha_s(\omega)$ beim Durchstimmen eines monochromatischen Lasers über das Doppler-Profil eines molekularen Überganges

sodass sich für die gesättigte Besetzungsdifferenz $\Delta N(\omega, v_z) = N_i(\omega, v_z) - N_k(\omega, v_z)$ wegen $\tau = (\gamma_i + \gamma_k)/\gamma_i \cdot \gamma_k$ ergibt:

$$\Delta N(\omega, v_z) = \Delta N^0(v_z) \left(1 - \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right). \quad (2.20)$$

Die Gleichungen (2.19a) und (2.19b) zeigen, dass in der Geschwindigkeitsverteilung $N(v_z)$ des unteren Zustandes ein Loch, in der des oberen eine Spitze erscheint.

Man kann dieses Ergebnis auch mithilfe der Dichtematrix für das System $|i\rangle, |k\rangle$ herleiten [2.1].

Das lokale Minimum in der Besetzungsverteilung bei $v_z = (\omega - \omega_0)/k$, das auch **Bennet-Loch** genannt wird [2.2], hat eine homogene Breite von

$$\gamma_s = \gamma(1 + S_0)^{1/2} \quad (2.21)$$

und eine Tiefe

$$\Delta N^0(v_z) - \Delta N(v_z) = \Delta N^0(v_z) \frac{S_0}{1 + S_0}. \quad (2.22)$$

Die Moleküle mit einer Geschwindigkeitskomponente v_z geben zum Absorptionskoeffizienten den Beitrag

$$\alpha(\omega, v_z) = \Delta N(v_z) \sigma(\omega, v_z). \quad (2.23)$$

Alle Moleküle innerhalb der gesamten Geschwindigkeitsverteilung bestimmen dann den gesamten Absorptionskoeffizienten

$$\alpha(\omega) = \int \Delta N(v_z) \sigma(\omega, v_z) dv_z. \quad (2.24)$$

Mit $\Delta N(\omega, v_z)$ aus (2.20) und $\sigma(\omega, v_z)$ aus (2.18) ergibt dies, wenn für $\Delta N^0(v_z)$ die Geschwindigkeitsverteilung (Bd. 1, 3.23) eingesetzt wird:

$$\alpha(\omega) = \frac{\Delta N^0 \sigma_0}{v_w \cdot \sqrt{\pi}} \int \frac{e^{-(v_z/v_w)^2}}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} dv_z, \quad (2.25)$$

wobei $\Delta N^0 = \int \Delta N_0(v_z) dv_z$ ist. **Man erhält also trotz Sättigung für $\alpha(\omega)$ wieder ein Voigt-Profil!** Der einzige Unterschied zwischen (2.25) und Bd. 1, (3.28) ist die sättigungsverbreiterte homogene Linienbreite γ_s im Nenner von (2.25) anstelle von γ in Bd. 1, (3.28).

Da die Doppler-Breite im Allgemeinen sehr groß gegen die homogene Breite γ_s ist, ändert sich der Zähler in (2.25) bei einer vorgegebenen Frequenz ω nicht wesentlich innerhalb des Intervall $\Delta v_z = \gamma_s/k$, in dem der Integrand merklich zur Absorption beiträgt. Man kann deshalb den Faktor $\exp[-(v_z/v_w)^2]$ vor das Integral ziehen. Das restliche Integral ist analytisch lösbar, und man erhält mit Bd. 1, (3.24b):

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha^0(\omega_0)}{\sqrt{1 + S_0}} e^{-[(\omega - \omega_0)/0,6\delta\omega_D]^2}, \quad (2.26)$$

wobei

$$\alpha^0(\omega_0) = \Delta N^0 \frac{\pi^{1/2} |M_{ik}|^2}{\epsilon_0 \hbar v_w}, \quad \delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}}, \quad (2.27)$$

und M_{ik} das Dipolmatrixelement für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ ist.

Gleichung (2.26) zeigt ein bemerkenswertes Ergebnis: obwohl durch die Absorption des Laserlichtes bei jeder Frequenz ω ein „Loch“ in die Besetzungsverteilung „gebrannt“ wird (2.20), lässt sich dies allein durch die Absorption des sättigenden Lasers, dessen Frequenz ω über das Dopplerverbreiterte Absorptionsprofil durchgestimmt wird, *nicht* nachweisen. Der Absorptionskoeffizient

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha^0(\omega)}{\sqrt{1 + S_0}} \quad (2.28)$$

sinkt im Fall des inhomogenen Absorptionsprofils bei jeder Frequenz ω um denselben Faktor $(1 + S_0)^{1/2}$ (Abb. 2.3b), während er bei einem *homogenen* Absorptionsprofil um den frequenzabhängigen Faktor $[1 + S(\omega)]$ abnimmt – siehe Bd. 1, Abschn. 3.5.2 und Abb. 2.3.

Das Bennet-Loch lässt sich jedoch nachweisen, wenn man *zwei* Laser verwendet:

a) Einen Pumplaser mit Wellenvektor \mathbf{k}_p , der auf der Frequenz ω_1 festgehalten wird und dort gemäß (2.20) in der Besetzungsverteilung $\Delta N(v_z)$ im Geschwindigkeitsintervall $\Delta v_z = \gamma_s/k$ um $v_z = (\omega_0 - \omega_1)/k_1$ ein Bennet-Loch erzeugt.

b) Einen schwachen Abfragelaser mit der Wellenzahl k_2 , dessen Frequenz über das Doppler-Profil durchgestimmt wird und dessen Absorptionsprofil bei Anwesenheit des Pumplasers

$$\alpha(\omega, \omega_1) = \frac{\sigma_0 \Delta N}{\sqrt{\pi} v_w} \int \frac{e^{-(v_z/v_w)^2}}{(\omega_0 - \omega - k_2 v_z)^2 + (\gamma/2)^2} \times \left(1 - \frac{S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega_0 - \omega - k_1 v_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) dv_z \quad (2.29)$$

ein Voigt-Profil ist mit einem „Loch“ bei $\omega = \omega_1 = \omega_0 - k_1 v_z$ (Abb. 2.4). Ausführung der Integration ergibt für $\mathbf{k}_1 \approx \mathbf{k}_2$ und $S_0 \ll 1$ [2.3]:

$$\alpha_s(\omega) = \alpha^0(\omega) \left(1 - \frac{S_0}{\sqrt{1 + S_0}} \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega')^2 + (\Gamma_s/2)^2} \right) \quad (2.30)$$

mit $\omega' = \omega_1$ für kollineare und $\omega' = 2\omega_0 - \omega_1$ für antikollineare Ausbreitung von Pump- und Abfragestrahl. Halbwertsbreite $\Gamma_s = \gamma[1 + (1 + S_0)^{1/2}] = \gamma + \gamma_s$ und Tiefe $\alpha^0 S_0/2$ (für $S_0 \ll 1$) des Loches hängen wegen $S_0 \propto I_p$ von der Intensität I_p des Pumplasers ab.

Pump- und Abfragestrahl können auch dadurch realisiert werden, dass man den einfallenden Laserstrahl in sich reflektiert. Diese Situation ist z. B. verwirklicht, wenn die absorbierende Substanz in den Laser-Resonator gestellt wird (Abb. 2.5b). Die gesättigte Besetzungsdifferenz in einer solchen stehenden Laser-Welle ist dann bei gleicher Intensität beider Strahlen:

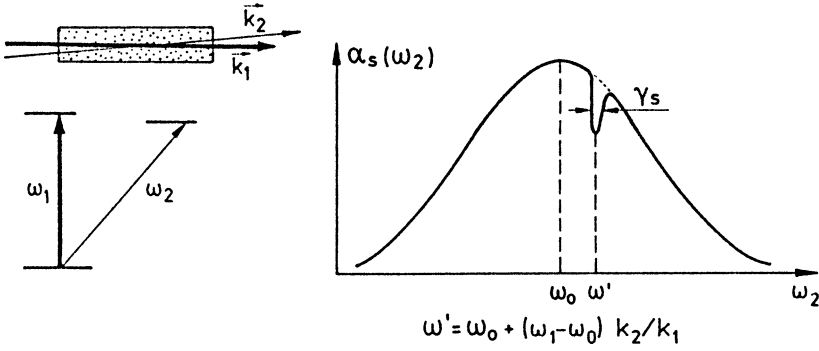


Abb. 2.4. Nachweis der durch den Pumplaser mit $\omega_p = \omega_1$ erzeugten selektiven Sättigung mithilfe eines kollinearen durchstimmbaren Abfragelasers, der bei $\omega_2 = \omega'$ ein lokales Minimum seiner Absorption (**Bennet-Loch**) erfährt

$$\Delta N(v_z) = \Delta N^0(v_z) \times \left(1 - \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega_0 - \omega - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} - \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega_0 - \omega + kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) \quad (2.31)$$

und der Absorptionskoeffizient wird

$$\alpha_s(\omega) = \int \Delta N(v_z) [\sigma(\omega_0 - \omega - kv_z) + \sigma(\omega_0 - \omega + kv_z)] dv_z. \quad (2.32)$$

Nach einiger Rechnung [2.3] erhält man durch Einsetzen von $\Delta N(v_z)$ aus (2.31) für $S_0 \ll 1$ analog zur Berechnung von (2.30) das Ergebnis für den Absorptionskoeffizienten einer *stehenden Welle*:

$$\alpha_s(\omega) = \alpha^0(\omega) \left[1 - \frac{S_0}{2} \left(1 + \frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) \right], \quad (2.33)$$

wobei anstelle von $\Gamma_s = \gamma + \gamma_s$ jetzt die gesättigte Linienbreite $\gamma_s = \gamma(1 + S_0)^{1/2} = (\gamma_i + \gamma_k)(1 + S_0)^{1/2}$ auftritt, die durch die Summe der Intensitäten beider Teilwellen gesättigt wird.

Dies ist wegen $\alpha^0(\omega) = \alpha^0 \exp[-(\omega - \omega_0)^2 / (0,6\Delta\omega_D)^2]$ ein Doppler-Profil mit einer Einbuchtung in der Linienmitte bei $\omega = \omega_0$ (Abb. 2.5c), die nach W. Lamb, der dieses Phänomen zuerst theoretisch gedeutet hat, **Lamb-Dip** genannt wird [2.4].

Anschaulich kann man diesen Lamb-Dip folgendermaßen verstehen: Für $\omega \neq \omega_0$ trägt die Geschwindigkeitsklasse $v_z = +(\omega - \omega_0 \pm \gamma_s/2)/k$ zur Absorption der einfallenden Welle und die Klasse $v_z = -(\omega - \omega_0 \pm \gamma_s/2)/k$ zur Absorption der reflektierten Welle bei. Für $\omega = \omega_0$ werden beide Wellen von derselben Molekülklasse im Intervall $kv_z = 0 \pm \gamma_s/2$ absorbiert. Dies sind diejenigen Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponente v_z im Intervall $v_z = 0 \pm \gamma_s/2h$ liegen, d. h. die praktisch senkrecht zu den beiden antiparallelen Laserstrahlen fliegen. Die absorbierte Intensität ist für diese Klasse dann doppelt so hoch und die Sättigung entsprechend größer.

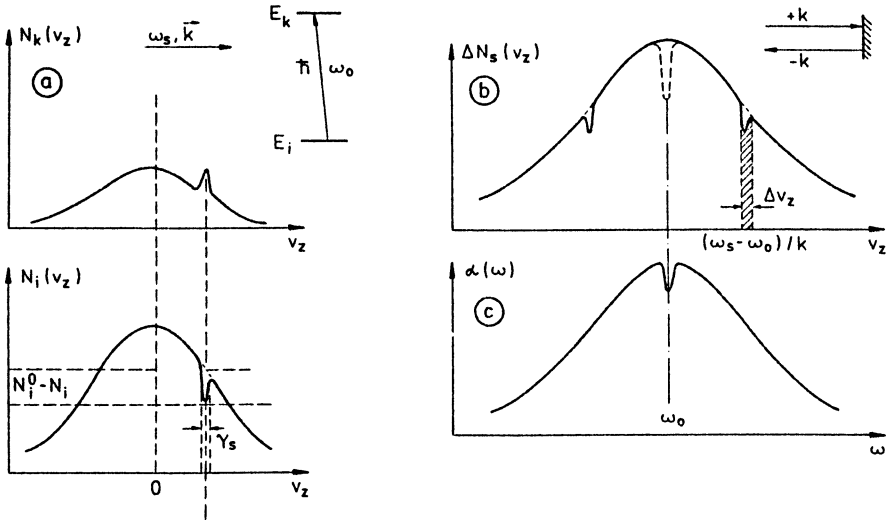


Abb. 2.5a–c. Bennet-Löcher in der Besetzungsverteilung $N(v_z)$: (a) erzeugt durch eine laufende Welle, (b) durch einfallende und reflektierte Wellen für $\omega \neq \omega_0$ und für $\omega = \omega_0$, (gestrichelt), (c) Lamb-Dip im Absorptionsprofil $\alpha(\omega)$ der stehenden Welle

Die Tiefe des Lamb-Dips ist

$$\alpha_0^0(\omega_0) - \alpha_s(\omega_0) = \alpha^0(\omega_0) S_0 \quad \text{mit} \quad S_0 = B_{ik} I / (c \cdot \gamma \cdot \gamma_s),$$

wobei I die *gesamte Intensität* der stehenden Welle ist. Für $\omega_0 - \omega \gg \gamma_s$ wird $\alpha_s = (1 - S_0/2) \alpha^0$, was gerade der Sättigung durch eine der beiden Teilwellen mit der Intensität $I/2$ entspricht.

In Abb. 2.6 ist noch einmal der Unterschied bei der Sättigung eines homogenen und eines inhomogenen Absorptionsprofils durch eine stehende Welle beim Durchstimmen der Frequenz ω illustriert.

Anmerkung

- 1) Die Breite des Lamb-Dips (LD) erscheint beim Durchstimmen des Lasers als $\delta\omega_{LD} = \gamma_s$, entspricht aber in der Besetzungsverteilung $N(v_z)$ einem Geschwindigkeitsintervall $\Delta v_z = 2\gamma_s/k$, weil sich beim Durchstimmen der Laserfrequenz ω die entgegengesetzten Doppler-Verschiebungen $\Delta\omega = (\omega_0 - \omega) = \pm kv_z$ der beiden Wellen addieren.
- 2) Wir haben in diesem Abschnitt nur Besetzungsänderungen durch Sättigung berücksichtigt und alle kohärenten Effekte vernachlässigt. Dies ist zulässig für $S_0 \ll 1$.

Kohärente Effekte führen zu Interferenzphänomenen, die aber nur bei geeigneten Anordnungen zu beobachten sind (Kap. 7).

2.3 Sättigungs-Spektroskopie

Die Sättigungs-Spektroskopie beruht auf der im vorigen Abschnitt behandelten selektiven Sättigung Dopplerverbreiterter Molekülübergänge, bei der die spektrale Auf-

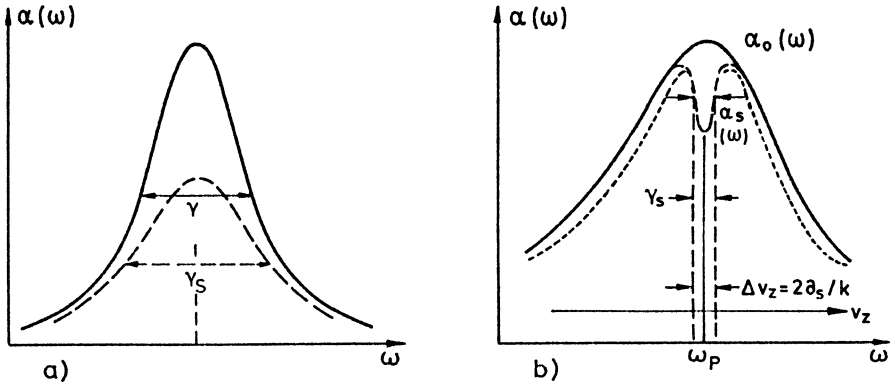


Abb. 2.6a,b. Vergleich der Sättigung eines homogenen (a) und eines inhomogenen (b) Absorptionsprofils durch eine stehende durchstimmbare Laserwelle im Laserresonator

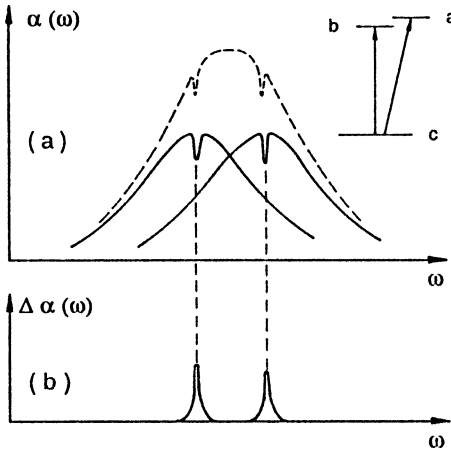


Abb. 2.7. (a) Spektral getrennte Lamb-Dips zweier sich überlappenden Doppler-Profile von Übergängen mit gemeinsamen unteren Niveau. (b) Lock-in Nachweis der Differenzabsorption $\Delta \alpha = \alpha^0 - \alpha_s$

lösung nicht mehr durch die Doppler-Breite, sondern durch die viel schmalere Breite der erzeugten Lamb-Dips bestimmt wird [2.5, 2.6]. Der Vorteil dieser Technik gegenüber der Dopplerbegrenzten Spektroskopie soll am Beispiel zweier Übergänge von einem gemeinsamen Niveau a zu zwei energetisch dicht liegenden Niveaus b und c illustriert werden (Abb. 2.7). Auch wenn sich die Doppler-Profile der beiden Linien völlig überlappen, sind die Lamb-Dips deutlich zu trennen, solange ihr Abstand $\Delta \omega > 2\gamma_s$ ist.

Eine mögliche experimentelle Anordnung für die Sättigungs-Spektroskopie ist in Abb. 2.8 gezeigt. Der Ausgangsstrahl eines durchstimmbaren Lasers wird durch den Strahlteiler ST in einen schwachen Abfragestrahl und einen stärkeren Pumpstrahl aufgeteilt, die beide die Absorptionszelle fast antikollinear durchlaufen. Stimmt man die Laserfrequenz ω über die Absorptionslinien der Moleküle in der Zelle ab, so zeigt die transmittierte Abfragelaser-Leistung $P_t(\omega)$ die Doppler-verbreiterten Absorptionslinien mit ihren Lamb-Dips in der Linienmitte (Abb. 2.7a).

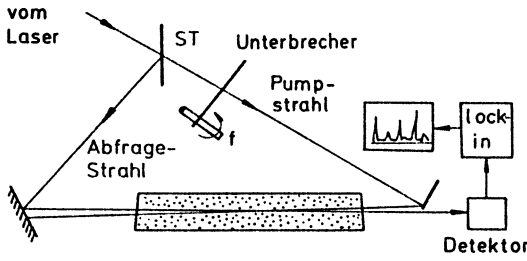


Abb. 2.8. Experimentelle Anordnung für die Sättigungsspektroskopie, bei der die Absorption der Abfragewelle nachgewiesen wird

Wird der Pumpstrahl periodisch unterbrochen, so wird abwechselnd die Abfragestrahl-Absorption mit bzw. ohne Pumplaser gemessen. Mit einem phasempfindlichen Verstärker (**Lock-in**) lässt sich daher gemäß (2.30) mit $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ die Differenz

$$\Delta\alpha(\omega) = \alpha^0(\omega) - \alpha_s(\omega) = \alpha^0(\omega) \frac{S_0}{\sqrt{1 + S_0}} \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma_s/2)^2} \quad (2.34)$$

mit α^0 aus (2.27) messen und damit der Doppler-Untergrund eliminieren (Abb. 2.7b und 2.9).

