Nachweis von atomarem Wasserstoff mittels doppeltresonanter Vierwellenmischung

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Universität-Gesamthochschule-Essen

von
Michael Thomson
geb. in Hannover

Essen
1999

1.Gutachter: Prof. Dr. H. F. Döbele

2.Gutachter: Prof. Dr. M. Aeschlimann

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1999

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Atomarer Wasserstoff ist Bestandteil vieler Gasentladungen, sowohl in der Hoch- als auch der Niedertemperaturplasmaphysik. Als eine zentrale Komponente von Fusionsplasmen sind der atomare Wasserstoff und seine ihm spektroskopisch sehr ähnlichen Isotope als Partner in der Fusionsreaktion $\mathrm{D} + \mathrm{T} \rightarrow {}^4\mathrm{He} + \mathrm{n}$ von großer Bedeutung. Desweiteren wächst in jüngerer Zeit das Interesse an industriell genutzten Verfahren wie z.B. der Diamantabscheidung (z.B. CH_4) oder der Halbleiterfertigung (z.B. SiH_4), die im Bereich der Niedertemperaturplasmaphysik anzusiedeln sind. Auch in diesen Entladungen ist der atomare Wasserstoff häufig Bestandteil. Eine Charakterisierung der Eigenschaften solcher Plasmen ohne Kenntnis über die Dichte des atomaren Wasserstoffs wird also immer unvollständig sein. Durch das vergleichsweise gut verstandene Verhalten bzgl. der Wechselwirkung mit elektrischen und magnetischen Feldern, anderen Atomen und Molekülen, Ionen, Neutralteilchen und Elektronen ist über entsprechende Messungen am atomaren Wasserstoff aber auch eine umfangreiche Plasmadiagnostik möglich: Zum Beispiel wurden in der Astrophysik die Balmerlinien des atomaren Wasserstoffs schon vor 60 Jahren genutzt, um mit ihrer Hilfe Temperaturen und Elektronendichten in Sternatmosphären und interstellaren Nebeln zu bestimmen [1].

Auch in der modernen Plasmadiagnostik findet sich die optische Emissionsspektroskopie, die in ihrer experimentellen Realisierung relativ einfach ist, theoretisch aber sehr komplexe Modelle für ihre korrekte Interpretation benötig, gleichberechtigt neben neuen laserunterstützten Diagnostiken, wie z.B.

der zweiphotonenangeregten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (*two-photon absorption laser induced fluorescence*, TALIF). Die Methoden stehen in der Regel nicht in Konkurrenz zueinander, sondern ergänzen sich. Die Auswahl des 'richtigen' Verfahrens wird dabei zum einen durch das zu untersuchende Plasma, d.h die herrschenden Plasmaparameter und die daraus resultierenden experimentellen Randbedingungen, zum anderen aber auch durch profane Sachverhalte wie dem Vorhandensein des benötigten experimentellen Apparates (wie z.B. Laser, Spektrographen etc.) und den damit vorhandenen Erfahrungen bestimmt.

Trotz der Existenz bewährter Diagnostiken besteht immer noch Bedarf an neuen, unabhängigen Nachweismethoden oder der Ausweitung bekannter Verfahren auf neue Anwendungen, wie eine Reihe aktueller Arbeiten zeigt: Die Anwendung der TALIF-Spektroskopie am Tokamak [2, 3, 4], die Fluoreszenz-Dip-Spektroskopie zur Analyse elektrischer Felder in einer Radiofrequenz-Entladung durch die Messung der Stark-Aufspaltung hochangeregter Rydberg-Zustände des atomaren Wasserstoffs [5, 6] oder neuartige Vierwellenmischverfahren zur Detektion atomarer Dichten [7, 8].

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die erste experimentelle Realisierung der doppeltresonanten Vierwellenmischung (*double-resonant four-wave mixing*, DRFWM), ein nichtlineares laserspektroskopisches Verfahren zur Detektion von atomarem Wasserstoff, wie es von *Czarnetzki et al.* 1995 vorgeschlagen wurde [9]. Bei diesem Verfahren wird durch UV-Laserstrahlung, resonant zum Zweiphotonenübergang des atomaren Wasserstoffs von $n = 1 \rightarrow n = 3$, und der Strahlung eines Lasers im sichtbaren Spektralbereich, resonant zum H_α-Übergang, eine Polarisation im Atom induziert, die zu der Erzeugung einer vierten Welle im VUV nahe der L_α-Resonanz entsprechend der Differenz der eingestrahlten Photonen führt (Abb.1.1). Das Signal wird in Form eines kohärenten Strahls mit derselben Ausbreitungscharakteristik wie die eingestrahlten Laserstrahlen emittiert. Theoretisch ist es auf diese Weise möglich, *alle* Signalphotonen auf einen Detektor abzubilden, im Gegensatz z.B. zur TALIF, bei der die Fluoreszenz isotrop erfolgt und die Anzahl der detektierbaren Photonen vom zugänglichen Raumwinkel der Abbildungsoptik abhängt. Diese Abstrahlungscharakteristik ermöglicht daher einen Einsatz auch bei nur eingeschränktem räumlichen Zugang oder großen Dimensionen des Entladungsgefäßes. Aus dem kleinen, für die Detektion benötigen Raumwinkel folgt gleichzeitig eine effektive Unterdrückung der Plasmahintergrundstrahlung und damit ein günstiges Signal/Rauschverhältnis.

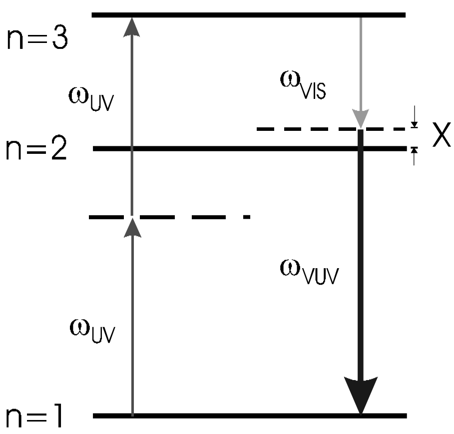

Abbildung 1.1: Vereinfachtes Energieniveauschema des atomaren Wasserstoffs für die doppeltresonante Vierwellenmischung. Eingezeichnet sind sowohl die zwei Wellen im UV-Spektralbereich bei 205 nm, resonant zum Zweiphotonenabsorption $n = 1 \to n = 3$, als auch die Welle im sichtbaren Spektralbereich bei H_α. Die Größe x beschreibt die Verstimmung des sichtbaren Lasers von der H_α-Resonanz.

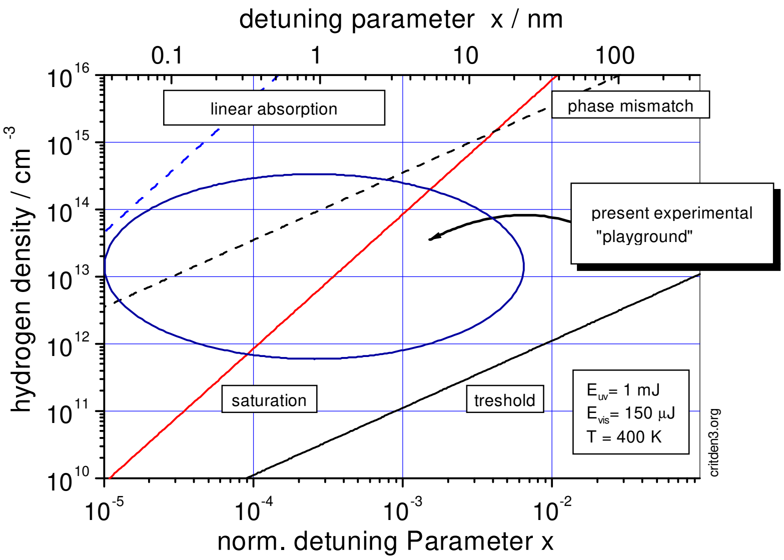

Abbildung 1.2: Kritische Dichten der DRFWM. Aufgetragen ist die atomare Dichte gegen die Verstimmung des sichtbaren Lasers von der H_α-Resonanz. Die untere Kurve zeigt eine geschätzte Detektionsschwelle, die Kurve darüber das Einsetzen von Sättigung. Lineare Absorption und Abschwächung durch Phasenfehlanpassung spielen keine Rolle. Die Ellipse skizziert den in dieser Arbeit experimentell zugänglichen atomaren Dichte- und Laserabstimmungsbereich. Die Berechnung erfolgte für die im Experiment vorliegenden Parameter.

Erste Abschätzungen für eine untere Detektionsschwelle ergaben in Abhängigkeit von der Verstimmung der sichtbaren Laserstrahlung von der H_α-Resonanz und für die Parameter der in dieser Arbeit eingesetzten Lasersysteme eine Nachweisgrenze von $N_H \leq 10^{10}$ cm^{-3} (Abb.1.2). Aufgrund dieser vielversprechenden Rechnung wurde im Herbst 1995 mit der experimentellen Realisierung begonnen. Der Großteil der Vorarbeiten bestand dabei in dem erforderlichen Umbau bzw. der Erweiterung eines alten, bereits vorhandenen Lasersystems [10] zur Erzeugung der benötigten abstimmbaren, energiereichen UV-Strahlung bei 205 nm. Zusätzlich wurde ein weiteres Lasersystems zur Erzeugung der kohärenten Strahlung im sichtbaren Spektralbereich bereitgestellt und eine Quelle zur Erzeugung des atomaren Wasserstoffs aufgebaut.