Bei geringen Dichten der absorbierenden Moleküle wird die Absorption des Probenlasers sehr klein. In solchen Fällen ist der Nachweis der laserinduzierten Fluoreszenz oft günstiger als die Messung der Absorptionsänderung (Abb. 2.10). Das Fluoreszenzlicht, das aus einer Absorptionsstrecke Δz emittiert wird, ist proportional zur Zahl der auf der Strecke Δz absorbierten Photonen beider Laserstrahlen:

$$I_{FL} = C \delta_{ik} N_i (I_1 + I_2) \Delta z. \quad (2.35)$$

Wird die Intensität $I = (1/2)I_0(1 - \cos \Omega t)$ des Pumpstrahls mit der Frequenz $f_1 = \Omega_1/2\pi$ und die des Probenstrahls mit $f_2 = \Omega_2/2\pi$ moduliert, so ist der zeitliche

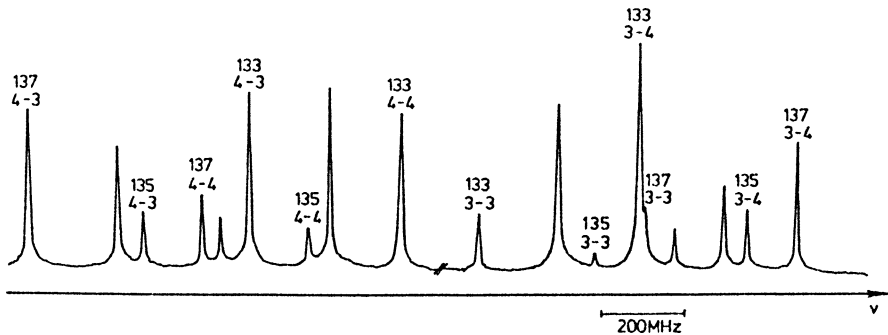


Abb. 2.9. Sättigungsspektrum aller HFS-Komponenten des $6^2S_{1/2} \rightarrow 7^2P$ -Überganges bei $\lambda = 459,3 \text{ nm}$ in einem Gemisch der Cäsium-Isotope ^{133}Cs , ^{135}Cs und ^{137}Cs [2.7]

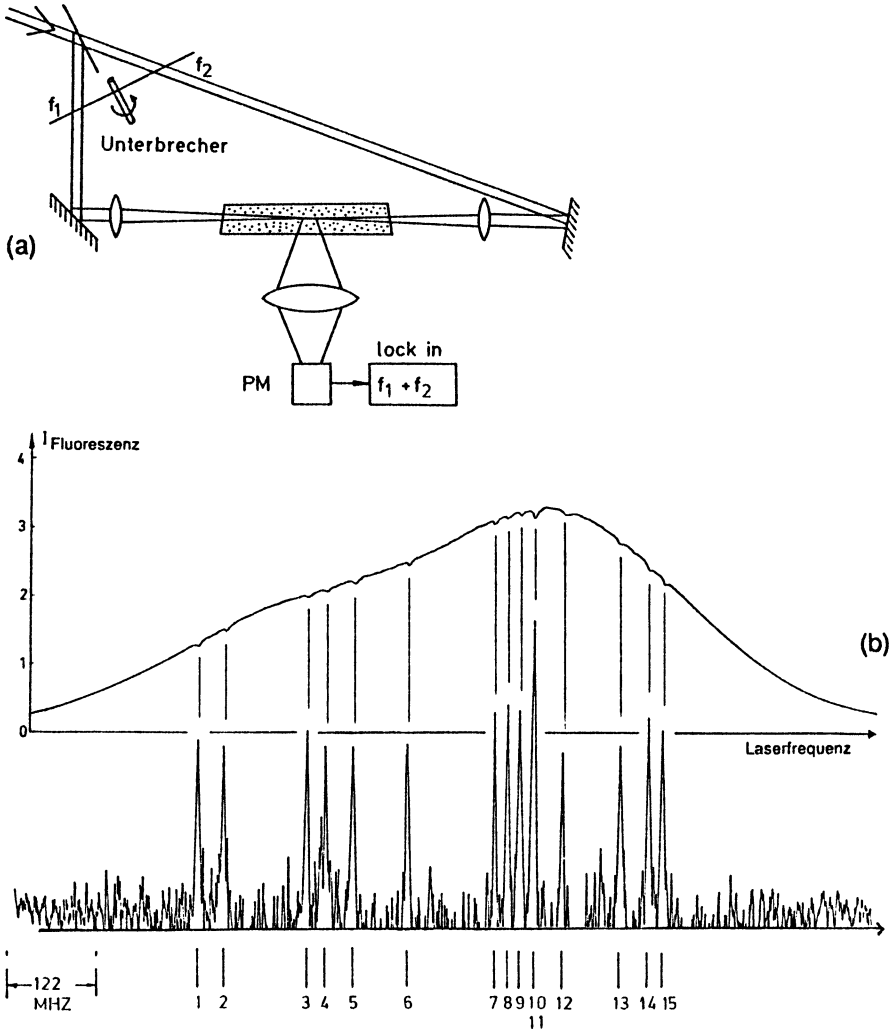


Abb. 2.10a,b. Nachweis der Lamb-Dips über die laser-induzierte Fluoreszenz. (a) Experimentelle Anordnung mit Unterbrechung von Pump- und Probenstrahl bei verschiedenen Frequenzen f_1 bzw. f_2 . (b) Lamb-Dips der HFS-Komponenten des Überganges $^1\Sigma_g^-(v'' = 1, J'' = 98) \rightarrow ^3\Pi_{ou}(v' = 58, J' = 99)$ im J_2 -Molekül bei $\lambda = 514,5 \mu\text{m}$, wenn der Lock-in auf die Unterbrecherfrequenz f_1 der Pumpe abgestimmt ist (oberes Spektrum) oder auf die Summenfrequenz $f_1 + f_2$ (unteres Spektrum) [2.8]

Verlauf der Besetzungsdichte im absorbierenden Niveau gemäß

$$N_i(v_z = 0) \approx N_i^0 \left\{ 1 - a \left[I_{10}(1 - \cos \Omega_1 t) + I_{20}(1 - \cos \Omega_2 t) \right] \right\}, \quad (2.36)$$

wenn die Laserfrequenz auf die Mitte der Absorptionslinie abgestimmt ist. Die gemessene Fluoreszenzintensität (2.35) wird damit

$$I_{\text{FI}} = C \sigma_{ik} N_i^0 \Delta z \left[I_1 + I_2 - a(I_1 + I_2)^2 \right]. \quad (2.37)$$

Der letzte Term beschreibt den nichtlinearen Anteil der Fluoreszenzintensität, der von den beiden entgegelaufenden Laserstrahlen erzeugt wird, während der erste Term den linearen Doppler-verbreiterten Untergrund des Signals angibt. Da das Produkt $(I_1 + I_2)^2$ einen Term

$$I_{10} I_{20} \cos \Omega_1 t \cdot \cos \Omega_2 t = 1/2 I_{10} I_{20} \left[\cos(\Omega_1 + \Omega_2)t + \cos(\Omega_1 - \Omega_2)t \right] \quad (2.38)$$

mit Modulationsanteilen auf der Summen- bzw. Differenz-Frequenz enthält, kann durch Lock-in Nachweis auf einer dieser beiden Frequenzen der nichtlineare Anteil selektiv nachgewiesen und damit der lineare Doppler-verbreiterte Untergrund eliminiert werden [2.9]

Setzt man die absorbierende Probe in den Resonator eines durchstimmbaren Lasers, so erscheint an der Stelle des Lamb-Dips eine entsprechende Spitze in der Ausgangsleistung $P(\omega)$ des Lasers („**Lamb-peak**“), weil für $\omega = \omega_0$ seine Absorptionsverluste ein relatives Minimum haben (Abb. 2.11).

Diesen schmalen „Lamb-peak“ kann man im Oszillographenbild (Abb. 2.11c) deutlich sehen. Er wird erzeugt durch die Sättigung der Absorptionslinie eines Schwingungs-Rotations-Übergangs in Methan CH_4 , der fast genau mit der $3,39 \mu\text{m}$ Linie des Neons übereinstimmt, sodass für eine Methanzelle im Resonator eines durchstimmbaren Einmoden HeNe-Lasers der „Lamb-peak“ praktisch in der Mitte des Verstärkungsprofils liegt. Der Oszillographenstrahl ist hier zweimal mit kleinem horizontalem Versatz über das Profil gefahren. Durch Modulation der Laserfrequenz ω (z. B. durch Modulation der Resonatorlänge mithilfe eines Piezokristalls, auf den einer der Resonatorspiegel geklebt ist) und Nachweis der Laserausgangsleistung $P(\omega, 3f)$ hinter einem Lock-in Verstärker, der auf die dreifache Modulationsfrequenz f abgestimmt ist, lässt sich der lineare Doppler-Untergrund im Ausgangssignal praktisch vollständig unterdrücken (Abschn. 1.2.1), wie im Folgenden näher gezeigt wird.

Die Laserleistung ist proportional zur Nettoverstärkung und wird daher in der Nähe eines Lamb-Dips

$$P_L(\omega) \propto \left[G(\omega - \omega_m) - \alpha_0(\omega) \left(1 - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right) \right]. \quad (2.39)$$

In dem kleinen Frequenzintervall um den Lamb-Dip bei ω_0 kann man das Verstärkungsprofil $G(\omega - \omega_m)$ mit dem Maximum bei ω_m durch eine quadratische Funktion approximieren und erhält

$$P_L(\omega) = A(\omega - \omega_m)^2 + B(\omega - \omega_m) + C + \frac{D}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2}, \quad (2.40)$$

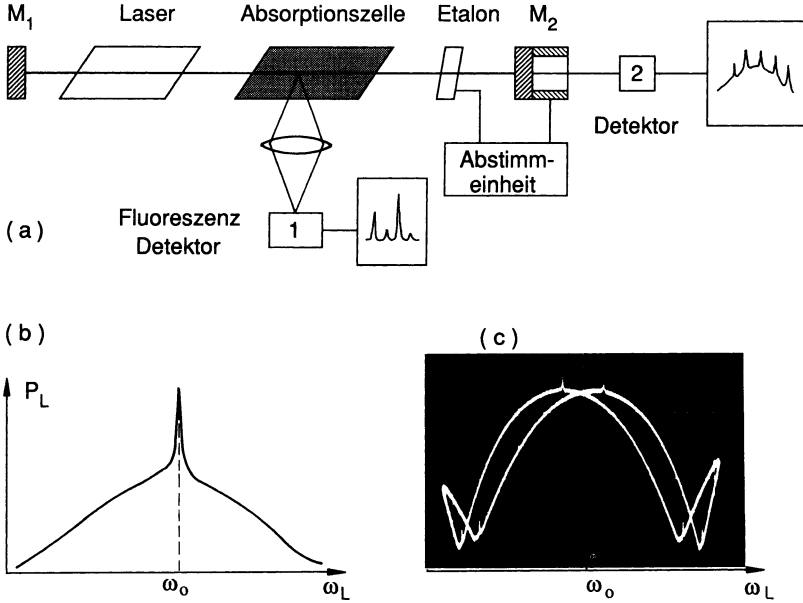


Abb. 2.11a–c. Sättigungs-Spektroskopie im Resonator eines Lasers. (a) Experimentelle Anordnung, (b) Ausgangsleistung $P_L(\omega)$ des Lasers beim Durchstimmen der Laserfrequenz ω über das Verstärkungsprofil, (c) Experimenteller Nachweis des „Lamb-Peaks“ in der Ausgangsleistung des HeNe-Lasers bei $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$, verursacht durch den Lamb-Dip von CH_4 im Laserresonator, Oszillographenbild der Kurve $P_L(\omega)$ [2.10]

wobei die Konstanten A , B , C und D von ω_0 , ω_m , γ_s und S abhängen. Die Ableitungen $P_L^{(n)}(\omega) = d^n P_L / d\omega^n$ werden dann

$$P_L^{(1)}(\omega) = 2A(\omega - \omega_m) + B - \frac{2D(\omega - \omega_0)}{[(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2]^2} \quad (2.41a)$$

$$P_L(2\omega) \propto P_L^{(2)}(\omega) = 2A + \frac{6D(\omega - \omega_0)^2 - D\gamma_s^2/2}{[(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2]^3} \quad (2.41b)$$

$$P_L(3\omega) \propto P_L^{(3)}(\omega) = \frac{-24D(\omega - \omega_0)[(\omega - \omega_0)^2 - (\gamma_s/2)^2]}{[(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2]^4} \quad (2.41c)$$

Diese Ableitungen sind in Abb. 2.12 gezeigt. Man sieht, dass der Untergrund, der von dem Doppler-verbreiterten Absorptionsprofil der absorbierenden Probe und dem gegenüber dem Lamb-Dip breiten Verstärkungsprofil $G(\omega - \omega_m)$ mit seinem Maximum bei ω_m herrührt, für die höheren Ableitungen praktisch völlig unterdrückt wird. Setzt man (2.41) in (1.6) ein, so sieht man, dass das Signal auf 3Ω bestimmt ist durch die dritte Ableitung $P_L^{(3)}(\omega_0) \propto d^3\alpha/d\omega^3$. Man nennt den Nachweis mit der Frequenz $3f$ deshalb auch die Messung der dritten Ableitung des Absorptionsspektrums.

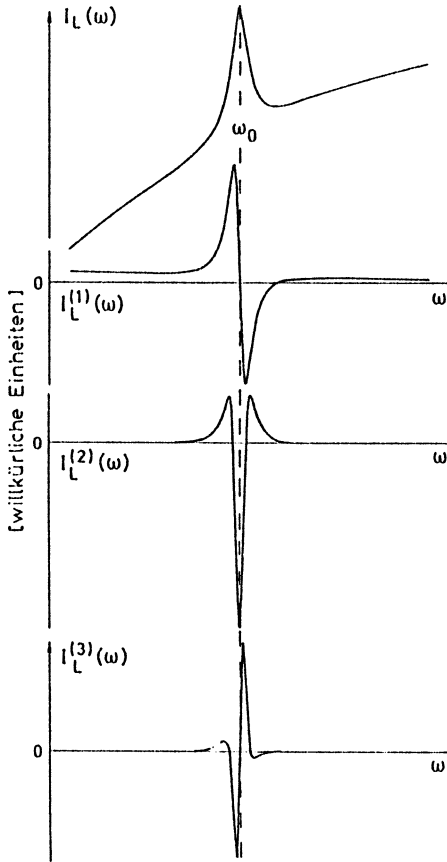


Abb. 2.12. Laserausgangsleistung $P_L(\omega)$ und ihre drei ersten Ableitungen in der Umgebung des Lamb-Dips im Doppler-verbreiterten Übergang einer absorbierenden Probe im Laserresonator

Die experimentelle Anordnung ist in Abb. 2.13 gezeigt. Die Modulationsfrequenz wird verdreifacht, indem die Sinusspannung $\sin \Omega t$ verstärkt, abgeschnitten und zu Rechteck-Pulsen geformt wird. Nur deren dritte Oberwelle $\sin(3\Omega t)$ wird durch ein Frequenzfilter gelassen und als Referenzsignal in den Lock-in Verstärker gegeben, der auf die Frequenz $3f$ abgestimmt ist. Die Abb. 2.14 zeigt zur Illustration die 3. Ableitung des Sättigungsspektrums derselben Iodlinie wie in Abb. 2.10, wobei die Iodzelle im Resonator eines Einmoden-Argonlasers stand.

Diese Technik der Ableitung von Sättigungs-Signalen einer absorbierenden Probe im Laser-Resonator eignet sich sehr gut zur Wellenlängen- Stabilisierung von Lasern, weil das Regelsignal nicht nur die Größe, sondern auch die Richtung der Abweichung enthält. Der Schalter in Abb. 2.13 ist dann geschlossen. Mit einem doppelten Regelkreis für die schnelle Wellenlängen-Stabilisierung auf ein Referenz-FPI und die Langzeit-Stabilisierung des FPI auf die erste Ableitung eines schmalen Absorptionsprofils eines verbotenen Überganges im Ca-Atom konnten *Barger* und Mitarbeiter [2.11] einen ultrastabilen CW Farbstofflaser realisieren; er hatte eine Kurzzeit-Stabilität von 800 Hz und eine Langzeit-Drift von weniger als 2 kHz. Inzwischen er-

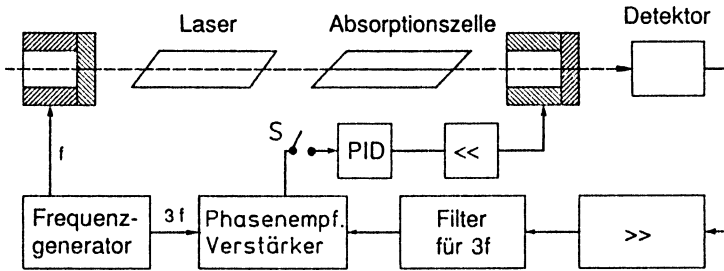


Abb. 2.13. Experimentelle Anordnung zur Messung der dritten Ableitung der Lamb-Dips bei der Sättigungs-Spektroskopie im Laser Resonator. Der Schalter S ist offen und wird nur geschlossen für die „Lamb-Dip-Stabilisierung“

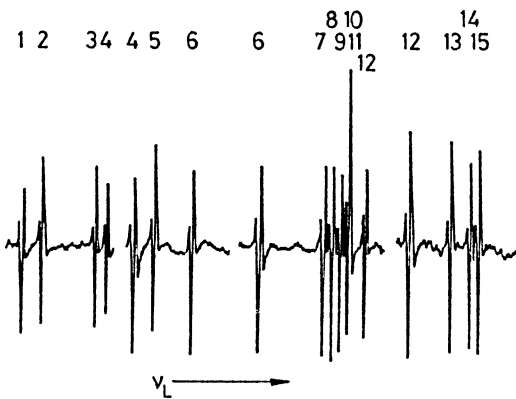


Abb. 2.14. Messung des Jodspektrums der Abb. 2.10 mit der Methode der 3. Ableitung und dem in Abb. 2.11 skizzierten Aufbau [2.13]

reicht man mit elektro-optischen Kristallen im Farbstofflaser-Resonator eine Frequenz-Stabilität von besser als 1 Hz [2.12].

Bei solch extrem schmalen Linienbreiten muss der Laserstrahl für die Spektroskopie von gasförmigen Proben im Resonator aufgeweitet werden, damit die Flugzeit-Verbreiterung (Bd. 1, Abschn. 3.5) nicht zu groß wird. In Abb. 2.15 ist das Sättigungsspektrum einer Rotationslinie des CH_3Cl -Moleküls gezeigt, das mit aufgeweitetem Strahl im Resonator eines HeNe-Lasers aufgenommen wurde und Linienbreiten von 15 kHz erreicht.