Nachdem mit TALIF-Messungen am atomaren Wasserstoff die Eignung des UV-Lasersystems bewiesen und der Aufbau der VUV-Detektion vollendet wurde, konnte der erste Nachweis von DRFWM-Signalen erfolgen. Dabei wurden zwar einige der grundlegenden theoretischen Annahmen bezüglich der Abstrahlcharakteristik und der Abstimmbarkeit bestätigt, es zeigten sich aber auch ein bis dahin unterschätzter Einfluß der nichtlinearen Absorption und einige Schwächen des bestehenden experimentellen Aufbaus, die ausgedehnte Parameterstudien unmöglich machten.

Als Konsequenz entstand ein kompletter Neuaufbau der VUV-Detektion, in dem die geforderte Qualität der spektralen Trennung zwischen UV-Laserstrahlung und VUV-Signal realisiert wurde. Desweiteren wurde die Strahleinkopplung modifiziert und eine Radiofrequenz-Entladung aufgebaut, um zum einen den Nachweis der DRFWM an einem Plasma zu führen, zum anderem aber auch zu kleineren atomaren Dichten zu gelangen. Der überwiegende Teil der in Kapitel 5.2 vorgestellten Ergebnisse wurde aus Experimenten an diesem zweiten Aufbau gewonnen.

Die theoretische Beschreibung der Entstehung und Ausbreitung einer durch Vierwellenmischung erzeugten Welle erfolgt durch einen aus den Maxwell-Gleichungen hergeleiteten Ausdruck in Kapitel 2.1. Anschließend wird eine Herleitung des Ausdruckes für die nichtlineare Suszeptibilität angegeben, die als Proportionalitätsfaktor sowohl die Amplitude als auch die Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie bestimmt.

Die dort vorgestellten Methoden werden anschließend in Abschnitt 2.2 zur Beschreibung des Prozesses der gleichzeitigen Absorption von zwei Photonen, d.h. des der TALIF-Spektroskopie zugrundeliegenden Prozesses, genutzt. Die eigentliche theoretische Behandlung der DRFWM, ausgehend von den Grundlagen aus Abschnitt 2 einschließlich der Sättigung durch nichtlineare Absorption, erfolgt in Abschnitt 3.1. Hier werden einige qualitative Abschätzungen gegeben.

Um zu den gewünschten quantitativen Abschätzungen und der Möglichkeit der Berechnung von Spektren zu gelangen, erfolgt in Abschnitt 3.2 eine Einbeziehung des Einflusses des Dopplereffektes und der endlichen Laserlinienbreiten auf die beteiligten Suszeptibilitäten und die erzeugte VUV-Intensität.

Die DRFWM wird wegen ihres nicht unerheblichen experimentellen Aufwandes und ihrer komplexen Abhängigkeiten, ähnlich wie die TALIF, auf absehbare Zeit keine jedem Plasmaphysiker zugängliche Technik sein, sondern sich auf wenige spezielle Anwendungen beschränken. Daher ist hier eine kritische Auseinandersetzung und ein Vergleich mit anderen diagnostischen Methoden notwendig, der sich im folgenden Abschnitt 1.2 befindet.

Besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit ist neben der DRFWM die TALIF-Spektroskopie am Wasserstoff. Dies ist zum einen begründet in den apparativ sehr ähnlichen Anforderungen, die einen direkten Vergleich der Verfahren erlauben, zum anderen damit, daß die Absolutkalibrierung der DRFWM-Signale durch TALIF-Messungen erfolgte (Abschnitt 5.1).

1.2 Einige spektroskopische Methoden der Wasserstoffdetektion

Die im folgenden Abschnitt vorgestellten laserspektroskopischen Verfahren lassen sich unterscheiden in lineare und nichtlineare Methoden. Dabei skaliert im linearen Fall die Signalintensität linear mit der Laserintensität und der gemessenen Dichte; im nichtlinearen Fall sind die Skalierungsgesetzte entsprechend komplizierter. Zu den linearen Methoden wird hier auch die passive Methode der optischen Emissionsspektroskopie gezählt.

Die Palette der nichtlinearen Phänomene und ihre möglichen Anwendungen ist groß: Es werden aber nur die Methoden erwähnt, die eine Detektion von atomarem Wasserstoff erlauben. Die Möglichkeit zur Erzeugung abstimmbarer UV-und VUV-Laserstrahlung mittels stimulierter anti-Stokes Raman-Streuung wird wegen der Bedeutung für diese Arbeit ebenfalls kurz beschrieben.

1.2.1 Lineare Methoden

Optische Emissionsspektroskopie (OES)

Die optische Emissionsspektroskopie (*optical emission spectroscopy*, OES) ist die klassische Methode der Plasmadiagnostik. Aus der Intensität von Spektrallinien läßt sich die Dichte von Neutralteilchen und Ionen, Atomen und Molekülen sowie über die Stark-Effektverbreiterung auch die Elektronendichten bestimmen [11]. Einen guten Überblick über die klassischen Methoden der OES im Falle von Plasmen im thermischen Gleichgewicht finden sich in [1, 12]. Schwieriger ist die Interpretation der aus OES-Messungen gewonnenen Daten im Falle von Nichtgleichgewichtsplasmen, zu denen die gebräuchlichen Niedertemperaturplasmen gezählt werden müssen. Hier bedarf es umfangreicher plasmaphysikalischer und -chemischer Modellrechnungen [13, 14, 15].

Eine Möglichkeit der Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte mittels OES besteht in der Anwendung der Aktionometrie. Dem zu untersuchenden Plasma wird eine geringe Menge eines Edelgases beigemischt und die Intensität einer Edelgaslinie mit der Intensität einer Wasserstofflinie verglichen: Aus dem Intensitätsverhältnis läßt sich die Dichte bestimmen [16]. Bei höheren Drücken läßt sich in Abhängigkeit von den im Plasma vertretenden Spezies der Einfluß von abregenden Stößen (Quenchen) auf die Besetzung des angeregten Niveaus nicht mehr vernachlässigen. Hier muß dann eine Korrektur mit einem Stoßabregungsparameter k_q vorgenommen werden (siehe Kap.1.2.2). Diese lassen sich für verschiedene Stoßpartner in der Literatur finden [17, 18].

Eine Anwendung der Aktinometrie auf die Detektion von atomarem Wasserstoff findet sich in [19, 20]. Problematisch ist hier eine Überbestimmung der atomaren Dichten durch den dissoziativen Kanal: Angeregte Wasserstoffmoleküle können durch Elektronenstoß u.a in ein angeregtes Wasserstoffatom zerfallen. Kommt die Dissoziationsrate in die Größenordnung der Anregungsrate für Elektronenstöße, führt dies zu einer Abweichung von vergleichenden TALIF-Messungen [21]. Auch bei der Detektion von atomarem Sauerstoff ist der dissoziative Kanal als potentielle Fehlerquelle zu beachten [22].

Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie ist ein aktives Verfahren, bei dem die Intensität eines Laserstrahls oder einer Lampe vor und hinter einem Plasmavolumen gemessen wird. Aus dem Verhältnis der Intensitäten kann mittels des *Beer'schen*-Absorptionsgesetzes die Dichte des Absorbers bestimmt werden. Die Bestimmung der spektralen Abhängigkeit geschieht bei Verwendung einer Lampe mittels eines Spektrographen [23] oder bei der Laserabsorptionsspektroskopie mittels Verstimmen der Laserwellenlänge. Die Laserinfrarotabsorptionsspektroskopie wird mittlerweile vielfach zum Nachweis von Molekülen und Radikalen in Prozeßplasmen benutzt [24, 25, 26].

Beim Nachweis von atomarem Wasserstoff im Grundzustand ergibt sich ein prinzipielles Problem, das auch für die laserinduzierte Fluoreszenz gilt: Die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand beträgt $\Delta_{1,2} \approx 10$ eV. Die dafür benötigte kohärente Strahlung im VUV ist nur unter großem experimentellen Aufwand zu erzeugen, so daß die Anzahl der Arbeiten auf diesem Gebiet gering ist [27, 28, 29].

Die Absorption vom gering besetzten ersten angeregten Niveau $n = 2$ stellt zwar geringere Anforderungen an die benötigte Lasertechnik, da in der Regel die H_α-Resonanz im sichtbaren Spektralbereich genutzt wird, bedarf aber wegen der geringen Dichten eines Tricks, um überhaupt eine meßbare Signalabschwächung zu erzeugen. Durch eine Vergrößerung des Absorptionsweges kann der Betrag der absorbierten Intensität vergrößert werden. Dies geschieht in sogenannten Multipasskonfigurationen: Bei einem mehrmaligen Durchlauf durch das Plasma läßt sich die Empfindlichkeit um fast zwei Größenordnungen steigern [30, 31, 32].