Die besonders hohe spektrale Auflösung bei molekularen Übergängen, bei denen die natürliche Linienbreite sehr klein ist, wurde von Bordé und Mitarbeitern am Beispiel des SF_6 -Moleküls demonstriert. In Abb. 2.16 ist ein Rotations-Schwingungsübergang des SF_6 -Moleküls gezeigt, bei dem die Hyperfeinstruktur, die Spin-Rotations-Aufspaltung und die durch Coriolis-Kopplung bewirkte Aufspaltung aufgelöst wurde. Damit können alle Wechselwirkungen in einem rotierenden Molekül ermittelt werden.

Die extrem hohe Frequenz-Stabilität eines auf eine molekulare Linie stabilisierten Lasers lässt sich auch auf die Spektroskopie mit durchstimmbaren Lasern übertragen

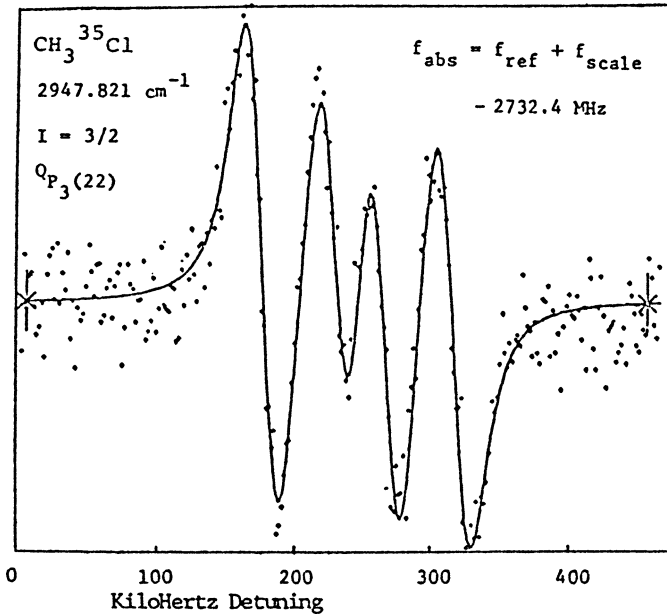


Abb. 2.15. Sättigungsspektrum des CH_3Cl -Moleküls bei $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$, aufgenommen im Resonator eines durchstimmbaren HeNe-Lasers mit aufgeweitetem Strahl. Das Spektrum zeigt die 1. Ableitung der 4 HFS-Komponenten der $Q_{p3}(22)$ Rotationslinie eines Schwingungsüberganges im CH_3Cl -Molekül [2.10]

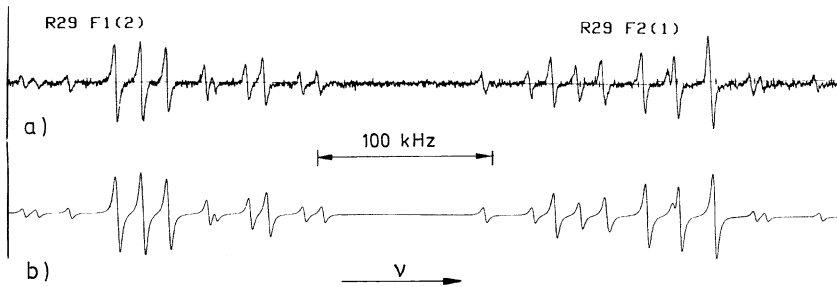


Abb. 2.16a,b. Hyperfein- und Super-Hyperfein-Aufspaltungen eines Schwingungs-Rotations-Überganges in SF_6 mit den Cross-over-Signalen. (a) Gemessen, (b) berechnet

durch eine Frequenzversatz-Technik, die von Hall [2.10] in Boulder entwickelt wurde und im Englischen **frequency-offset locking** heißt. Ihr Prinzip ist in Abb. 2.17 erläutert. Ein Referenzlaser ist auf dem Lamb-Dip einer molekularen Linie bei der Frequenz ω_0 stabilisiert. Der Ausgang eines zweiten durchstimmbaren Lasers mit der Frequenz ω wird dem des stabilen Lasers auf einem nichtlinearen Detektor D2 überlagert, dessen Signal auf der Differenzfrequenz $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ verstärkt und mit der Frequenz Ω eines stabilen HF-Generators verglichen wird. Ein Regelkreis stabilisiert den zweiten Laser auf die Frequenz ω , für die $\Delta\omega = \Omega$ ist. Durchstimmen des

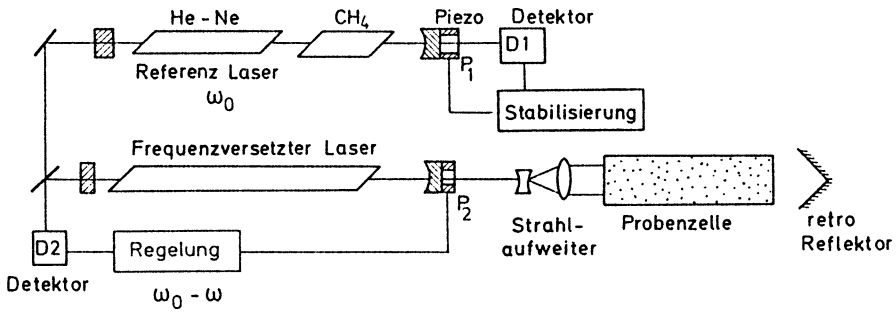


Abb. 2.17. Schematische vereinfachte Darstellung der „Frequenz-Versatz“-Technik

HF-Generators stimmt dann auch den Laser entsprechend durch. Das Spektrum in Abb. 2.15 wurde mit dieser Technik aufgenommen.

Am Schluss dieses Abschnittes soll noch kurz auf ein spezielles Problem der Sättigungs-Spektroskopie eingegangen werden, das immer auftritt, wenn für zwei Übergänge mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 , die ein gemeinsames unteres oder oberes Niveau haben, der Frequenzabstand $\omega_2 - \omega_1$ kleiner als die Doppler-Breite $\Delta\omega_D$ wird (Abb. 2.18). In diesem Fall kann bei einer Laserfrequenz $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2$ die einfallende Welle die Geschwindigkeitsklasse $v_z dv_z = (\omega_2 - \omega_1)/2k \pm \gamma/k$ auf dem Übergang ω_1 sättigen und die reflektierte Welle dieselbe Klasse $v_z dv_z = (\omega_1 - \omega_2)/(-2k)$ auf dem Übergang ω_2 (Abb. 2.19). Man erhält deshalb, zusätzlich zu den Sättigungssignalen bei ω_1 und ω_2 (bei denen die Geschwindigkeitsklasse $v_z = 0$ für die beiden Übergänge 1 und 2 gesättigt wird), ein **Überkreuzungs-Signal** (im Engl. **cross-over signal**), das daher rührt, dass die eine Welle eine Abnahme ΔN_i der Besetzungsdichte N_i im gemeinsamen unteren Niveau, bzw. eine Zunahme ΔN_k im gemeinsamen oberen Niveau für eine Geschwindigkeitsklasse ($v_z \neq 0$) von Molekülen auf dem Übergang 1 erzeugt, mit der die andere Welle gleichzeitig auf einem anderen Über-

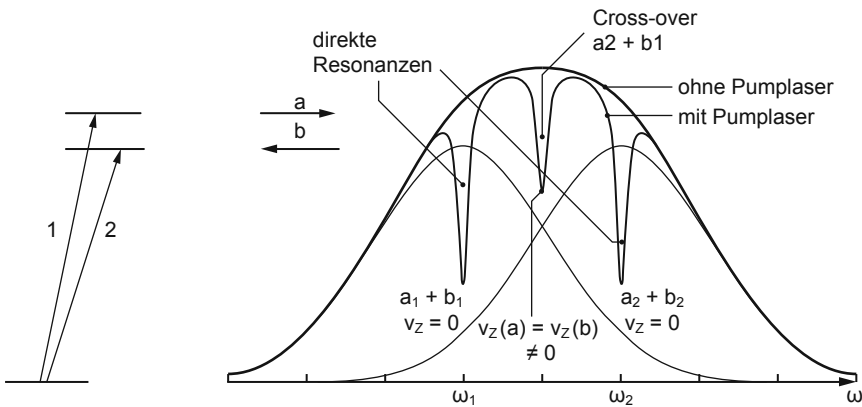


Abb. 2.18. Zur Erklärung der Cross-over-Signale

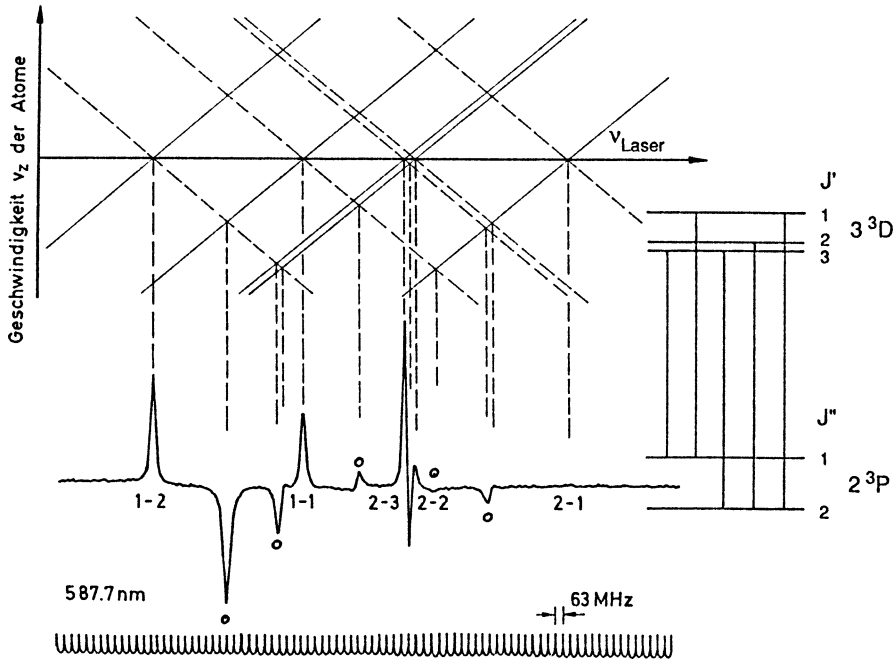


Abb. 2.19. Entstehung von „Cross-over“-Sättigungs-Signalen, illustriert am Beispiel des Helium-Überganges $3^3D \leftarrow 2^3P$. Die Cross-over-Signale sind mit \circ markiert [2.14]. Die gestrichelten Geraden sind für den Laserstrahl in $+z$ -Richtung, die durchgezogenen für den Strahl in $-z$ -Richtung

gang vom oder zum gleichen Niveau wechselwirken kann. Die Signale sind negativ bei gemeinsamen unteren Niveaus und positiv bei gemeinsamen oberen Niveaus. Diese cross-over Signale, deren Halbwertsbreite $\gamma = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ ist, machen zwar das Sättigungs-Spektrum linienreicher und damit leicht unübersichtlicher, haben aber auf der anderen Seite den Vorteil, dass man aus ihnen den Energieabstand der beiden nicht gemeinsamen Niveaus sofort bestimmen kann (Abb. 2.19b und die Beispiele im Abschn. 2.6).

2.4 Polarisations-Spektroskopie

Während bei der Sättigungs-Spektroskopie die Änderung der *Absorption* einer Probenwelle infolge der Sättigung des absorbierenden Überganges durch eine intensive Pumpwelle ausgenutzt wird, verwendet die Polarisationspektroskopie die Veränderung des **Polarisationszustandes** der Probenwelle infolge einer Änderung von **Brechungsindex** n und **Absorptionskoeffizient** α durch die Pumpwelle zum Nachweis der Absorption [2.15].

2.4.1 Anschauliche Darstellung

Das Grundprinzip der Polarisations-Spektroskopie lässt sich anschaulich anhand von Abb. 2.20 erläutern: Der Ausgangsstrahl eines durchstimmbaren Einmoden-Lasers wird aufgespalten in einen schwachen, linear polarisierten Probenstrahl und einen zirkular polarisierten Pumpstrahl, die beide die Absorptionszelle in entgegengesetzter Richtung durchlaufen. Die Zelle befindet sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, sodass der Detektor hinter P_2 ohne den Pumpstrahl nur einen sehr kleinen Lichthintergrund sieht, der von der Resttransmission der gekreuzten Polarisatoren herrührt.

Wird der zirkular polarisierte Pumpstrahl von den Molekülen der Probe absorbiert, so induziert er optische Übergänge mit $\Delta M = 1$ zwischen den entarteten M -Niveaus der beiden beteiligten Zustände, wobei M die Quantenzahl der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Richtung des Pumpstrahls ist, die als Quantisierungsachse gewählt wird. Wie man aus Abb. 2.20a sieht, werden nicht alle M -Niveaus durch optisches Pumpen gleichmäßig entleert, bzw. im oberen Zustand bevölkert. Dadurch entsteht eine vom thermischen Gleichgewicht abweichende Besetzung der M -Niveaus, d. h. die Moleküle werden räumlich orientiert. Beim Durchgang durch diese, nun nicht mehr isotrope Probe wird die Polarisationsebene der linear polarisierten Probenwelle etwas gedreht (dies ist völlig analog zur Drehung der Polarisationsebene durch optisch aktive Kristalle, die bereits von Natur aus anisotrop sind, während hier das an sich isotrope Gas erst durch optisches Pumpen anisotrop wird). Der Analysator P_2 transmittiert die in seiner Durchlassrichtung liegende Polarisations-Komponente, und der Detektor empfängt ein Signal.

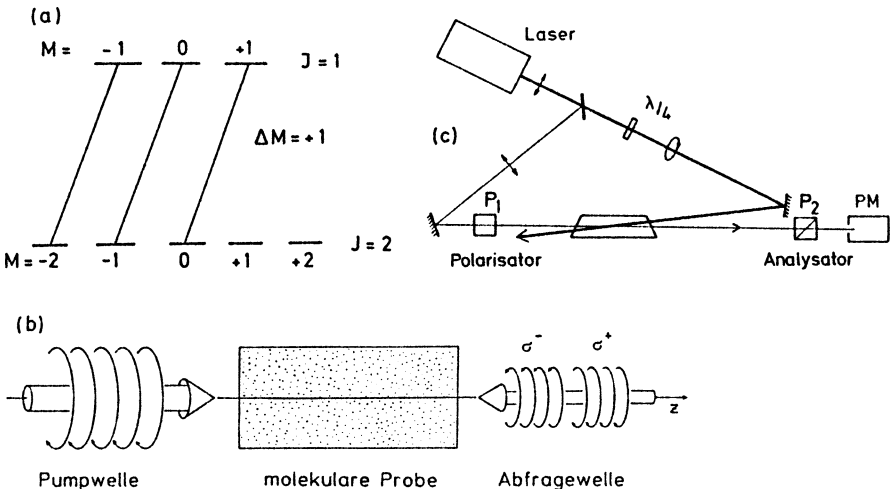


Abb. 2.20a–c. Polarisations-Spektroskopie. (a) Termchema für einen σ -Übergang $J = 2 \rightarrow J_1 = 1$. (b) Linearpolarisierte Abfragewelle als Überlagerung von σ^+ und σ^- Anteilen. (c) Experimentelle Anordnung

Der wesentliche Punkt dabei ist nun, dass dieses Signal – genau wie bei der Sättigungs-Spektroskopie – Doppler-frei ist, d. h. seine Linienbreite ist nur durch die homogene Linienbreite γ des absorbierenden Überganges bestimmt und nicht durch seine Doppler-Breite. Solange nämlich die Frequenz ω des Lasers um mehr als γ von der Mittenfrequenz ω_0 des molekularen Überganges abweicht, d. h., wenn $\omega - \omega_0 > \gamma$ gilt, sind die entgegengesetzten Doppler-Verschiebungen für Pump- und Probenwelle größer als γ , und damit werden beide Wellen von zwei *verschiedenen* Geschwindigkeitsklassen von Molekülen mit den Geschwindigkeits-Komponenten

$$v_z = \pm [(\omega - \omega_0)/k \pm \gamma/2] \quad (2.42)$$

absorbiert. Dies bedeutet, dass die Probenwelle von den durch die Pumpwelle orientierten Molekülen gar nicht absorbiert und deshalb auch ihre Polarisationssebene nicht gedreht wird. Der Detektor empfängt daher nur dann ein Signal, wenn die Laserfrequenz ω auf die Mitte der Doppler-verbreiterten Absorptionslinie abgestimmt wird, d. h., wenn $\omega = (\omega_0 \pm \gamma)$. Wir wollen uns dies jetzt quantitativ ansehen.

2.4.2 Die Frequenzabhängigkeit des Polarisationssignals

Die in z -Richtung durch das Medium laufende, in x -Richtung linear polarisierte Probenwelle lässt sich zusammensetzen aus einer links-zirkular (σ^+) polarisierten Welle (Bd. 1, Abschn. 2.4)

$$\mathbf{E}^+ = \mathbf{E}_0^+ e^{i[\omega t - k^+ z] - \frac{1}{2}\alpha^+ z}, \quad \mathbf{E}_0^+ = \frac{1}{2}E_0(\hat{x} + i\hat{y}) \quad (2.43a)$$

und einer rechts-zirkular (σ^-) polarisierten Welle

$$\mathbf{E}^- = \mathbf{E}_0^- e^{i[\omega t - k^- z] - \frac{1}{2}\alpha^- z}, \quad \mathbf{E}_0^- = \frac{1}{2}E_0(\hat{x} - i\hat{y}). \quad (2.43b)$$

Infolge des optischen Pumpens durch die zirkular polarisierte Pumpwelle wird das Medium anisotrop. Deshalb haben beide Wellen unterschiedliche Brechungsindizes n^+ bzw. n^- und Absorptionskoeffizienten α^+ bzw. α^- . Nach einem Weg L durch das anisotrope Medium hat sich dadurch eine Phasendifferenz

$$\Delta\phi = (k^+ - k^-)L = (\omega/c)(n^+ - n^-)L \quad (2.44)$$

und eine Amplitudendifferenz

$$\Delta E = 1/2E_0(e^{-\alpha^+ L/2} - e^{-\alpha^- L/2}) \quad (2.45)$$

zwischen der σ^+ - und der σ^- -Welle entwickelt.