Verwandte Verfahren nutzen den Trick der Verlängerung des absorbierenden Volumens in etwas anderer Form aus: Bei der *cavity ringdown spectroscopy* (CRS) befindet sich die Probe zwischen zwei hoch reflektierenden Spiegeln. Gemessen wird die Verweil- oder 'Ringdown'-Zeit des Laserpulses innerhalb des Resonators [33, 34, 35]. Bei der *intracavity laser spectroscopy* (ICLAS) befindet sich das zu untersuchende Plasma innerhalb des Resonators eines breitbandigen cw-Lasers. Betreibt man den Laser auf der Schwelle zum Laserbetrieb, so kommt es in der Nähe der Absorptionslinie zu einem Modensterben, das durch Auskopplung des Laserstrahls in einem hochauflösenden Spektrographen nachgewiesen werden kann [36, 37].

Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Den Prozeß der Absorption nutzt auch die *Laserinduzierte Fluoreszenz* (LIF), allerdings mit dem Unterschied, daß nicht die absorbierte Laserintensität, sondern die Fluoreszenz infolge der Laseranregung gemessen wird. Bei der Anregung von atomarem Wasserstoff gilt prinzipiell das gleiche wie für die Absorptionsspektroskopie: Die Überbrückung der großen Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand erfordert hohen experimentellen Aufwand. *Mertens* weist z.B. mit Hilfe frequenzverdreifachter Farbstofflaserstrahlung atomaren Wasserstoff und Deuterium durch Anregung der L_α-Resonanz in einem Tokamak nach [38, 39]. Als zusätzliche Störung neben der Hintergrundstrahlung aus dem Plasma kann sich bei der LIF der Umstand erweisen, daß die Fluoreszenz häufig bei der eingestrahlten Laserwellenlänge erfolgt. Bei einer Fluoreszenz zurück in den Grundzustand besteht außerdem die Gefahr der Reabsorption des Signals.

Einige der aufgezeigten Probleme, die sich beim Nachweis von atomarem Wasserstoff mittels LIF ergeben, lassen sich durch den Einsatz der *Zweiphotonenangeregten Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie* (TALIF) umgehen.

1.2.2 Nichtlineare Methoden

Die Methoden der nichtlinearen Optik lassen sich in der Plasmaspektroskopie mit Lasern in zwei Zusammenhängen wiederfinden. So findet die nichtlineare Optik zum einen Anwendung in der Erzeugung der häufig benötigten exotischen Strahlung im VUV oder UV, zum anderen aber auch als eigentliche spektroskopische Methode. Eine Übersicht über die Anwendung nichtlinearer Methoden in der Plasmaphyik findet sich z.B. in [21, 40].

Erzeugung kohärenter Strahlung
Die Erzeugung abstimmbarer kohärenter Strahlung im UV oberhalb von 200 nm erfolgt in der Regel durch Frequenzverdopplung (SHG) oder Mischung (SFG) von Farbstofflaserstrahlung in doppelbrechenden Kristallen [41, 42, 43]. Unterhalb von 190 nm existieren jedoch (noch) keine Kristalle für eine effiziente Verdopplung. Hier muß, um ins VUV zu gelangen, ein gasförmiges Medium benutzt werden. Da in Gasen aus Symmetriegründen nur Prozesse dritter Ordnung möglich sind (siehe Abschnitt.2.1), wird die VUV-Strahlung durch Frequenzverdreifachung, seltener durch Summen- oder Differenzfrequenzmischung, erzeugt. Wegen der geringen Dichten in Gasen und der I^3-Abhängigkeit der erzeugten Signalwelle von den eingestrahlten Laserstrahlintensitäten werden allerdings große Laserintensitäten benötigt. Zur Effizienzsteigerung wird daher üblicherweise die Nähe einer Resonanz genutzt. Es sind so Abstimmbereiche von typischerweise zehn Wellenzahlen möglich. Als nichtlineares Medium dienen zum einen Edelgasgemische [38, 39], zum anderen heiße Metalldämpfe [27]. Eine Übersicht zu diesem Thema geben [44, 45, 46].

Eine Methode, die die Einschränkung durch die notwendige Nähe zu einer Resonanz umgeht, ist die stimulierte Anti-Stokes- und Stokes-Raman-Streuung. Bei der Raman-Streuung handelt es sich um einen inelastischen Streuprozeß, bei dem sich das Molekül sich nach der Wechselwirkung in einem höheren (Stokes) oder tieferen (Anti-Stokes) Vibrations- oder Rotationsniveau befindet als vorher. Bei genügend hohen Intensitäten und Dichten kann es dabei zu einer stimulierten Emission in die erste (rot verschobene) Stokes-Ordnung kommen. An den Prozess der stimulierten Stokes-Erzeugung schließt sich durch Vierwellenmischung aus zwei Laserphotonen und einem Stokes-Photon die Erzeugung der ersten (blau verschobenen) Anti-Stokes-Ordnung an. Höhere Anti-Stokes-Ordnungen können nun rekursiv durch Vierwellenmischung mit der nächst tieferen Anti-Stokes-Odnung, höhere Stokes-Ordnungen durch stimulierte Raman-Streuung oder durch Vierwellenmischung erzeugt werden. Als Medium wird normalerweise molekularer Wasserstoff mit einem Abstand der Vibrationsniveaus von $\tilde{\nu}_R = 4155$ cm^{-1} eingesetzt, da hier die größte Verschiebung pro (Anti-)Stokes-Schritt möglich ist.

Da die erste Stokes-Ordnung aus dem Quantenrauschen generiert wird und damit die gesamte Anti-Stokes-Erzeugung beeinflußt, läßt sich durch die simultane Einstrahlung der ersten Stokes, dem sogenannten *Stokes-seeding*, die Effizienz, speziell in den höheren Anti-Stokes-Ordnungen, extrem steigern [47, 48, 49, 50].

Allein durch Variation der Pumpwellenlänge oder der Anti-Stokes Ordnungen läßt sich so lückenlos der gesamte spektrale Bereich von 120 nm bis ins nahe Infrarot problemlos erzeugen, wie eine kleine Auswahl aus den reichhaltigen Arbeiten auf diesem Gebiet zeigt: H bei 121 nm [28], O bei 130 nm [51], C bei 166 nm [52], Ar bei 186 nm [53], Fl bei bei 171 nm [54].

Zweiphotonen Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TALIF)

Die mögliche Absorption von zwei Photonen wurde schon früh theoretisch gezeigt [55], konnte experimentell aber erst vor 30 Jahre mit der Verfügbarkeit von Lasern erstmals nachgewiesen werden [56]. Für eine theoretische Behandlung der TALIF sei auf Abschnitt 2.2 verwiesen.

Die TALIF umgeht zwei Hauptnachteile der auf der Absorption von einem Photon basierenden LIF: Übergänge, die sonst nur mit aufwendig zu erzeugender Laserstrahlung im VUV anregbar wären, sind nun im nahen UV ereichbar. Weiteres Unterscheidungsmerkmal ist, daß sonst Einphotonen-verbotene Übergänge angeregt werden können; damit geht einher, daß die zu beobachtende Fluoreszenz bei einer anderen Wellenlänge als die Anregung und häufig nicht zurück in den Grundzustand erfolgt. Üblicherweise erfolgt also keine Beeinträchtigung des Signals durch von den Lasern verursachtes Streulicht oder Absorption durch einen optisch dicken Übergang.

Speziell am Wasserstoff wird statt der VUV-Strahlung bei L_β bzw. L_α nur noch UV-Strahlung bei 205 nm ($n = 1 \rightarrow n = 3$) bzw. 243 nm ($n = 1 \rightarrow n = 2$) benötigt. Auch die Herstellung dieser UV-Strahlung, speziell bei 205 nm, war bis vor wenigen Jahren noch mit einigem Aufwand verbunden, heutzutage sind jedoch auch kommerzielle Systeme erhältlich. In Abhängigkeit von den verwendeten Lasersystemen ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Zwei- oder sogar Mehrphotonen-Anregungsschemata [57, 58, 59, 60, 61]. Ein kritischer Vergleich der in der Plasmaphysik gebräuchlichsten Schemata findet sich bei [62]. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Anregungsschema mit 2×205 nm und anschließender Fluoreszenz bei H_α benutzt.

Vierwellenmischung

Vierwellenmischverfahren werden, wie oben gezeigt, zur Erzeugung von VUV-Strahlung genutzt. Die Vierwellenmischung dient aber auch dem Nachweis von atomaren oder molekularen Spezies. Unterscheidungsmerkmal zum nichtlinearen Prozeß der TALIF ist unter anderem die gerichtete Emission des Signalstrahls, die durch die Strahlcharakteristik der einfallenden Laserstrahlen bestimmt wird, sowie die quadratische Dichteabhängigkeit.

Bekanntester Vertreter der Vierwellenmischung ist die *kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung*, (CARS), die allerdings nur zur Diagnostik an Molekülen angewandt werden kann. Bei diesem Verfahren wird mit zwei Pumplaserstrahlen und dem sogenannten Stokes-Laserstrahl in Abhängigkeit von der Nähe zu einem Vibrations- oder Rotationsniveau ein Anti-Stokes-Strahl erzeugt. Es existieren mittlererweile eine Vielzahl von experimentellen Variationen: Beim *scanning* CARS wird ein schmalbandiger, abstimmbarer Stokes-Laser über die Resonanzen gescannt [63, 64], beim Breitband-CARS wird ein breitbandiger Stokes-Laser genutzt: Die spektrale Zuordnung erfolgt hier über einen Spektrographen [65, 66]. Um den in CARS-Spektren immer vorhandenen nichtresonanten Anteil zu unterdrücken und so Minoritäten nachzuweisen, kann mit unterschiedlichen Polarisationen der Laser gearbeitet werden (Pol-CARS) oder zusätzlich die Pumplaserstrahlung auf eine molekulare Resonanz abgestimmt werden (RECARS) [67, 68].

Ein anderes Vierwellenmischverfahren, die entartete Vierwellenmischung (*degenerated four-wave mixing*, DFWM), nutzt nur eine Laserfrequenz. Um die Signalwelle von den zwei starken Pump- und der schwachen Probewelle zu trennen, ist eine besondere Einstrahlungsgeometrie notwendig[1] , die bei der sog. *backscattering* oder *phase conjugate* DFWM auch eine dopplerfreie Detektion erlaubt. Durch das Ausnutzen einer Einphotonenresonanz sind diese Verfahren recht empfindlich, kommen allerdings auch schnell in den Bereich der Sättigung, wodurch die Angabe einer Dichteskalierung sehr schwierig wird. Ihren Haupteinsatzbereich findet die DFWM in der Spektroskopie von Radikalen und Molekülen in Flammen: Bei den vorherrschenden Drücken wird die LIF bzw. TALIF-Spektroskopie stark durch Stoßabregung und den hell leuchtenden Flammenhintergrund beeinträchtigt. Hauptsächlich wird die DFWM an Molekülen eingesetzt: NO [69], OH [70] (phase conjugate),[71] (forward scattering) C_2H_2,CH_4 [72].

Die Anwendung dieser Methoden auf Atome ist ebenfalls möglich [73], ist aber denselben Einschränkungen unterworfen wie die einphotonenresonante

[1]siehe Abschnitt 3.1.2

Absorption: Viele interessante Atome haben ihre Anregungswellenlänge aus dem Grundzustand im VUV. Durch die Ausnutzung einer Zweiphotonenresonanz läßt sich diese Energielücke überbrücken, wie bei [74, 75, 76] am atomaren Sauerstoff mit 2×226 nm und bei [7] am atomaren Wasserstoff bei 2×243 nm gezeigt wird. Wegen des Vorhandenseins nur *einer* Zweiphotonenresonanz lassen sich allerdings nur Dichten größer als $N_H \geq 10^{14}$ cm^{-3} nachweisen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die DFWM in der Plasmaspektroskopie noch selten anzufinden ist; ein aktuelles Interesse an ihrer Anwendung ist jedoch zu bemerken [77].

Eine interessante Variante der Vierwellenmischung ist die Polarisationsspektroskopie in ihrer Einphotonenvariante am OH-Radikal [78] und Zweiphotonenvariante am atomaren Wasserstoff [8]: Auch hier besteht der Aufbau aus einem starken, zirkular polarisierten Pumpstrahl und einem schwachen, linear polarisierten Probestrahl, die einander entgegengerichtet das Meßvolumen durchlaufen. Die Laserstrahlen stammen dabei aus zwei unterschiedlichen Lasern mit unterschiedlichen Frequenzen und können daher nur miteinander, aber nicht mit sich selbst resonant mit dem ($n = 1 \rightarrow n = 2$)-Übergang wechselwirken. Es gibt also keinen, wie sonst bei der dopplerfreien Zweiphotonenspektroskopie mit einem einzigen Laser üblichen, dopplerverbreiterten Untergrund [79]. Die im Überlapp der zwei Laserstrahlen erzeugte, senkrecht zum Probestrahl polarisierte Signalwelle wird durch einen Analysator von der Probewelle getrennt. Wie für die Vierwellenmischung typisch skaliert das ungesättigte Signal quadratisch mit der Dichte. Die Detektionsempfindlichkeit wird dabei durch die Qualität des Analysators bestimmt und liegt bei $N_H \geq 10^{13}$ cm^{-3} [8].

Eine weitere nichtlineare Variante der Wasserstoffdetektion wird bei [80] gezeigt: Hier wird durch Frequenzverdreifachung bei L_α erzeugte Strahlung zum Nachweis genutzt. Interessanterweise wird hier nicht die Intensität des erzeugten Signals genutzt, sondern die Verschiebung von der L_α-Resonanz, verursacht durch die dichteabhängige Phasenfehlanpassung. Die typischen Dichten, die so nachgewiesen wurden, betrugen $N_H \geq 10^{15}$ cm^{-3}.

Zusammenfassend kann bemerkt werden, daß eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Detektion von atomaren Wasserstoff besteht. Die Nachweisgrenze der vorgestellten Vierwellenmischverfahren beträgt jedoch bei optimistischer Abschätzung einige 10^{13} cm^{-3}: Für viele Teilgebiete der Plasmaphysik ist dies nicht ausreichend. Die TALIF ist bei großzügiger Dimensionierung des Raumwinkels der Detektionsoptik um beinahe drei Größenordnungen empfindlicher. Noch größere Nachweisempfindlichkeit ist nur bei der experimentell sehr aufwendigen LIF mit Anregungswellenlängen im VUV möglich. Hier lassen sich Dichten bis $N_H \geq 10^8$ cm^{-3} nachweisen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Grundsätzliches zur nichtlinearen Optik

Im folgenden Abschnitt werden kurz einige der theoretischen Grundlagen der nichtlinearen Optik skizziert, auf denen die in dieser Arbeit erfolgende Beschreibung der Zweiphotonenabsorption und der doppeltresonanten Vierwellenmischung basiert.

Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen wird dabei zuerst ein allgemeiner Ausdruck für die Veränderung eines elektrischen Feldes beim Durchlaufen eines Mediums angegeben. Mit der folgenden formalen Definition der nichtlinearen Suszeptibilität als Proportionalitätsfaktor zwischen anliegendem elektrischen Feld und induzierter Polarisation wird über den Formalismus der gekoppelten Wellen ein Ausdruck für die Erzeugung und Ausbreitung weiterer, auf der Summen- oder Differenzfrequenz oszillierender Wellen hergeleitet.

Daran anschließend wird ein allgemeiner Ausdruck für die Berechnung der Suszeptibilitäten angegeben, der für ein Vielteilchensystem mit dem quantenmechanischen Formalismus der Dichtematrix hergeleitet wurde.

Im Hinblick auf den Vergleich mit dem Experiment wird die Auswirkung der Fokussierung der Laserstrahlung auf die Phasenfehlanpassung diskutiert und eine sich an die konfokale Geometrie orientierende Definition der Wechselwirkungslänge angegeben.

Die hier gezeigten Herleitungen entsprechen in groben Zügen den Monographien von *Boyd* [81] und *Shen* [82], an einigen Punkten wurden allerdings andere Autoren [83, 84, 85] wegen ihrer detaillierteren Darstellung bevorzugt. Im Gegensatz zur anglo-amerikanischen Literatur und auch zu den meisten deutschsprachigen theoretisch fundierten Arbeiten, die fast durchgehend das CGS-System vorziehen[1], wird in dieser Arbeit das SI-System benutzt.

2.1.1 Die gekoppelten Wellengleichungen

Die Grundlage für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie bilden die Maxwell-Gleichungen im ladungs- und stromfreien Raum [83]

$$\nabla \mathbf{D} = 0 \qquad (2.1a) \qquad\qquad \nabla \mathbf{B} = 0 \qquad (2.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B} \qquad (2.1c) \qquad\qquad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D} \qquad (2.1d)$$

und die dazugehörigen Materialgleichungen für nicht magnetisierbare Stoffe ($\mu = 0$):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.2a) \qquad \mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}, \quad (2.2b) \qquad c = (\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}. \quad (2.2c)$$

Im Falle der linearen Optik wird dabei die Polarisation in Relation zum eingestrahlten elektrischen Feld einer Lichtwelle beschrieben durch[2]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\boldsymbol{\chi}^{(1)}\mathbf{E} \quad . \tag{2.3}$$

Die einheitenlose Proportionalitätskonstante $\boldsymbol{\chi}^{(1)}$ ist die elektrische Suszeptibilität und ein Tensor zweiter Stufe; im speziellen Fall isotroper Medien kann die Suszeptibilität vereinfachend auch skalar behandelt werden.