Auch die Fenster der Absorptionszelle bewirken eine Absorption und wegen ihrer Verspannung durch den äußeren Luftdruck einen für die σ^+ - bzw. σ^- -Welle unterschiedlichen komplexen Brechungsindex. Die dadurch entstehende Beeinflussung der Welle berücksichtigen wir durch die komplexe Größe $b^\pm = b_r^\pm - ib_i^\pm$, wobei b_r den

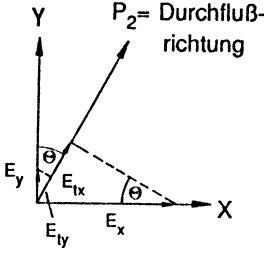


Abb. 2.21. Zur Transmission der elliptisch polarisierten Probenwelle am Ausgang der anisotropen Zelle durch den um den kleinen Winkel θ entkreuzten Analysator

Brechungsindex und $b_i = (c/2\omega)\alpha_F$ den Absorptionskoeffizienten α_F angibt. Hinter dem Austrittsfenster ergibt die Überlagerung beider Wellenanteile die Amplitude

$$E(z = L) = E^+(L) + E^-(L) . \quad (2.46)$$

Wenn wir die gemittelten Größen mit

$$n = 1/2(n^+ + n^-); \quad \alpha = 1/2(\alpha^+ + \alpha^-); \quad b = 1/2(b^+ + b^-) \quad (2.47)$$

und die Differenzen

$$\Delta n = n^+ - n^-; \quad \Delta \alpha = \alpha^+ - \alpha^-; \quad \Delta b = b^+ - b^- \quad (2.48)$$

eingeführen, so erhält man gemäß

$$e^{x_1} + e^{x_2} = e^{(x_1+x_2)/2} \left[e^{(x_1-x_2)/2} + e^{-(x_1-x_2)/2} \right] \quad (2.49)$$

die transmittierte Amplitude bei Berücksichtigung der Fensterdoppelbrechung b_r und der Absorption $\alpha_F = (2\omega/c)b_i$

$$E(L) = 1/2 E_0 e^{i\omega t} e^{-i(\omega/c)(nL+b_r)} e^{-(\alpha L/2 - \alpha_F/2)} \left[(\hat{x} + i\hat{y}) e^{-i\delta} + (\hat{x} - i\hat{y}) e^{+i\delta} \right] \quad (2.50)$$

mit den Abkürzungen

$$\alpha_F = 2d \cdot \alpha_F ;$$

$$\delta = \frac{\omega}{2c} (\Delta n L + \Delta b_r) - i \left(\frac{1}{4} \Delta \alpha L + \frac{1}{2} \Delta \alpha_F \right) . \quad (2.51)$$

Ist die Durchlassrichtung des Polarisators P_2 um den kleinen Winkel θ gegen die y -Achse gedreht (Abb. 2.21), so wird die transmittierte Amplitude

$$E_t = E_x \sin \theta + E_y \cos \theta . \quad (2.52)$$

In der Praxis sind die Differenzen $\Delta \alpha$ und Δn , die durch die Pumpwelle erzeugt werden, und auch die Doppelbrechung Δb der Fenster sehr klein, sodass gilt:

$$\Delta \alpha L \ll 1 \quad \text{und} \quad \Delta k L \ll 1 .$$

Man kann dann die Exponentialfunktion $\exp(i\delta)$ in (2.50) entwickeln und erhält für kleine Drehwinkel θ (d. h., $\cos \theta \simeq 1$ und $\sin \theta \simeq \theta$) die transmittierte Amplitude

$$E_t = E_0 e^{i\omega t} e^{[i\omega(nL+b_r)/c-1/2\alpha L-b_i]}(\theta + \delta). \quad (2.53)$$

Das vom Detektor nachgewiesene Polarisationsignal ist proportional zur transmittierten Intensität:

$$S(\omega) \approx I_t(\omega) = c\epsilon_0 E_t E_t^*. \quad (2.54)$$

Auch völlig gekreuzte Polarisatoren $\theta = 0$ haben noch eine kleine Resttransmission $I_t = \xi I_0$ ($\xi \ll 1$), sodass auch ohne Zelle zwischen den Polarisatoren der Anteil ξI_0 transmittiert wird. Wir erhalten dann bei einer Eingangsintensität I_0 die insgesamt transmittierte Intensität nach (2.53)

$$\begin{aligned} I_t &= I_0 e^{-\alpha L - 2b_i} (\xi + |\theta + \delta|^2) \\ &= I_0 e^{-\alpha L - 2b_i} \left[\xi + \theta'^2 + \left(\frac{1}{2} \Delta b_i\right)^2 + \frac{1}{4} \Delta b_i L \Delta \alpha + \frac{\omega}{c} \theta' L \Delta n \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\omega}{2c} L \Delta n\right)^2 + \left(\frac{L \Delta \alpha^2}{4}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.55)$$

mit der Abkürzung $\theta' = \theta + \Delta b_r \omega / 2c$.

Um die Frequenzabhängigkeit des Signals $S(\omega)$ zu bestimmen, müssen wir beachten, dass die Absorptionsänderung $\Delta \alpha$ von denjenigen Molekülen im Geschwindigkeitsintervall $v_z = 0 \pm \omega_0/k$ bewirkt wird, die gleichzeitig mit Pump- und Probenwelle wechselwirken. Deshalb muss $\Delta \alpha(\omega)$ – genau wie in der Sättigungs-Spektroskopie, siehe (2.34) – ein **Lorentz-Profil**

$$\Delta \alpha(\omega) = \frac{\Delta \alpha(\omega_0)}{1 + x^2} \quad \text{mit} \quad x = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_s/2} \quad (2.56)$$

mit der Halbwertsbreite γ_s haben, die der gesättigten homogenen Breite des molekularen Überganges entspricht.

Absorptionskoeffizient α und Brechungsindex n (und damit auch $\Delta \alpha$ und Δn) sind durch die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft (Bd. 1, Abschn. 2.6). Wir erhalten deshalb für $\Delta n(\omega)$ ein Dispersionsprofil

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{2\omega_0} \frac{\Delta \alpha(\omega_0)x}{1 + x^2}. \quad (2.57)$$

Aus (2.55) bis (2.54) ergibt sich schließlich für das vom Detektor registrierte Polarisations-Signal bei zirkular polarisierter Pumpwelle:

$$\begin{aligned} S^{zP}(\omega) &= I_0 e^{-\alpha L - \alpha_F} \left\{ \xi + \theta'^2 + \frac{1}{4} \Delta \alpha_F^2 + \frac{1}{2} \theta' \Delta \alpha_0 L \frac{x}{1 + x^2} \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{4} \Delta \alpha_0 L \Delta \alpha_F + \left(\frac{\Delta \alpha_0 L}{4}\right)^2 \right] \frac{1}{1 + x^2} + \frac{3}{4} \left(\frac{\Delta \alpha_0 \cdot x}{1 + x^2}\right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.58)$$

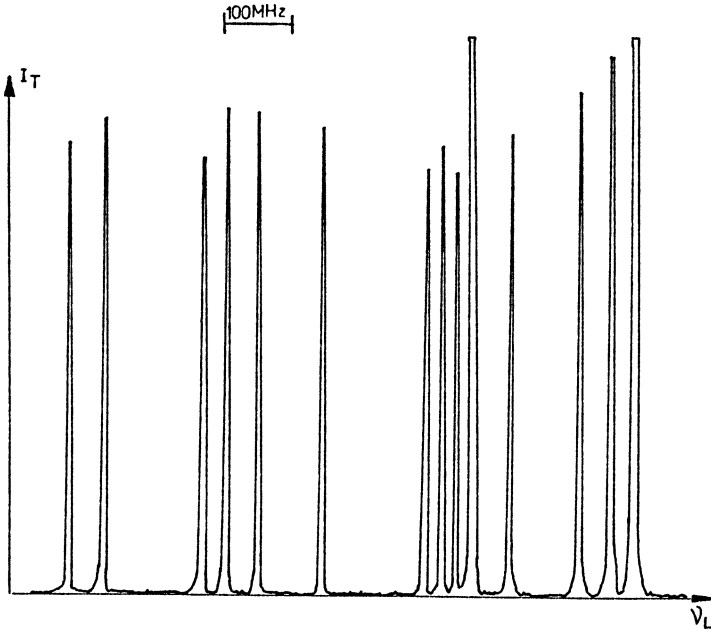


Abb. 2.22. Polarisations-Spektrum des gleichen Jod-Überganges wie in Abb. 2.10, aufgenommen unter gleichen Bedingungen in der Jodzelle. Die intensivsten HFS-Komponenten gehen weit über die Skala hinaus

mit $x = (\omega_0 - \omega)/\gamma_s$. Das Signal enthält einen *frequenzunabhängigen* Hintergrund $\xi + \theta'^2$, der auch ohne Pumpwelle vorhanden ist und durch folgende Effekte verursacht wird: Die Größe $\xi = I_t(\theta' = 0, \Delta\alpha = \Delta n = 0)/I_0$ gibt die Resttransmission der völlig gekreuzten Polarisatoren an. Für gute Glan-Thomson-Polarisatoren erreicht man $\xi < 10^{-6} - 10^{-7}$.

Der zweite Term $I_0\theta'^2$ gibt die transmittierte Intensität an, wenn die Polarisatoren um den kleinen Winkel $\theta = \theta' - (\omega/2c)\Delta b_r$ „entkreuzt“ werden.

Macht man $\theta' = 0$, so wird der Dispersionsterm in (2.58) Null, und man erhält reine Lorentz-Profile. Dazu darf man die Polarisatoren nicht völlig kreuzen ($\theta = 0$), sondern muss einen Winkel $\theta = -(\omega/2c)\Delta b_v$ einstellen, der von der Doppelbrechung der Fenster abhängt. Man kann durch mechanischen Druck auf die Zellenfenster ihren Dichroismus (d.h. die Größen Δb_i bzw. Δb_r) und damit die Signalhöhe des Lorentz-Terms vergrößern. Allerdings steigt dabei auch der Untergrund, und es gibt eine optimale Größe von Δb bei der das Signal/Rausch-Verhältnis maximal wird (Abschn. 2.4.4). Auf der anderen Seite kann man praktisch reine Dispersions-Signale erhalten, wenn man den Entkreuzungswinkel θ optimal wählt, die Fenster-Doppelbrechung minimiert und die Zellenbedingungen so einstellt, dass $\Delta\alpha_0 L \ll 1$ gilt.

Zur Illustration der erreichbaren Empfindlichkeit zeigt Abb. 2.22 ein Polarisations-Spektrum des J_2 -Moleküls, aufgenommen unter vergleichbaren Bedingungen wie das Sättigungsspektrum des gleichen J_2 -Überganges in Abb. 2.10.

Bei **linear polarisierter** Pumpwelle mit einer Polarisationsrichtung unter 45° gegen die x -Richtung erhält man in analoger Weise eine Gleichung wie (2.53) aber statt $(\theta + \Delta)$ den Term $(\theta - i\Delta)$. Daraus berechnet sich das Polarisationsignal

$$S^{LP}(\omega) = I_0 e^{\alpha L - \alpha_F} \left\{ \xi + \theta^{*2} + \left(\frac{\omega}{2c} \Delta b_r \right)^2 + \frac{1}{4} \Delta b_r \frac{\omega}{c} \Delta \alpha_0 L \frac{x}{1+x^2} \right. \\ \left. + \left[-\frac{1}{4} \theta^* \Delta \alpha_0 L + \left(\frac{\Delta \alpha_0 L}{4} \right)^2 \right] \frac{1}{1+x^2} \right\}. \quad (2.59)$$

Hierbei ist $\theta^* = (\theta/2) \Delta b_i$ und die Differenzen $\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, $\Delta b = b_{\parallel} - b_{\perp}$ gelten jetzt für die Komponenten der Probenwelle parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Feldvektor E der Pumpwelle.

Dispersions- und Lorentz-Terme sind für die linear polarisierte Pumpwelle gegenüber dem Signal (2.58) bei zirkular polarisierter Pumpwelle gerade vertauscht.

2.4.3 Größe der Polarisationsignale

Wir wollen jetzt die Größe der Differenz $\Delta \alpha_0 = \alpha^+(\omega_0) - \alpha^-(\omega_0)$ und ihren Zusammenhang mit dem Wirkungsquerschnitt für den entsprechenden molekularen Übergang bestimmen.

Wenn $\sigma_{J,J_1,M}^{\pm}$ der optische Absorptionsquerschnitt für den Übergang $(J, M) \rightarrow (J_1, M \pm 1)$ ist und N_M die Besetzungsdichte in einem der $(2J+1)$ entarteten M -Niveaus eines Rotations-Niveaus mit der Quantenzahl J , so gilt

$$\Delta \alpha_0 = \sum_M N_M (\sigma_{J,J_1,M}^+ - \sigma_{J,J_1,M}^-). \quad (2.60)$$

Ist $N_M^0 = N_J^0 / (2J+1)$ die ungesättigte Besetzungsdichte eines M -Niveaus, so sinkt diese durch die Absorption der Pumpwelle für $S_M \ll 1$ auf

$$N_M^s = \frac{N_M^0}{1 + S_M} \approx N_M^0 (1 - S_M), \quad (2.61)$$

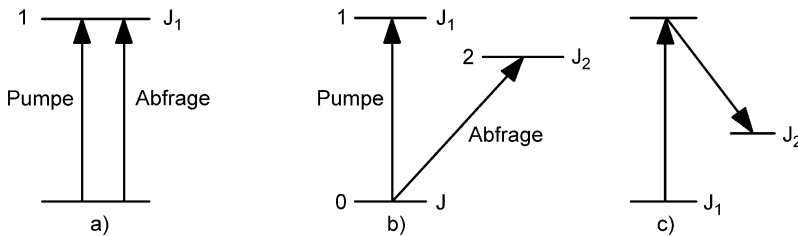


Abb. 2.23a–c. Termschema für Zweiniveau-System (a) und Dreiniveau-System mit V-Schema (b) und Λ -Schema (c)

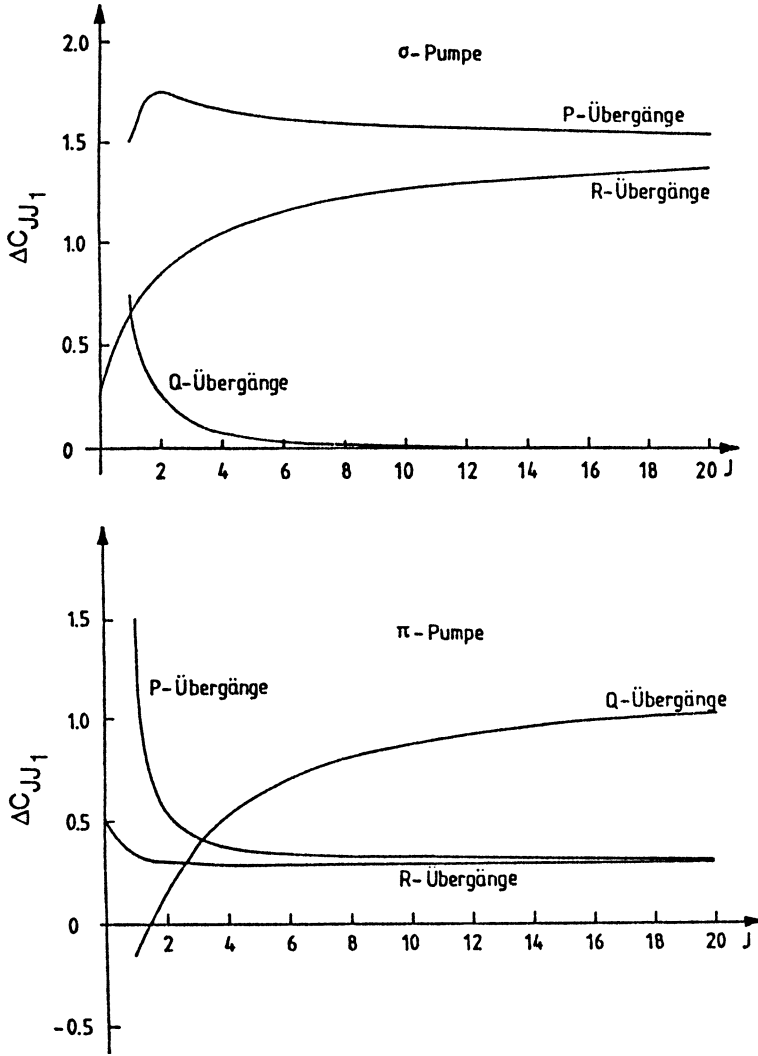


Abb. 2.24. Relative Signalgröße $\propto \Delta C^*$ als Funktion der Rotationsquantenzahl J für P-, Q- und R-Übergänge bei zirkular und linear polarisiertem Pumplicht

wobei der Sättigungsparameter

$$S_M = \frac{2}{\epsilon_0 c} \frac{|M_{12}|^2 \gamma}{h^2 \gamma_1 \gamma_2} I_1 \quad \text{mit} \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2.62)$$

durch das Matrixelement M_{12} des molekularen Überganges, die Pumpintensität I_1 und die homogenen Breiten γ_1, γ_2 der beiden Niveaus bestimmt wird [2.15].

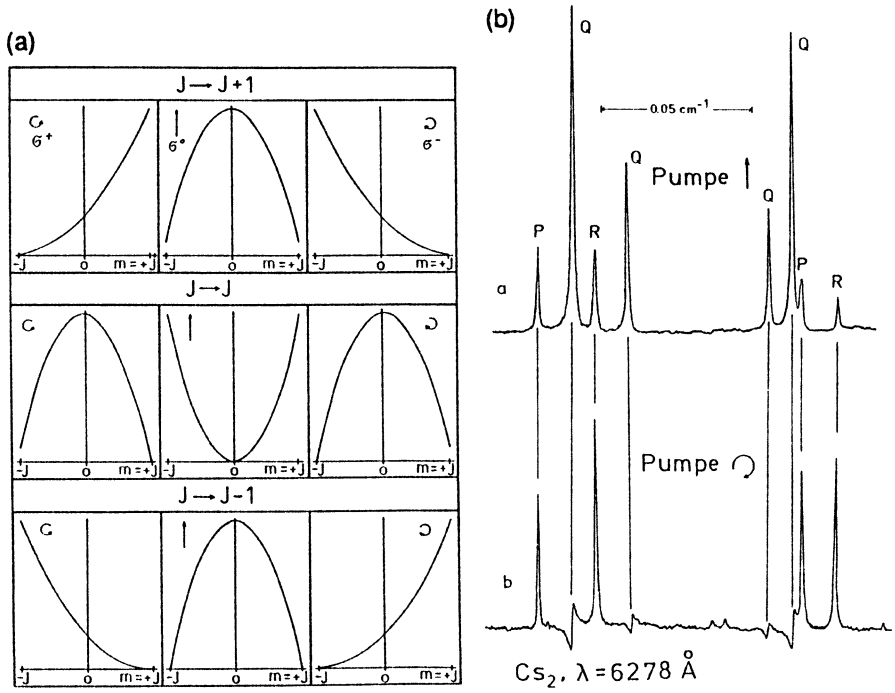


Abb. 2.25. (a) Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte σ_{JJ_1M} von der Projektionsquantenzahl M für R-, Q- und P-Übergänge jeweils für σ^+ , π und σ^- Licht. (b) Ausschnitt aus dem Polarisationspektrum des Cs_2 -Moleküls mit linear polarisierter (oben) und mit zirkular polarisierter Pumpwelle (unten). Man beachte die großen Intensitätsunterschiede zwischen P-, R- bzw. Q-Linien in beiden Fällen

Der Absorptions-Wirkungsquerschnitt σ_{JJ_1M} kann aufgespalten werden in ein Produkt

$$\sigma_{JJ_1M} = \sigma_{JJ_1} C(J, J_1, M, M_1) \quad (2.63)$$

aus einem orientierungsunabhängigen Faktor σ_{JJ_1} , der nur von dem speziellen Rotationsübergang des Moleküls abhängt, und in einen Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(J, J_1, M, M_1)$, der von der Orientierung des Moleküls relativ zur Quantisierungsachse abhängt [2.16, 2.17].