Ist die Feldstärke des eingestrahlten Lichtfeldes klein gegen die atomaren Felder, läßt sich die Polarisation $\mathbf{P}$ nach Potenzen von $\mathbf{E}$ entwickeln:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\left(\boldsymbol{\chi}^{(1)}\mathbf{E} + \boldsymbol{\chi}^{(2)}\mathbf{E}^2 + \boldsymbol{\chi}^{(3)}\mathbf{E}^3 + \cdots\right). \tag{2.4}$$

Zur weiteren formalen Vereinfachung wird die Polarisation in einen linearen und einen nichtlinearen Teil unterschieden und nur noch isotrope Medien betrachtet:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E} + \mathbf{P}^{(NL)}. \tag{2.5}$$

[1]Als Ausnahme sei an dieser Stelle die Monographie von *Meystre* und *Sargent* [83] genannt. Angaben zur Definition und zur Umrechung der nichtlinearen Suszeptibilität von CGS-Einheiten in SI-Einheiten finden sich im Anhang von [81]

[2]Die Beziehung ist in dieser Form so eigentlich nicht richtig, da sie eine instantane Wechselwirkung zwischen Feld und Materie andeutet. Richtig wäre vielmehr: $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) = \epsilon_0\int_0^r d\,\boldsymbol{r}'\int_{-\infty}^t dt'\boldsymbol{\chi}^{(1)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',t')$. Im Interesse einer prägnanten Darstellung wurde allerdings darauf verzichtet.

Auf die üblichen Art läßt sich dann aus den Maxwell-Gleichungen (2.1c,2.1d) und den Materialgleichungen (2.2a)-(2.2c) die allgemeine Form der Wellengleichung der nichtlinearen Optik herleiten:

$$\Delta\mathbf{E} + \frac{1}{c^2}\left(1+\chi^{(1)}\right)\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{E} = -\mu_0\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{P}^{(NL)}. \tag{2.6}$$

In verlustfreien Medien fern von atomaren oder molekularen Resonanzen ist die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ reell; im allgemeinen ist $\chi^{(1)}$ jedoch eine komplexe Größe und läßt sich in Real- und Imaginärteil zerlegen.

Aus den Beziehungen zwischen Brechungsindex und Suszeptibilität $n^2 = 1+\chi^{(1)}$ und der in Gasen guten Näherung $n^2 - 1 \approx 2(n-1)$ ergibt sich:

$$n = 1 + \frac{1}{2}\chi^{(1)}. \tag{2.7}$$

Entsprechend der komplexen Suszeptibilität kann nun auch der Brechungsindex in einer komplexen Form $n = n' + i\kappa''$ dargestellt werden. Durch einen Vergleich mit Gl.(2.7) folgt dann:

$$n' = 1 + \frac{1}{2}\mathrm{Re}(\chi^{(1)}) \qquad \text{Brechungsindex} \tag{2.8a}$$

$$\alpha = 2\frac{\omega}{c}\kappa'' = \frac{\omega}{c}\mathrm{Im}(\chi^{(1)}) \qquad \text{Absorptionskoeffizient} \tag{2.8b}$$

Der Realteil der linearen Suszeptibilität entspricht also dem Brechungsindex, der Imaginärteil dem Absorptionskoeffizienten des Mediums.

Zur weiteren Behandlung der Wellengleichung (2.6) betrachtet man eine ebene Welle $\mathbf{E}(z,t)$, die sich in z-Richtung ausbreitet und sich in ihre Fourier-Komponenten $\mathbf{E}_i(z,\omega_i)$ zerlegen läßt:

$$\mathbf{E}(z,t) = \sum_i \mathbf{E}_i(z,\omega_i) = \sum_i \mathcal{E}_i(z)e^{i(k_i z - \omega_i t)} + c.c. \quad . \tag{2.9}$$

Entsprechend kann auch die Polarisation nach Gl.(2.4) in ihre Frequenzkomponenten zerlegt werden:

$$\mathbf{P}(z,\omega) = \mathbf{P}^{(1)}(z,\omega) + \mathbf{P}^{(2)}(z,\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(z,\omega) + \cdots \tag{2.10}$$

mit

$$\mathbf{P}^{(n)}(z,\omega) = \epsilon_0\,\boldsymbol{\chi}^{(n)}(\omega;\omega_i,\cdots,\omega_n)\cdot\mathbf{E}_i(z,\omega_i)\cdots\mathbf{E}_n(z,\omega_n). \tag{2.11}$$

Dabei wurde die in der Literatur geläufige abkürzende Schreibweise $\chi(\omega;\omega_i,\omega_j)$ $= \chi(\omega = \omega_i + \omega_j)$ gewählt.

Die nichtlineare Polarisation führt also zu einer Kopplung der Wellengleichungen, aus der ein Energietransfer zwischen den Wellen erfolgt. Die Änderungen in den Amplituden der beteiligten Wellen entlang der Ausbreitungsrichtung wird gewöhnlicherweise aber erst nach Distanzen signifikant, die sehr viel größer als die beteiligten Wellenlängen sind. Die darauf basierende *slowly varying amplitude approximation* führt schließlich zu einem allgemeinen Ausdruck für die Ausbreitung einer Welle mit Frequenz ω in $+z$-Richtung:

$$\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{E}(z) = i\frac{\omega}{2cn\epsilon_0}\mathbf{P}^{(NL)}(z,\omega)e^{-i(kz-\omega t)} - \frac{\alpha}{2n}\mathcal{E}(z). \tag{2.12}$$

Dabei beschreibt der zweite Term auf der rechten Seite die lineare Absorption auf einer Resonanz. Sind die an dem Prozeß beteiligten Frequenzen fern von atomaren oder molekularen Frequenzen, so kann er in der Regel vernachlässigt werden.

In dieser Form ist Gl.(2.12) Ausgangspunkt für die Berechnung aller in dieser Arbeit behandelten nichtlinearen optischen Effekte. Vorher muß allerdings noch ein Ausdruck für die nichtlineare Suszeptibilität gefunden werden, der hier für ein Vielteilchensystem mit dem Formalismus der Dichtematrix hergeleitet wird.

2.1.2 Herleitung der nichtlinearen Suszeptibilität

Die quantenmechanische Beschreibung eines Vielteilchensystems erfolgt zweckmäßig durch die Angabe des Dichteoperators $\hat{\rho}$. Der Ensemblemittelwert einer quantenmechanischen Observablen wie der Polarisation $\mathbf{P}$ wird dann durch die Spurbildung des Produktes von Dichteoperator und Observablen ermittelt:

$$\overline{\langle\hat{\mathbf{P}}\rangle} = Sp(\hat{\rho}\hat{\mathbf{P}}) = N\,Sp(\hat{\rho}\hat{\boldsymbol{\mu}}) \quad . \tag{2.13}$$

Die Zeitentwicklung des Systems wird dabei durch die *von Neumann*-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{\rho}\right], \tag{2.14}$$

mit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) + \hat{H}_{\text{relax}}. \tag{2.15}$$

Hier setzt sich der Hamiltonoperator $\hat{H}$ des Systems aus dem Hamiltonoperator des ungestörten Systems $\hat{H}_0$ sowie dem durch das elektrische Feld verursachten Störungsterm $\hat{V}(t)$ zusammen. Im vorliegenden Fall der Dipolwechselwirkung ist der Störungsterm gegeben durch:

$$\hat{V}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{E}(t). \tag{2.16}$$

Zusätzlich beschreibt $\hat{H}_{\text{relax}}$ thermische Relaxations- und Anregungsprozesse ohne Einfluß eines äußeren Feldes:

$$\left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t}\right)_{\text{relax}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_{\text{relax}}, \hat{\rho}\right]. \tag{2.17}$$

Eine explizite Angabe des Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{relax}}$ ist nicht möglich. Jedoch läßt sich durch eine phänomenologische Beschreibung der Prozesse die Zeitentwicklung für die einzelnen Matrixelemente des Dichteoperators angeben. Hierzu sei auf die Literatur [81, 82] bzw. den Anhang A.1 verwiesen.

Sind die eingestrahlten Felder der Störung $\hat{V}(t)$ klein gegen die Felder des ungestörten Systems mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}_0$, so kann der Dichteoperator entwickelt werden. Für die einzelnen Matrixelemente ergibt sich dann in der Störungsrechnung in der $n-$ten Ordnung die rekursive Bewegungsgleichung:

$$\frac{\partial \rho_{nm}^{(n)}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_0, \hat{\rho}^{(n)}\right]_{nm} - \frac{i}{\hbar}\left[\hat{V}, \hat{\rho}^{(n-1)}\right]_{nm} + \left(\frac{\partial \hat{\rho}_{nm}^{(n)}}{\partial t}\right)_{\text{relax}} . \tag{2.18}$$

Mit Gl.(2.18) lassen sich rekursiv alle Suszeptibilitäten berechnen. Dazu wird im Anschluß an die Integration der Fouriertransformierten von Gl.(2.18) der Erwartungswert des Dipoloperators nach Gl.(2.13) berechnet und die Suszeptibilität über den Vergleich

$$\mathbf{P}^{(n)}(\omega_s) = N\, Sp(\hat{\rho}(\omega_s)^{(n)}\hat{\boldsymbol{\mu}}) = \epsilon_0\, \boldsymbol{\chi}^{(n)}(\omega_s; \omega_i, \cdots, \omega_n) \cdot \mathbf{E}_i(z, \omega_i) \cdots \mathbf{E}_n(z, \omega_n) \tag{2.19}$$

ermittelt. Man erhält so einen allgemeinen Ausdruck für die Suszeptibilität n-ter Ordnung:

$$\chi^{(n)}(\omega_s; \omega_i, \omega_j, \cdots, \omega_n) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^n}\mathcal{P}_{\mathcal{F}} \sum_{1\,2\ldots n} \frac{\mu_{g1}^s \mu_{12}^i \cdots \mu_{ng}^n}{(\omega_{1g} - \omega_i - \omega_j \ldots \omega_n)(\omega_{2g} - \omega_j \ldots \omega_n) \cdots (\omega_{ng} - \omega_n)} \tag{2.20}$$

Dabei erstreckt sich die Summation über alle atomaren Zustände $1, 2 \ldots n$. Der Permutationoperator $\mathcal{P}_{\mathcal{F}}$ symbolisiert die Summationen über alle $(n+1)!$

Permutationen der (n+1) Wellen mit den Polarisationen $i, j \ldots n$. Die durch $\hat{H}_{\text{relax}}$ beschriebenen Relaxationsprozesse führen zu einer Dämpfung, wurden hier aber der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen: In der Nähe zu einer Resonanz muß dann der entsprechende Resonanznenner um die homogene Linienbreite erweitert werden.

Wie schon gezeigt, wird die lineare Absorption und Dispersion durch die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ beschrieben. Da $\chi^{(2)}$ in isotropen Medien aus Symmetriegründen verschwindet, sind in Gasen die durch die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ beschriebenen nichtlinearen Prozesse wie die Zweiphotonenabsorption oder die Vierwellenmischung diejenigen mit der niedrigsten möglichen Ordnung. Daher finden sich die vollständigen Ausdrücke für die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ und die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ im Anhang A.2.

Bevor allerdings als erste Anwendung die für die Zweiphotonenabsorption maßgebliche nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ berechnet wird, wird im nächsten Abschnitt auf die Folgen der Fokussierung der Laserstrahlung eingegangen.

2.1.3 Phasenanpassung und Wechselwirkungslänge

Der Ausdruck für die Erzeugung eines Feldes durch Vierwellenmischung unter Vernachlässigung der linearen Absorption ist gegeben durch die Gl.(2.12):

$$\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{E}_4(z) = i\frac{\omega_4}{2cn}\chi^{(3)}_{\text{FWM}}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, -\omega_3)\mathcal{E}_1\,\mathcal{E}_2\,\mathcal{E}_3^*\,e^{-i\Delta k z} \tag{2.21}$$

Man entnimmt der Gl.(2.21), daß die Phasenanpassung $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 - k_4$ der Wellenvektoren eine ausgezeichnete Rolle spielt, da der gesamte Ausdruck hiermit oszilliert. Δk hat eigentlich vektoriellen Charakter, wird aber im Falle der kollinearen Einstrahlung üblicherweise skalar behandelt[3]. Im Gegensatz zur Differenz $\Delta\omega$, die aus Gründen der Energieerhaltung immer verschwindet, muß Δk wegen des Zusammenhanges $k \propto n$ nicht identisch null sein. Im Gegenteil: Im Falle der normalen Dispersion, bei der der Brechungsindex mit der Frequenz zunimmt, ist keine Phasenanpassung möglich.

Das Umschreiben der Felder auf Intensitäten liefert schließlich:

$$I_4 = \frac{\omega_4^2 L^2}{(2c)^4 \epsilon_0^2 n_1 n_2 n_3 n_4} |\chi^{(3)}_{\text{FWM}}|^2 I_1\, I_2\, I_3\, \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \tag{2.22}$$

[3]Der vektorielle Charakter von Δk wird zum Beispiel im 3-dimensionalen *folded Box*-Aufbau, wie er in der CARS-Spektroskopie häufig benutzt wird, deutlich (siehe dazu den Abschnitt 3.1.2).

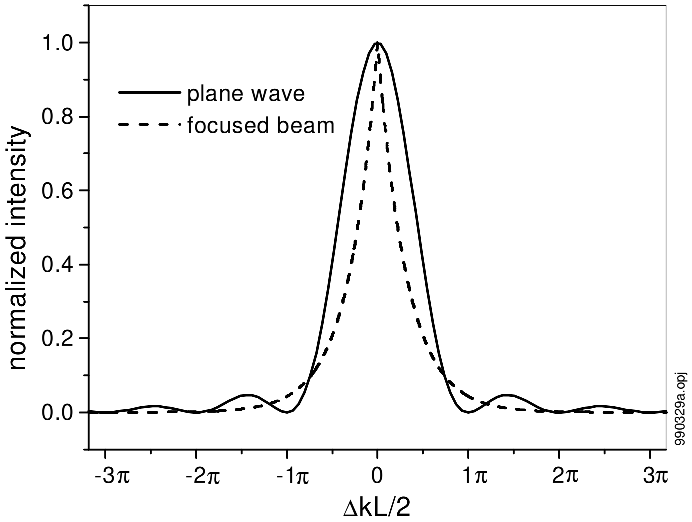

Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Signalintensität bei der Vierwellenmischung von der Phasenfehlanpassung: Die Oszillationen die in der Näherung der ebenen Wellen auftreten, verschwinden bei fokussierten Gauß-schen Strahlen.

Die erzeugte Intensität I_4 oszilliert mit $\Delta kL/2$ (Abb.2.1). Das hat zur Folge, daß auch eine kleine Phasenfehlanpassung in Verbindung mit einer großen Wechselwirkungslänge L schon zu merklichen Intensitätseinbußen führen kann. Man entnimmt der Definition von Δk außerdem, daß wegen der Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte $(n-1) \propto N$ die Frequenz, bei der Phasenanpassung vorliegt, nicht von der Dichte abhängt, wohl aber die Dämpfung durch Phasenfehlanpassung! Bei kleinen Dichten sind also auch bei nicht verschwindender Phasenfehlanpassung effiziente nichtlineare Prozesse möglich.

Im bisher benutzten Formlismus der ebenen Wellen ist die Wechselwirkungslänge L identisch mit der Ausdehnung des nichtlinearen Mediums. Da wegen der geringen Dichte und der damit verbundenen kleinen nichtlinearen Suszeptibilität in Gasen im Experiment mit fokussierter Laserstrahlung gearbeitet wird, wird die Wechselwirkungslänge beschrieben durch einen Zylinder der Länge L und dem Radius w_0.

Über diese einfache Näherung hinaus existieren einige genauere Rechnungen für fokussierte Gauß'sche Strahlung im TEM00-Mode, die die Frequenzverdreifachung [86, 87] bzw. die Vierwellenmischung behandeln [88, 87]. Es zeigt sich, daß im wesentlichen die Phasenanpassung betroffen ist: Durch den Phasensprung beim Durchgang der Wellen durch den Fokus geht die Kopplung zwischen der treibenden Polarisation und der von ihr erzeugten Welle verloren! Im Falle der Frequenzverdreifachung kann z.B. nur durch einen zusätzlichen positiven Phasenfehler eine effiziente Kopplung erreicht werden. Für die Vierwellenmischung in der hier vorliegenden Form wird bei verschwindender Phasenfehlanpassung eine maximale Intensität erzeugt [87].

In diesem Falle lassen sich auch keine durch die Phasenfehlanpassung hervorgerufenen Oszillationen beobachten: Dieser durch den Formalismus der ebenen Wellen hervorgerufene Effekt läßt sich auch im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht verifizieren. An anderer Stelle wird im Zusammenhang mit der DRFWM noch einmal auf diesen Sachverhalt eingegangen.

Da das Integral zur Lösung von Gl.(2.21) für Gauß'sche Strahlen keine allgemeine analytische Lösung zuläßt, wird daher dennoch in der Behandlung der doppeltresonanten Vierwellenmischung mit der Näherung für ebene Wellen gearbeitet, die eine weitere analytische Verwendung von Gl.(2.22) gestattet. Desweiteren erlaubt die im Experiment verwendete Excimer- bzw. Farbstofflaserstrahlung mit ihrer chaotischen Multimodestruktur keine beugungsbegrenzte Beschreibung ihrer Strahlcharakteristik. Die Näherung durch ebene Wellen ist daher sicherlich eine adäquate Form der Beschreibung.

In dieser Arbeit wird die Wechselwirkungslänge zwar in Anlehnung an die Gauß'sche Strahlenoptik als konfokaler Parameter definiert, der Radius der Strahltaille w_0 im Fokus allerdings durch die Divergenz Θ des Laserstrahles beschrieben: $w_0 = f\Theta$. Der konfokale Parameter L ist definiert durch die doppelte Entfernung zwischen dem Fokus und dem Ort, an dem die Intensität der Strahlung auf die Hälfte ihrer ursprünglichen Intensität abgeklungen ist $I(\pm L/2) = I(0)/2$, der Strahlradius sich also auf $w(\pm L/2) = \sqrt{2}\, w_0$ vergrößert hat. Aus diesen Forderungen ergeben sich dann für die fokale Querschnittsfläche

$$A = \pi\Theta^2 f^2 \tag{2.23a}$$

und für die Wechselwirkungslänge

$$L = 2\Theta f^2/r_0 \tag{2.23b}$$

mit r_0 als Radius des Laserstrahls vor der Fokussierung.