Fasst man die Relationen (2.60)–(2.63) zusammen, so lässt sich

$$\Delta\alpha_0 = \alpha^0 S(\omega_0) \Delta C_{JJ_1}^* \quad (2.64)$$

ausdrücken durch den ungesättigten Absorptionskoeffizienten

$$\alpha^0 = N_J^0 \sigma_{JJ_1} \quad (2.65)$$

der Probenwelle, den Sättigungsparameter $S(\omega_0)$ der Pumpwelle und einen numerischen Faktor $\Delta C_{JJ_1}^*$, der die Summe über die Differenzen der Wirkungsquerschnitte

Tabelle 2.1. Werte von $2/3\Delta C_{J_1}$ bei linear polarisiertem (a) und zirkular polarisiertem (b) Pumpplaser-Strahl. Im Zweiniveausystem ist J die Quantenzahl des unteren Niveaus und $J_1 = J_2$ die des oberen. Für r gilt: $r = (\gamma_J - \gamma_{J_2})/(\gamma_J + \gamma_{J_2})$. Im Dreiniveau-System ist J die Quantenzahl des gemeinsamen Niveaus und $r = -1$

(a)	Linear polarisiertes Pumplicht		
	$J_2 = J + 1$	$J_2 = J$	$J_2 = J - 1$
$J_1 = J + 1$	$\frac{2J^2 + J(4 + 5r) + 5 + 5r}{5(J+1)(2J+3)}$	$-\frac{(2J-1)}{5(J+1)}$	$\frac{1}{5}$
$J_1 = J$	$-\frac{(2J-J)}{5(J+1)}$	$\frac{(2J-3)(2J-1)}{5J(J+1)}$	$-\frac{2J+3}{5J}$
$J_1 = J - 1$	$\frac{1}{5}$	$-2J + \frac{3}{5J}$	$\frac{2J^2 - 5rJ + 3}{5J(2J-1)}$
(b)	Zirkular polarisiertes Pumplicht		
	$J_1 = J + 1$	$J_1 = J$	$J_1 = J - 1$
$J_1 = J + 1$	$\frac{2J^2 + J \cdot (4 + r) + r + 1}{(2J+3) \cdot (J+1)}$	$\frac{-1}{J+1}$	-1
$J_1 = J$	$\frac{-1}{J+1}$	$\frac{1}{J(J+1)}$	$\frac{1}{J}$
$J_1 = J - 1$	-1	$\frac{1}{J}$	$\frac{2J^2 - rJ - 1}{J(2J-1)}$

$\Delta\sigma = \sigma^+ - \sigma^-$ mit den entsprechenden Clebsch-Gordan-Koeffizienten abkürzt und der in Tab. 2.1 für P-, Q- und R-Übergänge angegeben ist [2.18].

In Abb. 2.24 wird die J -Abhängigkeit der Differenz $\Delta C_{JJ_1} = \Delta\alpha_0/(\alpha_0 \cdot S)$ und damit des Differenz-Absorptionsquerschnittes $\Delta\sigma_{JJ_1}$ für die Rotationsübergänge mit $\Delta J = 0, \pm 1$ angegeben, und in Abb. 2.25a ist die M -Abhängigkeit von σ_{JJ_1M} für eine links- bzw. rechts-zirkular polarisierte Probenwelle bei zirkular- bzw. linear-polarisierter Pumpwelle illustriert.

Ein besonderer Vorteil der Polarisations-Spektroskopie für die Molekülphysik ist die direkte Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Q-Übergängen mit $\Delta J = 0$ und P-, R-Übergängen mit $\Delta J = \pm 1$. Wie man aus Abb. 2.24 und Tab. 2.1 sieht, erhält man bei zirkular polarisierter Pumpwelle und gekreuzten Polarisatoren Lorentz-Profilen für die P- und R-Übergänge, aber nur schwache Signale mit einem Dispersionsprofil für Q-Übergänge. Bei linear polarisierter Pumpwelle ergeben Q-Übergänge starke Lorentz-förmige Signale, während P- und R-Linien stark unterdrückt werden. Die Analyse eines molekularen Polarisations-Spektrums wird durch diese Unterschiede wesentlich vereinfacht [2.19]. In Abb. 2.25b sind zur Illustration Polarisations-Signale für P-, Q- und R-Übergänge im Cs_2 -Molekül bei Verwendung einer linear bzw. zirkular polarisierter Pumpwelle gezeigt [2.18].

2.4.4 Empfindlichkeit der Polarisations-Spektroskopie

Das maximale Signal/Rausch-Verhältnis, das mit der Polarisationspektroskopie erreichbar ist, lässt sich folgendermaßen abschätzen: Die Amplitude des Lorentz-Terms im Polarisationsignal (2.58) ist für $x = 0$ und $\Delta\alpha_0 \cdot L \ll 1$:

$$S(\omega_0) \approx (1/4)I_0 e^{-\alpha L} \Delta\alpha_0 \Delta b_i L .$$

Der Hauptanteil zum Rauschen im Polarisations-Spektrum kommt im Allgemeinen von Intensitätsschwankungen des Probenlasers und ist daher proportional zur transmittierten Probenintensität. Wir schreiben daher $R = \Delta I = a I_0$. Der Proportionalitätsfaktor $a \ll 1$ gibt die mittlere relative Intensitätsschwankung $\Delta I/I_0$ des Probenlaserstrahls an. Weil die gekreuzten Polarisatoren den frequenzunabhängigen Untergrund stark reduzieren, kann man ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erwarten als bei der Sättigungs-Spektroskopie. Bei völlig gekreuzten Polarisatoren ist $\theta = 0$, und wir erhalten aus (2.58)

$$\frac{S}{R} = \frac{\Delta\alpha_0 L (\Delta b_i + \Delta\alpha_0 L)}{4a [\xi + (\Delta b_r \omega/2c)^2]} . \quad (2.66)$$

Das Signal/Rausch (S/R)-Verhältnis ist proportional zu $\Delta\alpha_0 = \alpha^0 S(\alpha_0) \Delta C^*$ und damit proportional zur Pumpintensität und zum Produkt $\alpha^0 \Delta C^*$ aus ungesättigtem Absorptionskoeffizient und Orientierungsparameter ΔC^* des Moleküls durch die Pumpwelle.

Man kann die Fenster-Doppelbrechung und damit die Größe $\Delta b = \Delta b_r - i\Delta b_i$ so wählen, dass S/R maximal wird. Setzt man $\Delta b_i = \epsilon \Delta b_r$, differenziert (2.66) nach Δb_r und setzt die Ableitung Null, so erhält man mit der Abkürzung $\beta = (\omega/2c) \Delta b_r$ die optimale Doppelbrechung:

$$\beta^{opt} = \frac{2\epsilon\xi}{\Delta\alpha_0 L} . \quad (2.67)$$

Man kann deshalb durch Optimierung der Fenster-Doppelbrechung (z. B. durch Verspannen der Fenster mit Schrauben) das S/R -Verhältnis optimieren. Möchte man den Dispersions-Term in (2.58) maximal machen, so sollte Δb_r möglichst klein und der Entkreuzungswinkel $\theta \approx \theta' = \xi^{1/2}$ gemacht werden.

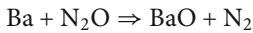
Ein zusätzlicher, in der Praxis sehr störender Beitrag zum Untergrund kann durch das sogenannte **Interferenz-Rauschen** entstehen. Wenn sich das an den Fenstern der Absorptionszelle gestreute Pumplicht mit der Amplitude E_{str} dem transmittierten Probenstrahl mit der Amplitude E_t überlagert, so ist die gesamte detektierte Intensität

$$I \propto [E_{str} + E_t(\Delta s)]^2$$

wegen der kohärenten Überlagerung der beiden Anteile durch das Quadrat der Summe der Amplituden gegeben. Da das Streulicht unpolarisiert ist, wird es vom Analysator nicht wesentlich unterdrückt, und es ist $E_{str} \gg E_t$. Der Mischterm $2E_{str}E_t$

hängt von der optischen Wegdifferenz Δs zwischen beiden Strahlen ab und fluktuiert deshalb bei typischen Wegdifferenzen $\Delta s \approx 1\text{ m}$ selbst bei kleinen Luftdruck-Schwankungen bereits um seinen doppelten Betrag. Man kann dieses Interferenz-Rauschen unterdrücken entweder durch eine sorgfältige Blendenanordnung, die kein Streulicht auf den Detektor fallen lässt, oder dadurch, dass man den Pumpstrahl über einen Spiegel schickt, der auf einem Lautsprecher periodisch mit einer Amplitude $A > \lambda$ und mit einer Frequenz f_2 schwingt, die groß ist gegen die Nachweisfrequenz, sodass die Schwankungen der Phasendifferenz zwischen E_{str} und E_t ausgemittelt werden.

Die Empfindlichkeit der Polarisations-Spektroskopie wurde durch eine große Zahl verschiedener Experimente bei geringen Dichten der zu untersuchten Moleküle demonstriert [2.20]. Ein Beispiel ist die Spektroskopie an den schwer verdampfbaren Molekülen BaO und CaCl, die in einer exothermen Gasphasenreaktion



gebildet wurden, wobei eine BaO-Dichte von etwa 10^{-4} mb erreicht wurde. Obwohl sich die Zustandsverteilung über viele Schwingungs-Rotations-Niveaus erstreckt, die Dichte in einem absorbierenden Niveau (v'', J'') also wesentlich geringer als die Gesamtdichte der BaO-Moleküle ist, konnten Polarisations-signale mit gutem S/R-Verhältnis erzielt werden [2.21].

2.4.5 Vorteile der Polarisations-Spektroskopie

Die Vorteile der Polarisations-Spektroskopie gegenüber der Sättigungs-Spektroskopie lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Wie alle anderen Sub-Doppler-Techniken hat sie den Vorteil der hohen spektralen Auflösung, die nur begrenzt ist durch die Rest-Doppler-Breite, die wegen des endlichen Kreuzungswinkels zwischen Pump- und Abfragestrahl nicht völlig eliminiert wird. Dies entspricht der Rest-Doppler-Breite bei der linearen Spektroskopie in Molekülstrahlen, die durch den endlichen Divergenzwinkel des Molekülstrahls bewirkt wird. Die Flugzeit-Linienbreite kann reduziert werden, wenn man Pump- und Abfragestrahl weniger stark fokussiert.
2. Die Nachweisempfindlichkeit ist etwa 2–3 Größenordnung höher als bei der Sättigungs-Spektroskopie. Dies liegt daran, dass der Untergrund (Restsignal ohne Pumpstrahl) durch die gekreuzten Polarisatoren weitgehend unterdrückt wird, sodass das Rauschen des Untergrundes vernachlässigbar werden kann.
3. Die Möglichkeit, bei molekularen Polarisations-Spektren zwischen P, Q und R-Linien zu unterscheiden, weil sie unterschiedliche Signalprofile zeigen, ist für die Analyse komplexer Spektren ein nicht zu unterschätzender Vorteil.
4. Die Dispersionsprofile der Polarisations-Signale erlauben eine einfache Stabilisierung der Laserfrequenz auf die Linienmitte einer molekularen Linie, ohne dass man eine Frequenzmodulation braucht. Das hohe Signal/Rausch-Verhältnis der Polarisations-Signale ermöglicht eine hohe Frequenzstabilität [2.22].

Für weitere Einzelheiten über die Polarisations-spektroskopie siehe [2.15, 2.18, 2.21].

2.5 Mehrphotonen-Spektroskopie

In diesem Abschnitt wollen wir die gleichzeitige Absorption von zwei oder mehr Photonen durch ein Molekül betrachten, die zu einem Übergang $E_i \rightarrow E_f$ führt, wobei $(E_f - E_i) = \Sigma \hbar \omega_n$. Die absorbierten Photonen können entweder aus nur einem Laserstrahl kommen, der durch die Absorptionszelle läuft, oder auch von verschiedenen Lasern.

Die erste detaillierte theoretische Beschreibung der Zwei-Photonen-Absorption wurde 1931 von Frau *Göppert-Mayer* [2.23] gegeben, während die experimentelle Demonstration dieses Effektes erst 1961 mit einem gepulsten Laser gelang [2.24].

2.5.1 Grundlagen der Zweiphotonen-Absorption

Die Wahrscheinlichkeit W_{if} , dass ein Molekül mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} im Zustand E_i gleichzeitig zwei Photonen $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ aus zwei Lichtwellen mit den Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 , Polarisations-Vektoren $\hat{\mathbf{e}}_1$ und $\hat{\mathbf{e}}_2$ und Intensitäten I_1 und I_2 absorbiert und dadurch in den Zustand E_f angeregt wird, kann als ein Produkt aus zwei Faktoren geschrieben werden [2.25, 2.26]:

$$W_{if} \approx \frac{\gamma_{if} I_1 I_2}{[\omega_{if} - \omega_i - \omega_2 - \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{if}/2)^2} \times \left| \sum_k \frac{(\mathbf{R}_{ik} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)(\mathbf{R}_{kf} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)}{(\omega_{ki} - \omega_1 - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v})} + \frac{(\mathbf{R}_{ik} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)(\mathbf{R}_{kf} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)}{(\omega_{ki} - \omega_2 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v})} \right|^2. \quad (2.68)$$

Da gleichzeitig zwei Photonen vom Molekül absorbiert werden müssen, ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Molekül proportional zum Produkt der beiden Intensitäten $I_1 I_2$, wobei vorausgesetzt ist, dass aus jeder der beiden Wellen ein Photon zum Übergang beiträgt.

Der erste Faktor in (2.68) gibt das spektrale Linienprofil des Überganges $E_i \rightarrow E_f$ und entspricht genau dem Linienprofil (2.18) eines Einphotonen-Überganges mit der Doppler-verschobenen Mittenfrequenz $\omega_{if} = \omega_1 + \omega_2 + \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ und der homogenen Linienbreite γ_{if} . Die Integration über die molekulare Geschwindigkeitsverteilung $N_i(v_z)$ ergibt ein Voigt-Profil, dessen Breite von der relativen Orientierung der beiden Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 abhängt. Für kollineare Laserstrahlen ist $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{k}_2$, und die Doppler-Breite wird maximal, während für antikollineare Strahlen mit $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ die Doppler-Verbreiterung des Zweiphotonen-Überganges für $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ verschwindet, und man ein rein homogen verbreitertes Signal mit der Breite γ_{if} erhält. Diese **Doppler-freie Zweiphotonen-Spektroskopie** wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Der zweite Faktor in (2.68), der quantenmechanisch durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung berechnet wird, gibt die Wahrscheinlichkeit für den Zweiphotonen-Übergang als Quadrat einer Summe über die Produkte von Einphotonen-Matrixelementen an. Er lässt sich folgendermaßen anschaulich verstehen: Man kann den Zweiphotonen-Übergang als einen (nicht unbedingt resonanten) Zweistufenprozess $|i\rangle \rightarrow |k\rangle \rightarrow |f\rangle$ auffassen, wobei die Summe über alle von $|i\rangle$ aus erreichbaren Zwischenzustände $|k\rangle$ des Moleküls geht. Der Nenner der Summanden wird allerdings nur dann genügend klein, wenn $\omega_1 - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v}$ in der Nähe einer Einphotonen-Resonanz ω_{ik} des Moleküls liegt, sodass im Allgemeinen nur wenige Zwischenzustände merklich zur Gesamtübergangswahrscheinlichkeit beitragen.

Dieser Zweistufenprozess wird oft symbolisch durch einen resonanten „**virtuellen Zustand**“ $|v\rangle$ des Moleküls mit der Energie $E_v = E_i + \hbar\omega$ beschrieben. Die beiden Summanden in (2.68) entsprechen dann den beiden Zweistufen-Prozessen

$$E_i + \hbar\omega_1 \Rightarrow E_v; E_v + \hbar\omega_2 \Rightarrow E_f, \quad (2.69a)$$

$$E_i + \hbar\omega_2 \Rightarrow E_v; E_v + \hbar\omega_1 \Rightarrow E_f. \quad (2.69b)$$

Weil die beiden nicht unterscheidbaren Möglichkeiten zum gleichen beobachtbaren Ergebnis – nämlich der Anregung des realen Endzustandes E_f – führen, ist die Gesamtwahrscheinlichkeit für den Zweiphotonen-Übergang gleich dem Quadrat der Summe beider Teilamplituden.

Der zweite Faktor in (2.68) beschreibt ganz allgemein die Wahrscheinlichkeit für Zwei-Photonen-Übergänge, wie z. B. die resonante Zweistufen-Anregung (Abb. 2.26a), Zweiphotonen-Absorption bzw. Emission (Abb. 2.26b) oder Raman-Streuung (Abb. 2.26c). Für alle diese Prozesse gelten dieselben Auswahlregeln:

Beide Matrixelemente R_{ik} für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ und R_{kf} für den Übergang $|k\rangle \rightarrow |f\rangle$ müssen von Null verschieden sein, wenn der Zweiphotonenprozess erlaubt sein soll. Daraus folgt z. B., dass Zweiphotonen-Übergänge immer zwischen Zuständen gleicher Parität stattfinden. Die Bahndrehimpuls-Quantenzahl L zweier durch

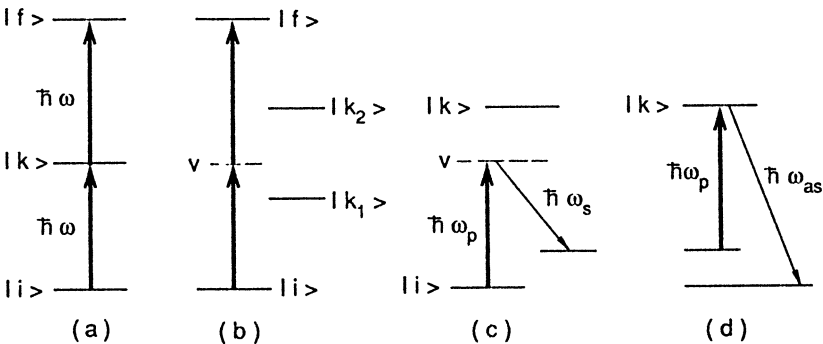


Abb. 2.26a–d. Termschemata verschiedener Zweiphotonen-Prozesse: (a) Zweiphotonenanregung mit resonantem Zwischenniveau, (b) Zweiphotonen-Absorption mit virtuellem Zwischenniveau. (c) Raman-Prozess. (d) Resonante Antistokes Raman-Streuung

einen Zweiphotonen-Übergang verbundenen atomaren Zustände ist deshalb entweder gleich oder unterscheidet sich um $\Delta L = \pm 2$, d. h. Übergänge $S \rightarrow S$ oder $S \rightarrow D$ sind erlaubt, $S \rightarrow P$ aber nicht. Man kann den gewünschten Übergang $\Delta L = \pm 0$ oder ± 2 durch eine geeignete Wahl des Polarisationszustandes der beiden Wellen auswählen. Haben beide Wellen σ^+ -Polarisation, so werden Übergänge mit $\Delta L = +2$ angeregt, wenn beide Wellen σ^- -Polarisation zeigen, so werden Übergänge mit $\Delta L = -2$ erlaubt. Für Wellen mit π -Polarisation oder wenn eine Welle mit σ^+ , die andere mit σ^- -Polarisation beteiligt sind, gilt $\Delta L = 0$. Ebenso lassen sich in homonuklearen zweiatomigen Molekülen $g \rightarrow g$ -Übergänge zwischen zwei geraden (g)-Zuständen oder $u \rightarrow u$ -Übergänge zwischen zwei ungeraden (u)-Zuständen anregen, die aus Paritätsgründen bei Einphotonenabsorption verboten sind.