Für den verwendeten UV-Laser mit einer Divergenz von 100 μrad folgt damit also eine Querschnittsfläche im Focus von $A = 2.6 \cdot 10^{-4}$ cm^2 und eine Wechselwirkungslänge $L = 4.2$ cm. Damit ergibt sich für das hier verwendete UV-Lasersystem bei einer Energie von 1 mJ pro Puls und einer Pulsdauer von 2.5 ns eine Intensität von $I_{\text{UV}} = 1.5 \cdot 10^9$ Wcm^{-2}.

2.2 Zweiphotonenabsorption (TPA)

2.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Zweiphotonenabsorption (*Two Photon Absorption*, TPA) ist in dieser Arbeit ein zentraler Prozeß, da sie Teil der DRFWM in Form der zweiphotonenresonanten Anregung im UV-Spektrum ist. Auch die noch später zu beschreibende nichtlineare Sättigung wird durch die gleichzeitige Absorption eines VIS- und eines VUV-Photons verursacht.

Darüber hinaus dient die zweiphotonenangeregte laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TALIF) mit der Anregung durch zwei Photonen im UV-Spektrum und der daraus resultierenden Fluoreszenz als ein Maß für die relative und nach erfolgter Kalibrierung absolute atomare Wasserstoffdichte.

Ein erster störungstheoretisch hergeleiteter Beweis für die Möglichkeit der gleichzeitigen Absorption von zwei Photonen, die in der Summe oder Differenz[4] ihrer Energien einem atomaren oder molekularen Übergang entsprechen, wurde schon 1931 von *Göppert-Meyer* geführt [55]. Ein experimenteller Beweis für die (Summenfrequenz-)Absorption von zwei Photonen im optischen Spektralbereich gelang aber erst 1961 mit der Verfügbarkeit von optischen Lasern durch *Kaiser et al.* [56].

Vorteile der Zweiphotonenabsorption ist die Möglichkeit der Anregung von Übergängen, die für eine Einphotonenabsorption durch die Auswahlregeln ver-

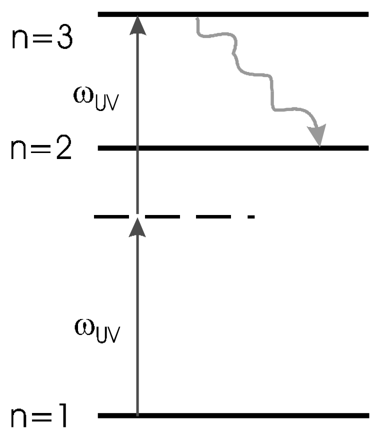

Abbildung 2.2: Vereinfachtes Energieniveauschema des atomaren Wasserstoffs. Eingezeichnet ist die Absorption von zwei Photonen über ein gedachtes virtuelles Niveau und die darauffolgende, in dieser Arbeit beobachtete Fluoreszenz nach $n = 2$ bei der Wellenlänge von H_α.

[4] Dieser Prozess entspricht der bekannten Raman-Streuung. Experimentell wurde sie schon 1928 durch ihren Namensgeber *C. V. Raman* nachgewiesen [89].

boten sind. Desweiteren erlaubt sie die Anregung von Atomen oder Molekülen mit energetisch hochliegenden Niveaus, die durch Einphotonenschritte sonst nur mit äußerst aufwendig zu erzeugender VUV- oder sogar XUV-Strahlung erreichbar wären.

In dieser Arbeit erfolgt die Zweiphotonenanregung des atomaren Wasserstoffs auf dem L_β-Übergang im VUV vom Grundzustand nach $n = 3$. Dies entspricht einer jeweiligen Energie der beiden beteiligten Photonen entsprechend der Wellenzahl von 48746 cm^{-1} bzw. einer Wellenlänge von 205.144 nm. Im Falle der TALIF erfolgt die Beobachtung der anschließenden Fluoreszenz bei der Abregung nach $n = 2$ im sichtbaren Spektrum bei H_α, entsprechend einer Wellenlänge von 656.28 nm.

Der erste experimentelle Nachweis von atomarem Wasserstoff durch das hier beschriebene TPA-Schema gelang aufgrund der aufwendigen Erzeugung der benötigten UV-Strahlung erst Anfang der achtziger Jahre [59]. Neben diesem bekannten und nicht nur in der Plasmadiagnostik verwendeten Schema [90, 91, 92] existieren für atomaren Wasserstoff noch einige andere Möglichkeiten der Zwei- oder sogar Mehrphotonenanregung mit anschließendem Fluoreszenz- [58, 60, 93] bzw. Ionisationsnachweis [57, 94, 95, 96]. Ein kritischer Vergleich bezüglich ihrer Anregungseffiziens und Fluoreszenzausbeute findet sich in [62].

Hier soll zuerst eine relativ allgemeingehaltene Beschreibung der für die TPA relevanten Prozesse erfolgen. Anschließend werden einige speziell für die TALIF wichtigen Erscheinungen wie Sättigung durch Photoionisation oder Stoßabregung kurz erläutert.

2.2.2 Beschreibung im Kontext der nichtlinearen Optik

Die TPA ist ein nichtlinearer Prozeß zweiter Ordnung: Die Herleitung erfolgt daher mit den schon vorgestellten Methoden der nichtlinearen Optik.

Der nichtlineare Anteil der Polarisation $P^{(NL)}(\omega)$, der als Quellterm in der Wellengleichung Gl.(2.12) erscheint, ist für zwei Laserstrahlen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 nach Gl.(2.11) gegeben durch:

$$\boldsymbol{P}^{(3)}(\omega_1) = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(3)}(-\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2)\boldsymbol{E}(\omega_1)\boldsymbol{E}(\omega_2)\boldsymbol{E}(\omega_2)^*. \tag{2.24}$$

Betrachtet man nur in derselben Ebene linear polarisierte Laserstrahlen in der Wechselwirkung mit einem gasförmigen Medium, so läßt sich Gl.(2.24) skalar behandeln.

$$P^{(3)}(\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(3)}_{\text{TPA}}(\omega_1)\mathcal{E}(\omega_1)|\mathcal{E}(\omega_2)|^2 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)}. \tag{2.25}$$

Die Laserstrahlung soll dabei spektral weit von den existierenden Einphotonenresonanzen entfernt sein: Der Summand für die lineare Absorption in der Wellengleichung Gl.(2.12) kann dann vernachlässigt werden und Einsetzen von Gl.(2.25) liefert:

$$\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{E}(\omega_1) = i\frac{\omega_1}{2cn_1}\chi^{(3)}_{\text{TPA}}(\omega_1)\mathcal{E}(\omega_1)|\mathcal{E}(\omega_2)|^2. \tag{2.26}$$

Der phasenabhängige Faktor $\exp(-i\Delta kz)$, der bei der FWM zur Oszillation führt, entfällt hier: Auch bei der Verwendung von spektral unterschiedlicher Laserstrahlung ist die Phasenanpassung Δk immer identisch null.

Für die Absorption der eingestrahlten Intensität erhält man schließlich die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial z}I(\omega_1) = -\frac{\omega_1}{2c^2 n_1 n_2 \epsilon_0}\text{Im}\left(\chi^{(3)}_{\text{TPA}}(\omega_1)\right) I(\omega_1)I(\omega_2). \tag{2.27}$$

Analog zur linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ ist also der Imaginärteil von $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ für die Absorption und, was hier nicht gezeigt wird, der Realteil für eine intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex verantwortlich. Beim Durchgang eines intensiven Laserstrahls durch ein Medium führt die ortsabhängige Intensitätsverteilung zu einer entsprechenden ortsabhängigen Modulierung des Brechungsindex. Dies kann den Prozess der Selbstfokussierung zur Folge haben, der z.B. zur ungewollten Zerstörung in Festkörpern führen kann [97]. Begrenzt wird die Selbstfokussierung durch Beugung oder andere, durch die nun erreichten hohen Intensitäten möglichen nichtlinearen Prozesse. Sie führen zu einer Abschwächung oder einer Störung der Phasenfront des Laserstrahls [82].