Man sieht hieraus, dass atomare oder molekulare Zustände durch Zweiphotonen-Absorption vom thermisch besetzten Grundzustand aus erreicht werden können, die man durch Einphotonen-Absorption nicht bevölkern kann, und man hat in der Tat mit dieser Technik eine Reihe von Zuständen entdeckt, die vorher unbekannt waren. Es kommt oft vor, dass durch Einphotonen-Absorption erreichbare Zustände durch andere Zustände entgegengesetzter Parität „gestört“ werden, weil eine Kopplung mit $\Delta L = \pm 1$ (z. B. durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Coriolis-Kopplung) zwischen Störer und gestörtem Zustand existiert. Dieser störende Zustand kann mithilfe der Einphotonen-Absorption nur indirekt erschlossen werden, während er mithilfe der Zweiphotonen-Absorption direkt spektroskopiert werden kann. Die beiden Methoden geben daher komplementäre Informationen über angeregte Zustände.

Die resonante Mehrphotonen-Ionisation, bei der ein Molekül durch zwei oder mehr resonante Einphotonen-Anregungen ionisiert wird, heißt im Englischen REMPI (REsonant Multi-Photon Ionisation) (siehe Abschn. 1.3.3). Sie ist eine sehr nützliche Methode zur selektiven Ionisation spezifischer Moleküle oder von atomaren Isotopen bzw. molekularen Isotopomeren [2.27].

Die Besonderheiten und Vorteile der Mehrphotonen-Spektroskopie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Durch Zweiphotonen-Absorption können angeregte Atom- und Molekülzustände erreicht werden, die aus Symmetriegründen nicht durch Einphoton-Dipol-Übergänge mit dem absorbierenden Anfangszustand verbunden sind.

2) Mit sichtbarem Licht können via Mehrphotonen-Absorption hoch liegende Energieniveaus von Molekülen mit den Energien $E_f = \sum_n \hbar \omega_n$ angeregt werden, die bei Einphotonen-Absorption energetisch nur durch Vakuum-UV-Photonen zugänglich wären.

3) Oft kann man autoionisierende Zustände (z. B. Rydberg-Zustände, die oberhalb der Ionisierungsenergie des Moleküls liegen, durch Mehrphotonen-Absorption anregen. Diese Anregung hat im Allgemeinen einen Wirkungsquerschnitt, der um mehrere Größenordnungen über dem der direkten Photoionisation liegt. Die Messung der Ionen erlaubt dann einen sehr empfindlichen Nachweis geringer Molekülkonzentrationen. Die Mehrphotonen-Ionisation ist daher in vielen Fällen als sehr empfindliches Analyse-Verfahren geeignet und wird als solches auch bereits eingesetzt [2.28–2.30].

4) Durch Multiphotonen-Absorption von infraroter Strahlung (z. B. von einem CO₂-Laser) lassen sich Moleküle dissoziieren, wobei die Hoffnung besteht, dass unter geeigneten Bedingungen die Dissoziation in gewünschte Fragmente erfolgt. Dies würde Möglichkeiten zu gezielten laserinduzierten chemischen Reaktionen eröffnen (Abschn. 10.1.2).

5) Bei geeigneter Wahl der Geometrien der verschiedenen Laserstrahlen lässt sich erreichen, dass die Impuls-Summe $\mathbf{p} = \sum \hbar \mathbf{k}$ der von einem Molekül absorbierten Photonen Null wird. Für eine solche Anordnung wird die Absorption eines Moleküls unabhängig von seiner Geschwindigkeit, und man erhält *Doppler-freie* Absorptionsprofile (Abschn. 2.5.2, 2.5.4).

2.5.2 Doppler-freie Zweiphotonen-Spektroskopie

Für ein ruhendes Molekül lautet die Resonanzbedingung für einen Zweiphotonen-Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) \quad (2.70)$$

Wenn sich das Molekül mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} bewegt, wird die Frequenz ω im bewegten System des Moleküls Doppler-verschoben zu

$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}.$$

Die Resonanzbedingung (2.70) wird dann

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) - \hbar \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2). \quad (2.71)$$

Stammen die beiden Photonen aus zwei Lichtwellen mit der gleichen Frequenz, die antikollinear laufen, so wird $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$, und (2.71) zeigt, dass die Doppler-Verschiebung des Zweiphotonen-Überganges Null wird! Dies bedeutet, dass in diesem Fall alle Moleküle *unabhängig von ihrer Geschwindigkeit* zur Zweiphotonen-Absorption bei der gleichen Lichtfrequenz beitragen!

Eine mögliche experimentelle Realisierung der Doppler-freien Zweiphotonen-Spektroskopie ist in Abb. 2.27 gezeigt. Der Ausgangsstrahl eines durchstimmbaren

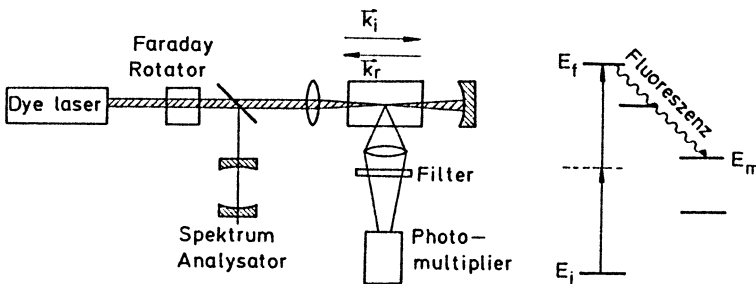


Abb. 2.27. Experimentelle Anordnung zur Doppler-freien Zweiphotonen-Spektroskopie mit Fluoreszenz-Nachweis

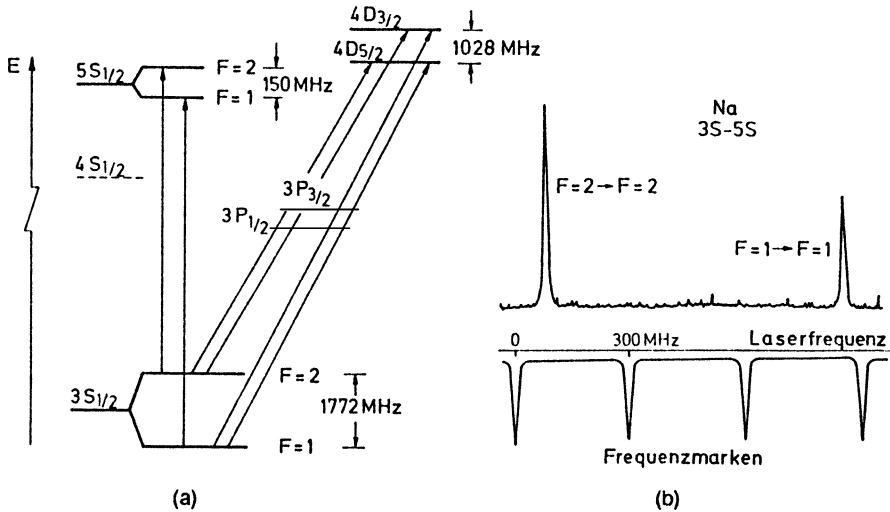


Abb. 2.28a,b. Doppler-freies Zweiphotonen-Spektrum für Übergänge im Na-Atom. (a) Termschema und (b) $3S \rightarrow 5S$ -Übergang mit aufgelöster Hyperfeinstruktur [2.31]

Einmoden-Farbstofflasers wird in die Absorptionszelle fokussiert und hinter der Zelle durch einen sphärischen Spiegel wieder in sich zurückreflektiert. Die Zweiphotonen-Absorption wird nachgewiesen durch Messung der Intensität $I_{\text{Fl}}(\omega_L)$ der Fluoreszenz des angeregten Zustandes $|f\rangle$ als Funktion der Laserfrequenz ω_L . Durch ein geeignetes Spektralfilter kann das Laser-Streulicht gegen die – im Allgemeinen kurzwelligere – Fluoreszenz unterdrückt werden. Der Faraday-Rotator verhindert die störende Rückkopplung des reflektierten Strahls in den Laser.

Zur Illustration sind in Abb. 2.28 die Doppler-freien Messungen von Hyperfeinaufspaltungen der Übergänge $3S \rightarrow 5S$ und $3S \rightarrow 4D$ im Na-Atom dargestellt [2.31].

Wir wollen uns noch kurz das Linienprofil eines **Doppler-freien Zweiphotonen-Signals** ansehen:

Wenn der reflektierte Strahl in Abb. 2.27 dieselbe Intensität und dieselbe Polarisationsrichtung \hat{e} hat wie der einfallende Strahl, dann werden die beiden Summanden im zweiten Faktor von (2.68) identisch, während der erste Faktor, der das spektrale Linienprofil angibt, davon abhängt, ob beide Photonen aus verschiedenen oder gleichen Strahlen kommen. Im ersten Fall erhält man ein Doppler-freies Signal, im zweiten Fall ein Doppler-verbreitetes Signal. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass beide Photonen aus verschiedenen Strahlen kommen, ist doppelt so groß wie die, dass sie aus gleichen Strahlen kommen. Dies lässt sich wie folgt einsehen:

Wenn beide Photonen aus dem gleichen Strahl kommen, bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeits-Amplitude mit (a, a) für den einfallenden und mit (b, b) für den reflektierten Strahl. Die gesamte Wahrscheinlichkeit für diesen Fall ist dann die Quadratsumme $(a, a)^2 + (b, b)^2$ für zwei unabhängige Ereignisse.

Für das Doppler-freie Signal hingegen sind die beiden Möglichkeiten (a, b) und (b, a) ununterscheidbar. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist deshalb das Quadrat der

Amplitudensumme $[(a, b) + (b, a)]^2$. Bei gleicher Intensität beider Strahlen ist daher diese Wahrscheinlichkeit viermal so groß wie die der Zweiphotonen-Absorption aus nur einem Strahl. Wir erhalten also aus (2.68) für die Zweiphotonen-Absorptions-Wahrscheinlichkeit

$$W_{if} \propto \left| \sum_m \frac{(\mathbf{R}_{im} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)(\mathbf{R}_{mf} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)}{\omega - \omega_{im} - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v}} + \sum_m \frac{(\mathbf{R}_{im} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)(\mathbf{R}_{mf} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)}{\omega - \omega_{im} - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v}} \right|^2 I^2$$

$$\times \left(\frac{4\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega)^2 + (\gamma_{if}/2)^2} + \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega - 2kv)^2 + (\gamma_{if}/2)^2} \right.$$

$$\left. + \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega + 2kv)^2 + (\gamma_{if}/2)^2} \right), \quad (2.72)$$

was bei Integration über alle Geschwindigkeiten zu dem Linienprofil

$$\alpha(\omega) \propto \Delta N^0 I^2 \left| \sum \frac{(\mathbf{R}_{im} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{R}_{mf} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{\omega - \omega_{im}} \right|^2 \left\{ \frac{kv_w}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega)^2 + (\gamma_{if}/2)^2} \right.$$

$$\left. + \exp \left[- \left(\frac{\omega_{if} - 2\omega}{2kv_w} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.73)$$

führt, wobei $v_w = (2kT/m)^{1/2}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit und $\Delta N^0 = N_i^0 - N_f^0$ die ungesättigte Besetzungsdifferenz ist. Das Absorptionsprofil besteht aus einem schmalen Lorentz-Profil mit der homogenen Linienbreite $\gamma_{if} = \gamma_i + \gamma_f$ (Abb. 2.29) und einem flachen Doppler-verbreiterten Untergrund, dessen Fläche halb so groß ist wie die unter dem Lorentz-Profil, und deshalb im Allgemeinen gar nicht sichtbar ist, weil sein Maximum um den Faktor $0,5 \cdot \gamma_{if} / \Delta\omega_D$ kleiner ist als das des Doppler-freien Anteils.

Bei geeigneter Wahl der Polarisation der beiden Wellen lässt sich der Untergrund oft vollständig unterdrücken. Wenn z. B. die einfallende Welle σ^+ -Polarisation hat (Photonenspin in Ausbreitungsrichtung), ist die reflektierte (Abschn. 2.4.2) Welle σ^- -polarisiert. Zweiphotonen-Übergänge $S \rightarrow S$ sind dann z. B. nur möglich, wenn ein Photon aus dem einfallenden und das zweite aus dem reflektierten Strahl kommt, während zwei Photonen aus dem gleichen Strahl Übergänge mit $\Delta M = \pm 2$ induzieren würden.

Für $2\omega = \omega_{if}$ wird der erste Term in (2.73) $4kv_w/\gamma_{if}\pi^{1/2} \gg 1$, sodass der Untergrund vernachlässigt werden kann. Bei typischen Werten $\gamma_{if} = 20$ MHz und $\Delta\omega_D = 4kv_w \cdot \sqrt{2} = 2$ GHz wird das Doppler-freie Signal etwa 140 mal höher als der Doppler-verbreiterte Untergrund! In Abb. 2.29 ist dieser Untergrund stark überhöht dargestellt. Wir erhalten dann für die maximale Zweiphotonen-Absorption

$$\alpha(1/2\omega_{if}) \propto I^2 \frac{\Delta N^0 kv_w}{\sqrt{\pi}\gamma_{if}} \left| \sum_m \frac{(\mathbf{R}_{im} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{R}_{mf} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{\omega - \omega_{im}} \right|^2. \quad (2.74)$$

Bei molekularen Übergängen setzen sich die Matricelemente R_{im}, R_{mf} aus drei Faktoren zusammen, die den elektronischen Anteil, den Franck-Condon-Faktor und

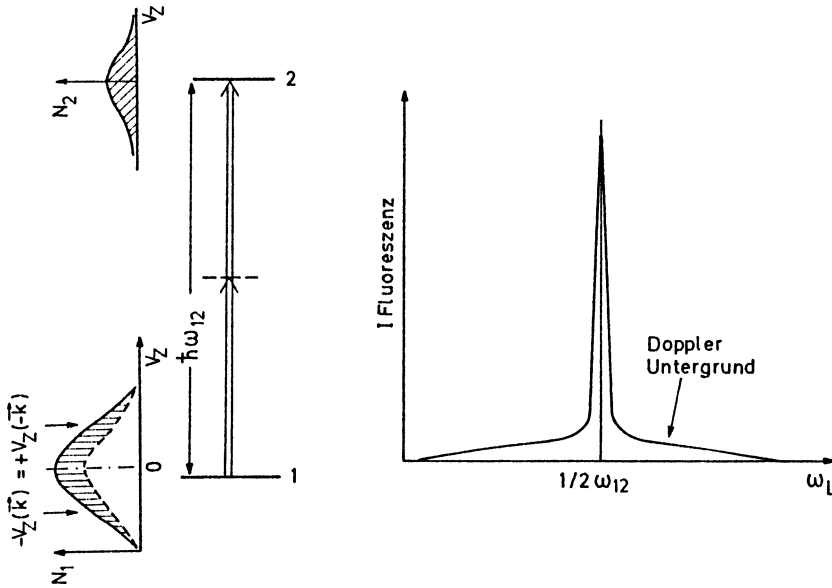


Abb. 2.29. Linienprofil eines Doppler-freien Zweiphotonen-Signals mit (übertrieben dargestellt) Doppler-Untergrund

den Hönl-London-Faktor für die Rotations-Linienstärke angeben (Abschn. 1.6). Die Berechnung dieser Linienstärken für Zwei- und Drei-Photonen-Übergänge in zweiatomigen Molekülen findet man in [2.32–2.34],

Man beachte: Obwohl das Matrixelement (2.45) wesentlich kleiner ist als das für Einphotonenübergänge, kann die Höhe des Doppler-freien Zweiphotonen-Signals diejenige vergleichbarer Doppler-freier Einphoton-Sättigungs-Signale übertreffen, weil alle Moleküle im Zustand $|i\rangle$ unabhängig von ihrer Geschwindigkeit zum Zweiphotonen-Signal beitragen, während beim Sättigungs-Signal nur die Geschwindigkeitsklasse $v_z = 0 \pm \gamma/k$ beiträgt, die z. B. bei $\gamma = \Delta\omega_D/100$ nur 1 % aller Moleküle ausmacht.

Die ersten Doppler-freien Zweiphotonen-Übergänge wurden an Alkali-Atomen gemessen, bei denen die Rydberg-Zustände nS oder nD vom $^2S_{1/2}$ -Zustand aus angeregt wurden [2.35–2.37]. Die hohe spektrale Auflösung kann genutzt werden, um die mit größerer Hauptquantenzahl abnehmende Feinstruktur-Aufspaltung zu bestimmen. Auch Hyperfein-Aufspaltung und Isotopie-Verschiebung lassen sich mit großer Genauigkeit messen.

Als Anwendungsbeispiel ist in Abb. 2.30 das Doppler-freie Zweiphotonen-Spektrum des Überganges $6p^2(^3P_0) \rightarrow 7p(^3P_0)$ der verschiedenen Blei-Isotope Pb 206–208 gezeigt [2.38], das mit einem CW Farbstofflaser mit einer Ausgangsleistung von 200 mW bei $\lambda = 450$ nm aufgenommen wurde.

Die hohe spektrale Auflösung der Doppler-freien Zweiphotonen-Spektroskopie ist für die Untersuchung der Struktur von Molekülen in angeregten Zuständen von besonderer Bedeutung. Dies wurde durch Messung der Zweiphotonen-Spektren von Benzol C_6H_6 mit einem Einmoden-Farbstofflaser sehr eindrucksvoll demonstriert

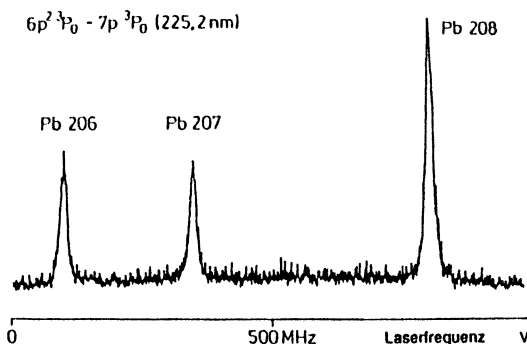


Abb. 2.30. Isotopieverschiebung der stabilen Blei-Isotope, gemessen mithilfe der Doppler-freien Zweiphotonen Absorption bei $\lambda = 450,4\mu\text{m}$ und Fluoreszenznachweis [2.38]

[2.39, 2.40]. Diese Messungen bewiesen, dass selbst bei einem großen Molekül einzelne Rotationslinien in elektronischen Übergängen aufgelöst werden konnten. Bereiche, die früher als ein Absorptionskontinuum angesehen worden waren, erwiesen sich als völlig auflösbare, diskrete Übergänge zu angeregten Niveaus, deren Lebensdauern aus der gemessenen Linienbreite bestimmt werden konnten. Vor allem konnte die Abnahme der Lebensdauer mit steigender Energie bestimmt werden, die durch den zunehmenden Einfluss strahlungsloser Übergänge bewirkt wird [2.41].

Da die Signalgröße der Zweiphotonen-Signale proportional zum Quadrat der Laserintensität ist – siehe (2.74) – wurde die Absorptions-Zelle zur Intensitätsüberlagerung in die Strahltaile eines externen Resonators gestellt, dessen Spiegelabstand durch eine elektronische Regelung beim Durchstimmen der Laserwellenlänge immer in Resonanz bleibt.

Die Doppler-freie Zweiphotonen-Spektroskopie hat sich als sehr nützlich erwiesen für die spektrale Auflösung komplexer Spektren mehratomiger Moleküle. Dies wurde von Riedle et al. [2.42] demonstriert am Beispiel des Benzol Moleküls C_6H_6 (Abb. 2.31), wo einzelne Rotationslinien im elektronischen Spektrum völlig aufgelöst werden konnten. Aus den gemessenen Linienbreiten konnten die Lebensdauern der oberen Niveaus bestimmt werden sowie die Energie, bei der Prädissoziation einsetzt [2.43].

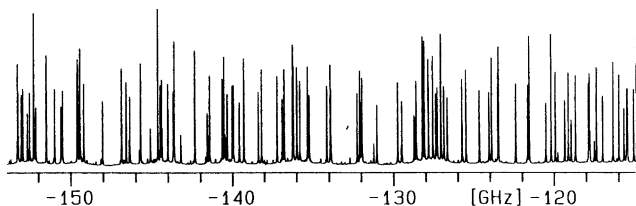


Abb. 2.31. Ausschnitt aus dem Doppler-freien Zweiphotonen-Anregungsspektrum der 14_0^1Q_Q -Bande des C_6H_6 -Moleküls [2.39]

2.5.3 Abhängigkeit des Zweiphotonen-Signals von der Fokussierung

Da die Höhe des Zweiphotonen-Signals bei Verwendung nur eines Lasers vom Quadrat der Intensität und von der Zahl der Moleküle im durchstrahlten Volumen abhängt, gewinnt man durch Fokussieren in die Absorptionszelle im Allgemeinen an S/R-Verhältnis. Bei Verwendung schmalbandiger, gepulster Laser mit hohen Spitzenleistungen darf man allerdings den Fokus-Durchmesser nicht zu klein machen, da man den Zweiphotonen-Übergang oft sättigen kann und dann wegen der mit sinkendem Fokusdurchmesser abnehmenden Zahl absorbierender Moleküle wieder an Signal verliert. Wir wollen im Folgenden eine Abschätzung der Signal-Abhängigkeit vom Fokus-Durchmesser für einen Laser im Grundmode TEM₀₀ geben:

Wir nehmen an, dass die Laserstrahlen in $\pm z$ -Richtung laufen und dass die Fluoreszenz vom oberen Zustand $|f\rangle$, die als Monitor für die Zweiphotonen-Absorption dient, aus einem durchstrahlten Volumen mit der Länge Δz gesammelt werden kann (Abb. 2.32). Das Zweiphotonen-Signal wird dann

$$S_{if} \approx \int_{z=-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \left(\int_{r=0}^{w(z)} W_{if} N_i 2\pi r dr \right) dz \\ \propto \left| \sum_m \frac{(\mathbf{R}_{im} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{R}_{mf} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{\omega - \omega_{im}} \right|^2 N_i \int_z \int_r r I^2(r, z) dr dz, \quad (2.75)$$

wobei N_i die Dichte der absorbierenden Moleküle,

$$I(r, z) = \frac{2(P)_0}{\pi w^2} e^{-2r^2/w^2} \quad (2.76)$$

die Intensitätsverteilung des Gauß'schen Laserstrahls und

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + (\lambda z / \pi w_0^2)^2} \quad (2.77)$$

sein Radius in der Nähe des Fokus ist. Setzt man dies in (2.75) ein und integriert über r , so ergibt sich, dass das Integral maximal wird, wenn

$$\int_{\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \frac{dz}{1 + (\lambda z / \pi w_0^2)^2} = \int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \frac{dz}{1 + (z/\delta z)^2} = 2\delta z \arctan \frac{\Delta z}{2\delta z} \quad (2.78)$$

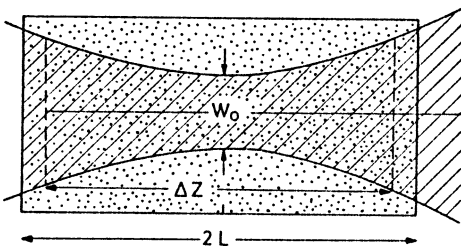


Abb. 2.32. Zur optimalen Fokussierung bei der Zweiphotonen-Spektroskopie

ein Maximum hat, wobei

$$\delta z = \pi w_0^2 / \lambda \quad (2.79)$$

die **Rayleigh-Länge** ist, bei der der Strahlquerschnitt doppelt so groß wie im Fokus geworden ist.

Differenziert man (2.78) nach δ und setzt die Ableitung gleich Null, so sieht man, dass man durch schärfere Fokussierung nicht mehr an Signal gewinnt, wenn die Rayleigh-Länge δz kürzer als das beobachtbare Intervall Δz wird.

2.5.4 Mehrphotonen-Spektroskopie

Bei genügend großen Intensitäten kann ein Molekül gleichzeitig mehrere Photonen absorbieren. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ durch Absorption von n Photonen $\hbar\omega_k$ mit $E_f - E_i = \hbar\Sigma\omega_k$ wird durch einen, gegenüber (2.68) entsprechend verallgemeinerten Ausdruck gegeben [2.25, 2.44–2.46], wobei in den Zählern des zweiten Faktors Produkte von n Einphotonen-Matrixelementen stehen und der erste Faktor bei Verwendung von n verschiedenen Lasern das Produkt $\prod_k I_k$ der Intensitäten der einzelnen Strahlen enthält, sodass bei n -Photonen-Übergängen, die durch einen Laser induziert werden, dort I^n steht.

Bei der Doppler-freien Mehrphotonen-Spektroskopie muss außer dem Energiesatz $E_f - E_i = \hbar\Sigma\omega_k$ auch die Impulsbedingung

$$\Sigma \mathbf{p}_k = \hbar \Sigma \mathbf{k}_k = 0 \quad (2.80)$$

erfüllt sein. Man kann dies auch als Impulserhaltung für das absorbierende Molekül interpretieren: Jedes der n absorbierten Photonen überträgt durch Rückstoß den Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \hbar(\omega/c)\hat{\mathbf{k}}_0$ ($\hat{\mathbf{k}}_0$ = Einheitsvektor) auf das Molekül. Wenn sich dessen Impuls nicht ändert, bleibt seine Geschwindigkeit und damit seine kinetische Energie während der Absorption erhalten, d. h. die absorbierte Energie geht vollständig in Anregungsenergie über – unabhängig von der Geschwindigkeit des Moleküls – sodass der n -Photonen-Übergang Doppler-frei ist.

Eine mögliche Anordnung für die Doppler-freie Dreiphotonen-Spektroskopie ist in Abb. 2.33 gezeigt. Die drei Laserstrahlen, die durch Strahlteilung von einem Farbstofflaser erzeugt werden, kreuzen sich in der absorbierenden Probe unter 120° .

Die Dreiphotonen-Spektroskopie kann entweder zur Anregung hoch liegender Zustände mit sichtbaren Lasern verwendet werden (Abb. 2.34a), oder sie kann auch in Form eines Raman-Prozesses als weitere Doppler-freie Technik im Sichtbaren eingesetzt werden (Abb. 2.34b). Der letztere Fall wurde am Beispiel des Na-Überganges $3S \rightarrow 3P$ demonstriert. In beiden Fällen läuft die Dreiphotonen-Anregung im Allgemeinen über zwei virtuelle Niveaus ab, von denen eins oder beide im Resonanzfall auch reale Niveaus sein können (Zwei- bzw. Drei-Stufenanregung).

Man beachte, dass hier der Vektor \mathbf{k}_2 zu einer stimulierten *Emission* gehört und deshalb die entgegengesetzte Richtung hat wie bei der Absorption.

Ein Anwendungsbeispiel für die Doppler-limitierte kollineare Dreiphotonen-Spektroskopie ist die Anregung hoch liegender Zustände von Xenon und von CO,

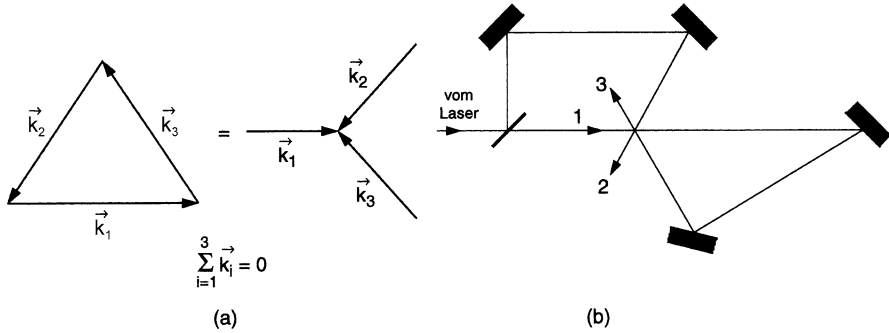


Abb. 2.33a,b. Mögliche Anordnungen für die Doppler-freie Dreiphotonenspektroskopie: (a) Photonenimpuls-Diagramm, (b) Experimentelle Realisierung

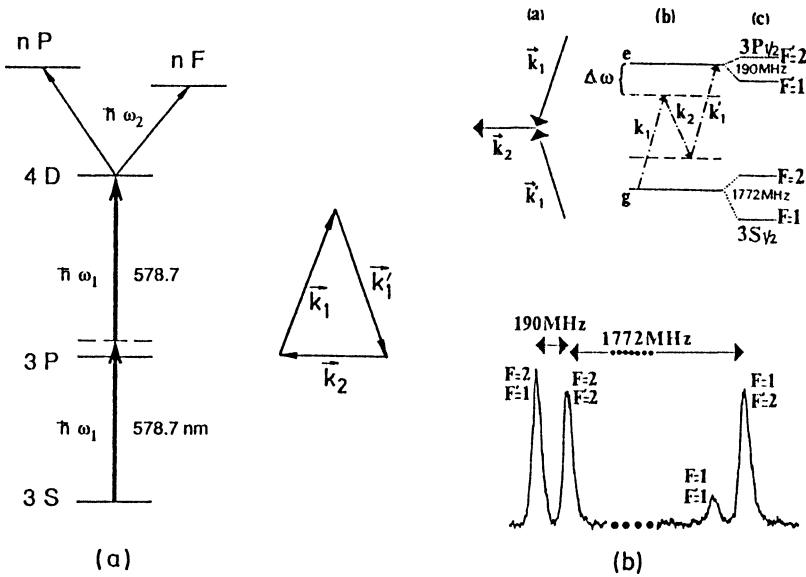


Abb. 2.34a,b. Dreiphotonen-Spektroskopie, (a) Stufenweise Anregung von Rydberg-Zuständen, (b) Raman-Prozess am Beispiel der $3S \rightarrow 3P$ -Anregung im Na-Atom. Man beachte, dass hier $\vec{k}_2 = (\vec{k}_1 + \vec{k}'_1)/2$ gilt [2.46]

die mit einem schmalbandigen, gepulsten Farbstofflaser bei $\lambda = 440\text{ nm}$ durchgeführt wurde [2.47]. Für Einphotonen-Übergänge wären dafür Lichtquellen in VUV bei $\lambda = 146,7\text{ nm}$ nötig. Bei einer Spitzenleistung von 62 kW und einem Gasdruck von unter 1 mb konnte ein ausgezeichnetes Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden.

2.6 Anwendungsbeispiele und spezielle Techniken der nichtlinearen Spektroskopie

Ein für die Grundlagenforschung besonders wichtiges Beispiel ist die Doppler-freie Zweiphotonen-Spektroskopie des $1S \rightarrow 2S$ Überganges im Wasserstoffatom, die von mehreren Gruppen mit hoher Präzision durchgeführt wurde [2.48–2.50]. Weil das obere Niveau $2S$ metastabil ist, hat es eine lange natürliche Lebensdauer $\tau = 0,14\text{ s}$, so dass die natürliche Linienbreite des Zwei-Photonen-Überganges mit $\Delta\nu = 1/(2\pi\tau) = 1,1\text{ Hz}$ extrem schmal ist.

Die Doppler-freien Techniken, die zur Präzisionsmessung des H-Atoms verwendet wurden, sind ein interessantes Beispiel für die in diesem Kapitel beschriebenen nichtlinearen Spektroskopie-Techniken. Sie ermöglichen die Auflösung und Präzisionsmessung der Feinstruktur, der Hyperfein-Struktur, der Lamb-Verschiebung und der Isotopie-Verschiebung zwischen ^1H und ^2D -Atomen. Vergleicht man die

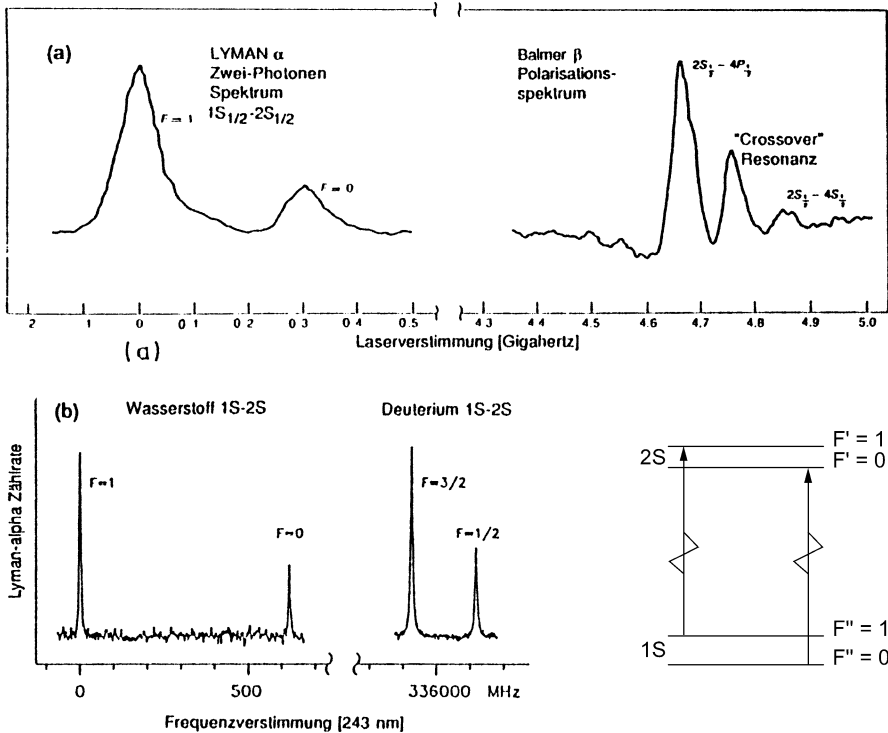


Abb. 2.35a,b. Erste spektroskopische Bestimmung der $1S$ -Lamb-Verschiebung des H-Atoms aus den Doppler-freien Zweiphotonen-Signalen (mit HFS) $1S \rightarrow 2S$ (links oben) und dem Sättigungsspektrum des Balmer-Übergangs $2S_{1/2} \rightarrow 4P_{1/2}$, (rechts oben) sowie eine spätere Messung der Isotopie-Verschiebung des $1S \rightarrow 2S$ Übergangs (unten) [2.48]. Die Messungen in (a) wurden mit einem gepulst nachverstärkten Laser, die in (b) mit einem stabilisierten CW Laser durchgeführt. Man beachte den Fortschritt in der Auflösung

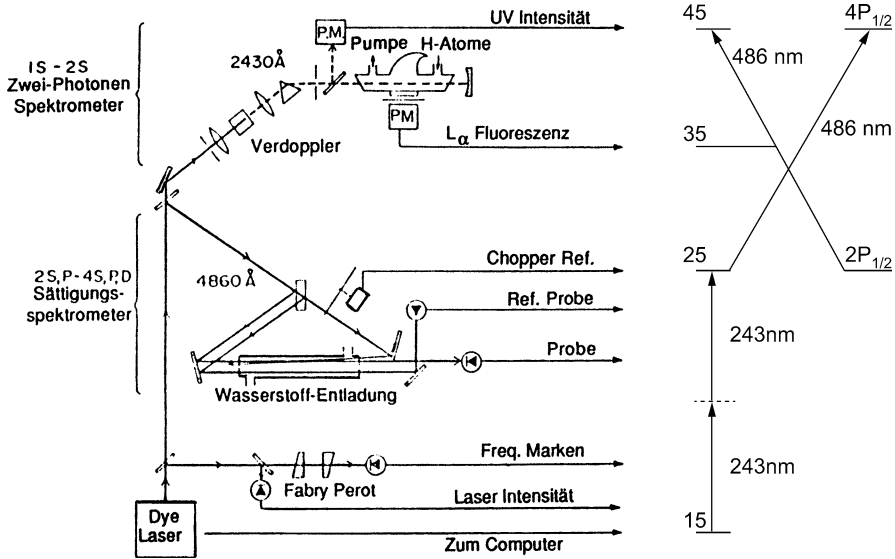


Abb. 2.36. Experimentelle Anordnung und Termschema zur Messung der Lamb-Verschiebung im 1S-Zustand des H-Atoms [2.50]

Frequenz $\nu(1S \rightarrow 2S)$ mit der vierfachen Frequenz $4\nu(2S \rightarrow 3P)$, die im reinen Coulomb-Potenzial gleich sein müssten, so kann aus der beobachteten Differenz $\Delta\nu$ die Lamb-Shift im 1S Zustand bestimmt werden [2.51]. Vergleicht man die Frequenzen der $1S \rightarrow 2S$ Übergänge im H-Atom ^1H und seinem Isotop ^2D (Abb. 2.40), so lässt sich aus der Differenz das Volumen des Atomkerns und die örtliche Verteilung von Proton und Neutron im ^2D -Kern ermitteln [2.57].

Eine frühe experimentelle Anordnung ist in Abb. 2.36 gezeigt, wo die Wasserstoff-Atome in einer Gasentladungszelle erzeugt werden. In Abb. 2.37 ist eine modernere Version illustriert, wo die H-Atome in einer Mikrowellenentladung erzeugt, durch Stöße mit einer kalten Wand gekühlt und in einem kalten Atomstrahl detektiert werden [2.52].

Der atomare Wasserstoff wird in einer Gasentladung erzeugt, in der neben dem 1S-Grundzustand auch metastabile H-Atome im 2S-Zustand existieren. Die Ausgangsstrahlung eines gepulsten Farbstofflasers mit der Wellenlänge $\lambda = 486 \text{ nm}$ wird in einem nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt. Während die Grundwelle bei 486 nm zur Doppler-freien Sättigungsspektroskopie des Balmer-Überganges $2S_{1/2} \rightarrow 4P_{1/2}$ verwendet wird, erzeugt die Oberwelle bei $\lambda = 243 \text{ nm}$ Doppler-freie Zwei-photonen-Übergänge $1S_{1/2} \rightarrow 2S_{1/2}$. Aus dem Frequenzunterschied $\Delta\nu$ der beiden Signale kann die Lamb-Verschiebung des $1S_{1/2}$ -Grundzustandes bestimmt werden (Abb. 2.36). Ein Vergleich der Zweiphotonen-Übergänge in den Isotopen von H und D ergibt eine sehr genaue Messung der Isotopie-Verschiebung.

Durch das elektrische Feld innerhalb der Gasentladung werden die atomaren Niveaus in ihre Stark-Komponenten aufgespalten, die auch mithilfe der Sättigungsspek-

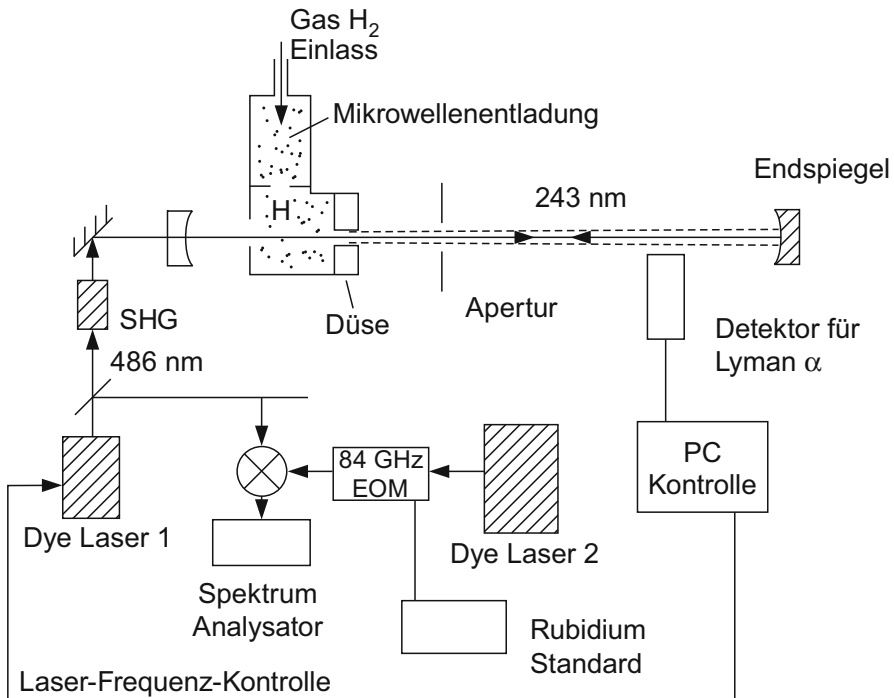


Abb. 2.37. Experimenteller Aufbau zur genauen Frequenzmessung des $H(1S \rightarrow 2S)$ -Überganges [2.59]

troskopie nur teilweise aufgelöst werden konnten, weil die elektrischen Felder räumlich variieren. Außerdem bewirken die Felder eine Verschiebung der Niveaus. Deshalb wurden in mehreren Labors Anstrengungen unternommen, diese Experimente in kollimierten Molekularstrahlen durchzuführen, wodurch zwar ein Teil dieser Schwierigkeiten vermieden wird, aber durch die kleinen Dichten und die kurzen Absorptionswege die Signale entsprechend kleiner werden (Abschn. 4.1). Die H -Atome werden dabei durch Dissoziation der H_2 -Moleküle in einer Mikrowellen-Entladung erzeugt und durch eine gekühlte Düse ins Vakuum expandiert. Bei genügend tiefen Temperaturen wird ihre Geschwindigkeit verringert und dadurch ihre Wechselwirkungszeit mit dem Laserstrahl vergrößert. Bei der hier erreichten hohen Präzision muss trotz der kleinen Geschwindigkeit der Dopplereffekt zweiter Ordnung berücksichtigt werden. Da die langsamen Moleküle länger mit dem Laser wechselwirken, tragen sie mehr zum Signal bei. Das gemessene Linienprofil wird deshalb asymmetrisch (Abb. 2.39) und hängt ab von der Flugzeit der H -Atome. Bei langen Flugzeiten misst man die langsamen H -Atome, für die die Linienbreite schmäler und symmetrischer wird. Die Bestimmung der exakten Linienmitte erfordert eine sorgfältige Analyse. Man erreicht heute eine so hohe Genauigkeit der Linienmittenbestimmung, dass bei Abschätzung aller statistischen und systematischen Fehler die Fehlergrenzen unter $1 \cdot 10^{-14}$ liegen [2.54]. Inzwischen wurden Linienbreiten von unter 1 kHz

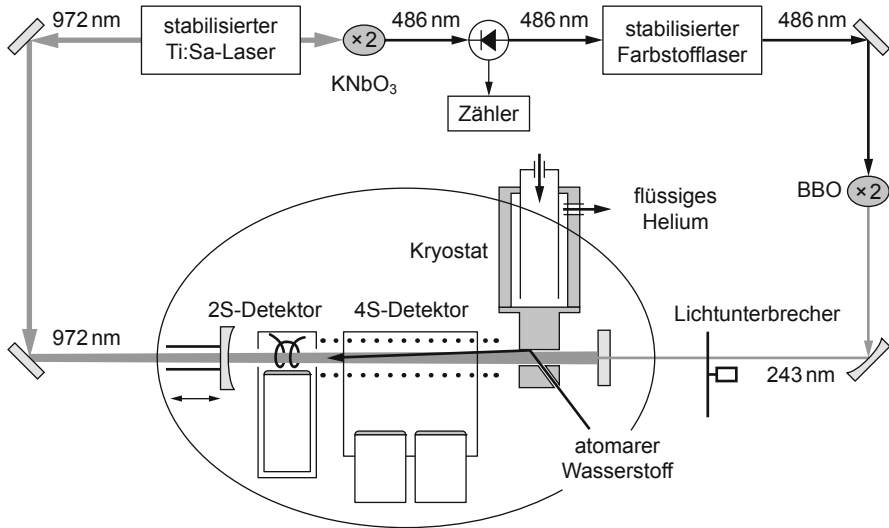


Abb. 2.38. Experimenteller Aufbau zur Doppler-freien Anregung der beiden Zweiphotonen-Übergänge 1S-2S und 2S-4S an demselben kalten Atomstrahl [2.59]

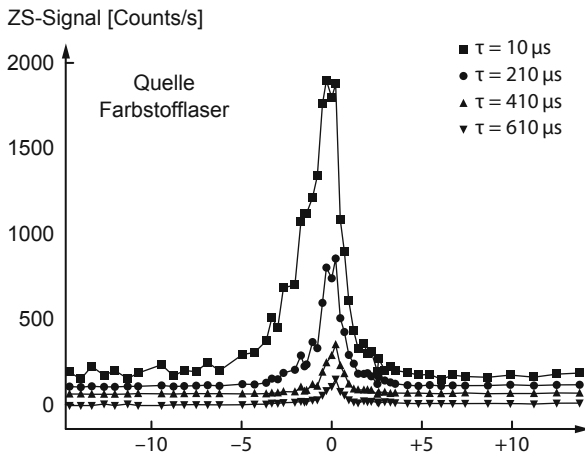


Abb. 2.39. 1S-2S Linienprofile, detektiert für verschiedene Flugzeiten τ der H-Atome im Strahl [2.53]

erreicht. Diese Präzisionsmessungen am H-Atom ($\Delta\nu/\nu < 1 \cdot 10^{-14}$!) haben zu einer sehr genauen Bestimmung der Rydberg-Konstanten mit einer Unsicherheit von $5 \cdot 10^{-12}$ geführt [2.55–2.57] und bieten die Möglichkeit, die Genauigkeitsgrenzen der Quantenelektrodynamik zu testen [2.58]. Messungen des 1S – 2S Übergangs beim ^1H -Atom (Abb. 2.37) und einem Isotop ^2H (Deuterium) erlauben die genaue Bestimmung der Isotopie-Verschiebung (Abb. 2.35), welche Informationen über den Strukturradius des ^2H -Kerns (Proton + Neutron) gibt [2.60]. Solche Präzisionsmessungen können obere Grenzen angeben über mögliche zeitliche Veränderungen der

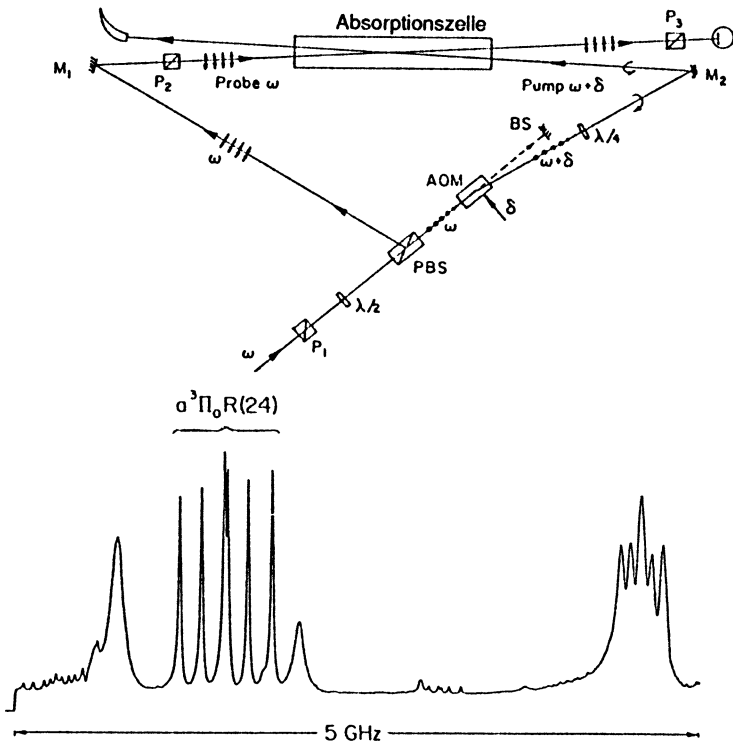


Abb. 2.40. Experimenteller Aufbau der Heterodyn-Polarisations-Spektroskopie und Ausschnitt aus dem Na₂-Spektrum des $A^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g$ -Überganges, bei dem die oberen Rotations-Schwingungs-Niveaus durch den $^3\Pi_u$ -Zustand gestört sind und deshalb Hyperfeinstruktur zeigen [2.63]

Werte physikalischer Konstanten, wie z. B. der Feinstrukturkonstante oder des Massenverhältnisses von Elektron zu Proton. Wenn man Veränderungen bei Messungen über ein Jahr finden würde, könnte dies existierende kosmologische Modelle testen, weil dann über kosmische Zeiträume hinweg solche Veränderungen durchaus gravierend sein könnten.

Eine Kombination der Doppler-freien Zweiphotonen- und der Polarisations-Spektroskopie wurde von Grützmacher u. a. [2.61] verwendet, um das Linienprofil der Lyman- α Linie in einem Wasserstoff-Plasma bei niedrigen Drucken zu messen. Dies erlaubt die genaue Bestimmung von Stark-Verbreiterungen und Verschiebungen unterhalb der Doppler-Breite und kann daher als berührungsfreie Sonde für die Plasma-Diagnostik benutzt werden.

Man kann den Rausch-Untergrund in all den Fällen, bei denen das Rauschspektrum mit steigender Frequenz abfällt, dadurch verringern, dass man den Signal-Nachweis (z. B. hinter einem Lock-in) zu möglichst hohen Frequenzen verschiebt. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn der Hauptanteil zum Rauschen von Intensitätsfluktuationen des Lasers verursacht wird, die bei höheren Frequenzen sehr rasch abnehmen. Dies wird in der **Heterodyne-Polarisations-Spektroskopie** ausgenutzt

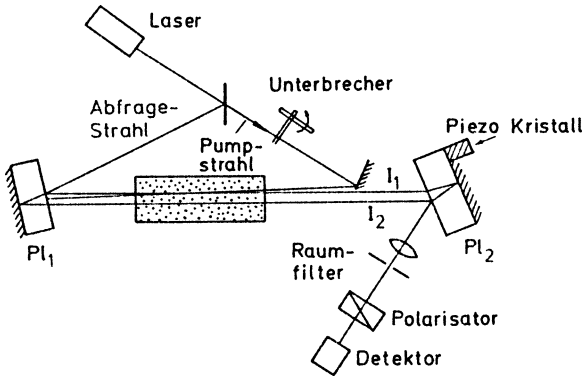


Abb. 2.41. Sättigungs-Interferenz-Spektroskopie

[2.62, 2.63], bei der die Pumpwelle durch einen akusto-optischen Modulator läuft und nur das um die Frequenz f versetzte Seitenband als Pumpstrahl durch die Absorptionszelle geschickt wird. Die vom Analysator P_3 in Abb. 2.40 transmittierte Intensität wird dann wieder durch (2.58) angegeben, aber die Größe $x = (\omega - \omega_0 - 2\pi f)/(2\gamma)$ enthält jetzt die Frequenzverschiebung f des Pumpstrahls. Das im Abschn. 2.4.3 erwähnte Interferenzrauschen wird dadurch in einen Frequenzbereich verschoben, der vom Lock-in nicht durchgelassen wird. Die Empfindlichkeit wird durch das in Abb. 2.40 gezeigte Spektrum von schwachen, verbotenen Übergängen ${}^3\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ des Na_2 -Moleküls in den ${}^3\Pi$ -Zustand demonstriert, die durch Spin-Bahn-Kopplung zwischen den Zuständen $A^1\Sigma_u \rightleftharpoons {}^3\Pi_u$ erlaubt und damit „sichtbar“ werden.

Eine weitere nichtlineare Technik zur Erzielung höherer Empfindlichkeiten ist die **Sättigungs-Interferenz-Spektroskopie** [2.64, 2.65], wo die Interferenz zwischen zwei Probenstrahlen ausgenutzt wird (Abb. 2.41), von denen einer durch den vom Pumpstrahl gesättigten Teil der Absorptionszelle läuft, der andere durch einen ungesättigten Bereich.

Hinter der Absorptionszelle werden beide Probenstrahlen durch Reflexion der Vorder- bzw. Rückseite eines mit einem Piezjustierbaren Spiegels wieder überlagert. Macht man die Intensitäten der beiden Probenstrahlen ohne Pumpstrahl gleich ($I_1 = I_2$) und stellt über das Piezosystem eine Phasenverschiebung von π ein, so löschen sich die beiden Strahlen aus; d. h. ohne Pumpstrahl erhält man kein Signal.

Durch die Sättigung wird der 1. Abfragestrahl etwas weniger absorbiert, d. h. es gilt:

$$I_1 = I_2(1 + \delta) \quad \text{mit} \quad \delta \ll 1, \quad (2.81)$$

und er erfährt eine kleine zusätzliche Phasenverschiebung ϕ . Für die Überlagerung erhalten wir dann unter Berücksichtigung der eingestellten relativen Phase π die Gesamtintensität

$$I = c\epsilon_0 (E_1 - E_2)^2 = c\epsilon_0 E_2^2 \left[1 - (1 + 1/2\delta) e^{i\phi} \right]^2 \simeq (1/4\delta^2 + \phi^2) I_2. \quad (2.82)$$

Sowohl die Amplituden als auch Phasendifferenz zwischen beiden Abfragestrahlen werden, genau wie bei der Polarisations-Spektroskopie, verursacht durch die mono-

chromatische Pumpwelle, die in entgegengesetzter Richtung durch die Zelle läuft. Wir erhalten daher auch hier ein Lorentz-Profil für die Änderung der Absorption und ein Dispersions-Profil für die Änderung der Phase:

$$\delta(\omega) = \frac{\delta_0}{1+x^2}; \quad \phi(\omega) = \delta_0 \frac{x/2}{1+x^2} \quad (2.83)$$

mit $x = (\omega - \omega_0)/\gamma$ und $\delta_0 = \delta(\omega_0)$.

Die Phasenverschiebung kann mithilfe eines Regelkreises immer auf $\phi = 0$ stabilisiert werden. Dazu gibt man auf das Piezo-Stellelement eine Wechselspannung der Frequenz f_1 , die über die entsprechende Verschiebung des Spiegels zu einer Phasenmodulation

$$\phi(\omega) = \phi_0(\omega) + a \sin(2\pi f_1 t)$$

führt. Das Detektor-Signal wird über einen phasenempfindlichen Verstärker einem Regelkreis zugeführt, der eine entsprechende Gleichspannung auf das Piezosystem gibt und damit je nach eingestelltem Vorzeichen die Gesamtphase immer auf 0 oder π hält. Setzt man (2.83) in (2.82) ein, so erhält man für die Gesamtintensität der Probenwellen im Minimum der Interferenz bei $\phi = 0$

$$I = \frac{1}{4} \frac{\delta_0^2}{(1+x^2)^2} I_2. \quad (2.84)$$

Die Halbwertsbreite dieses Lorentz-Profiles ist reduziert von γ auf $\gamma(2^{1/2} - 1)^{1/2} \simeq 0,64\gamma$.

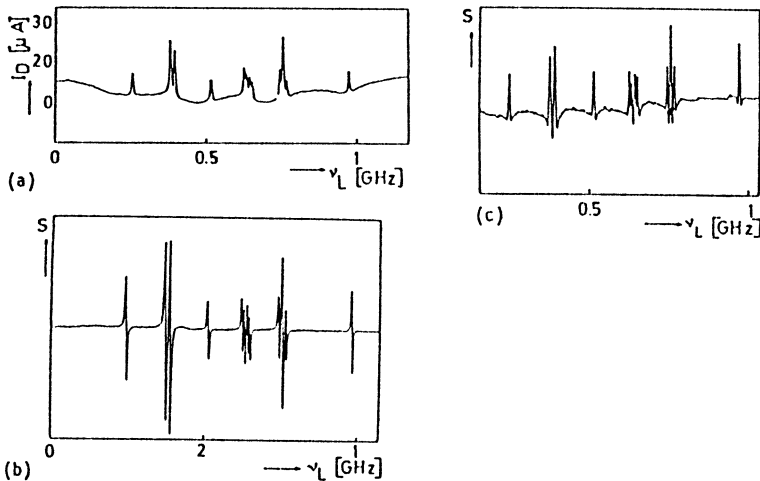


Abb. 2.42a–c. Sättigungs-Interferenz-Spektren des Jod-Moleküls I_2 bei $\lambda = 600$ nm. (a) gesättigte Absorption, (b) 1. Ableitung von (a). (c) 1. Ableitung des gesättigten Dispersions-Signals [2.65]

Die Empfindlichkeit der Sättigungs-Interferenz-Methode ist vergleichbar mit der der Polarisations-Spektroskopie, sie ist aber nicht wie diese auf Übergänge zwischen Niveaus mit $J \geq 1$ beschränkt, sondern ist auch – genau wie die Sättigungs-Spektroskopie – auf Niveaus mit $J = 0$ anwendbar. Die ganze Anordnung ist im Wesentlichen ein Jamin-Interferometer; und ein experimenteller Nachteil ist die kritische Justierung aller Komponenten.

Laserspektroskopie 2

Experimentelle Techniken

Demtröder, W.

2013, XIV, 575 S. 469 Abb.,

ISBN: 978-3-642-21447-9