Die weitere Bestimmung von $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ erfolgt mit Hilfe von Gl.(A.8a). Der Abb. A.2 entnimmt man, daß von den 16 möglichen Zweiphotonenresonanzen nur die Fälle a) und e) keine Antiresonanzterme enthalten. Die Vertauschbarkeit von ω_1 und ω_2 ergibt insgesamt vier Summanden in $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$. Damit folgt für die nichtlineare Suszeptibilität für die Absorption von zwei Photonen:

$$\chi^{(3)}_{\text{TPA}}(-\omega_1;\omega_1,\omega_2,-\omega_2) = \frac{\epsilon_0 N}{\hbar}\frac{1}{\Omega_{13}-\omega_1-\omega_2-i\frac{1}{2}\Gamma_{31}}|M_{13}|^2. \tag{2.28a}$$

mit Ω_{13} als Frequenz des Zweiphotonenüberganges, Γ_{13} als die dazugehörige homogene Linienbreite (volle Halbwertsbreite) und dem Matrixelement:

$$M_{13} = \frac{1}{\epsilon_0\hbar}\sum_i \langle 1|\mu|i\rangle\langle i|\mu|3\rangle\left[\frac{1}{\omega_{i1}-\omega_1}+\frac{1}{\omega_{i1}-\omega_2}\right]. \tag{2.28b}$$

Dem Matrixelement M_{13} entnimmt man die Auswahlregeln für die Zweiphotonenabsorption, die sich aus der Kombination der zwei aufeinanderfolgenden Einphotonenmatrixelemente und den entsprechenden Auswahlregeln für Einphotonenübergänge ergeben:

$$\begin{aligned} \Delta s &= 0, \\ \Delta l &= 0, \pm 2, \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \pm 2, \\ \Delta m &= 0, \pm 1. \end{aligned} \tag{2.29}$$

Die Auswahlregeln hängen u.a. auch von der Polarisation der absorbierten Laserstrahlung ab. Allgemein gilt jedoch, daß Übergänge mit einem $\Delta j = 1$ für zwei Photonen gleicher Energie verboten sind [98].

Betrachtet man im weiteren die Absorption von zwei Photonen gleicher Frequenz ω, die aus demselben Laserstrahl stammen, so ergibt sich wegen $I(\omega_1) = I(\omega_2) = I(\omega)/2$ in (2.27) ein zusätzlicher Faktor 1/2 und in dem Ausdruck (2.28b) für das Matrixelement wegen $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ein Faktor 2. Wegen der geringen Teilchendichten im vorliegenden Experiment kann die Abweichung des Brechungsindex von eins vernachlässigt werden, und Gl.(2.27) läßt sich dann schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial z} I(\omega) = -\frac{\omega \pi N}{\hbar c^2} \mathcal{L}(\Omega_{13} - 2\omega, \Gamma_{13}) |M_{13}|^2 I(\omega)^2 \tag{2.30}$$

mit der flächennormierten Lorentz-Funktion

$$\mathcal{L}(x, \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{x^2 + (\gamma/2)^2} \tag{2.31}$$

und dem Ausdruck für das Matrixelement für die Absorption von zwei Photonen gleicher Frequenz aus einem Laserstrahl:

$$M_{13} = \frac{1}{\epsilon_0 \hbar} \sum_i \langle 1 | \mu | i \rangle \langle i | \mu | 3 \rangle \left(\frac{1}{\omega_{i1} - \omega} \right). \tag{2.32}$$

2.2.3 Der effektive Wirkungsquerschnitt

In Analogie zur Beschreibung der Absorption eines Photons läßt sich eine Zweiphotonenabsorptionsrate $W^{(2\gamma)}$ angeben, über die die Änderung der Besetzungsdichte des Grundzustandes N_1 definiert ist [54, 99]:

$$\frac{d}{dt} N_1 = -W^{(2\gamma)} N_1 \quad \text{mit} \quad W^{(2\gamma)} = \sigma^{(2\gamma)} \left(\frac{I}{\hbar \omega} \right)^2. \tag{2.33}$$

Dabei ist $\sigma^{(2\gamma)}$ der effektive Wirkungsquerschnitt, der das Produkt aus einem linienunabhängigen Wirkungsquerschnitt $\sigma_0^{(2\gamma)}$, dem normierten Linienprofil $g(\Omega_{13} - 2\omega)$ und dem sogenannten photonenstatistischen Faktor $G^{(2)}$ ist:

$$\sigma^{(2\gamma)} = \sigma_0^{(2\gamma)} g(\Omega_{13} - 2\omega) G^{(2)}. \tag{2.34}$$

$G^{(2)}$ trägt der chaotischen Multimodenstruktur des verwendeten Laserstrahls Rechnung und ist definiert durch die Autokorrelation zweiter Ordnung des zeitlichen Intensitätsverlaufes des Laserpulses [100]:

$$G^{(2)} = \frac{\langle f^2(t) \rangle}{\langle f(t) \rangle^2}. \tag{2.35}$$

Eine ausführliche Darstellung findet sich dazu bei *Loudon* [100], der für eine chaotische Quelle zeigt, daß $G^{(2)} = 2$ gilt. In der experimentellen Arbeit von *Bischel et al.* [54] wird für einen schmalbandigen ArF-Laser ebenfalls ein Faktor $G^{(2)} = 2$ angenommen: Die damit berechneten Wirkungsquerschnitte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen. Für die in dieser Arbeit genutzte UV-Strahlung, die durch stimulierte Raman-Streuung aus der Strahlung eines 'geseedeten' ArF-Lasers entsteht, wird daher ebenfalls der photonenstatistische Faktor $G^{(2)} = 2$ gesetzt.

Aus Gl.(2.33) läßt sich auch ein Zusammenhang für die absorbierte Intensität herleiten:

$$\frac{d}{dz} I = -2N\sigma^{(2\gamma)} \frac{I^2}{\hbar\omega}. \tag{2.36}$$

Vergleicht man Gl.(2.36) mit Gl.(2.30) so ergibt sich in Übereinstimmung mit störungstheoretischen Herleitungen [54, 99, 101] ein Zusammenhang zwischen dem durch Gl.(2.32) gegebenen Matrixelement M_{13} und dem Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt $\sigma_0^{(2\gamma)}$:

$$\sigma_0^{(2\gamma)} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 |M_{13}|^2. \tag{2.37}$$

Die Berechung von M_{13} ist wegen der Summation über alle atomaren bzw. molekularen Zustände nicht trivial. Dies gilt insbesondere für größere Atome oder Moleküle; hier ist nur ein kleiner Teil der Resonanzen bekannt. Gerechnete Matrixübergangselemente für atomaren Wasserstoff für die Absorption von zwei Photonen unterschiedlicher Frequenzen und Polarisation finden sich bei *Tung et al.* [102] sowie *Gontier et al.* [103].

Speziell für den hier behandelten Fall der Absorption aus einem linear polarisierten Laserstrahl gilt, daß das Matrixelement für den Übergang $1s \to 3s$ fast eine Größenordnung kleiner ist als das Element für den Übergang $1s \to 3d$. Im folgenden wird daher nur die starke Anregung in das $3d$-Niveau behandelt.

Die in [102] in atomaren Einheiten angegebenen Matrixelemente $\mathcal{M}$ sind mit dem Matrixelement M_{13} dieser Arbeit verknüpft durch die Beziehung:

$$|M_{13}|^2 = 3.4679 \cdot 10^{-48}\,\mathrm{cm}^6 \cdot \mathcal{M}(a.u.)\,. \tag{2.38}$$

Das Element $|M_{13}|^2$ für den Übergang $1s \to 3d$ berechnet sich so zu $|M_{13}|^2 = 1.205 \cdot 10^{-46}\ \mathrm{cm}^6$.

In Gl.(2.30) wird das Linienprofil durch eine Lorentz-Verteilung mit der inversen natürlichen Lebensdauer als volle Halbwertsbreite beschrieben. Im Experiment muß allerdings zusätzlich die inhomogene Linienverbreiterung $\Delta\omega_{\mathrm{D}}$ durch den Doppler-Effekt der sich bewegenden Teilchen und die endliche spektrale Breite $\Delta\omega_{\mathrm{L}}$ der verwendeten Laserstrahlen mit in Betracht gezogen werden. Unter der Annahme, daß die spektrale Intensitätsverteilung ebenfalls ein Gauß-Profil hat und beide Verbreiterungmechanismen groß gegen die natürliche Linienbreite sind, kann diese vernachlässigt werden und das normierte Linienprofil ergibt sich bei der Teilnahme von zwei Photonen am Absorptionsprozeß aus der Faltung dreier Gauß-Verteilungen [104]:

$$\mathcal{G}(\Omega_{31} - 2\omega, \Delta\omega_{2\gamma}) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}}\,\frac{1}{\Delta\omega_{2\gamma}}\exp\left(-4\ln 2\left(\frac{\Omega_{31} - 2\omega}{\Delta\omega_{2\gamma}}\right)^2\right) \tag{2.39}$$

mit der vollen Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_{2\gamma} = \sqrt{\Delta\omega_{\mathrm{D}}{}^2 + 2\Delta\omega_{\mathrm{L}}{}^2}. \tag{2.40}$$

Die Doppler-Breite ist gegeben durch [79]:

$$\Delta\omega_{\mathrm{D}} = \frac{\Omega_{13}}{c}\sqrt{8k_BT\ln 2/m_H}. \tag{2.41}$$

Direkt auf der Resonanz läßt sich Gl.(2.39) vereinfachen durch

$$\mathcal{G}(0, \Delta\omega_{2\gamma}) = \frac{0.94}{\Delta\omega_{2\gamma}} \simeq \frac{1}{\Delta\omega_{2\gamma}}. \tag{2.42}$$

Bei verschwindender Laserlinienbreite skaliert der effektive Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt also umgekehrt proportional mit der Doppler-Breite des angeregten Überganges und ist damit auch indirekt von der Temperatur abhängig.

Für den Fall der direkten Zweiphotonenresonanz läßt sich jetzt ein effektiver Absorptionsquerschnitt bei 300 °K angeben:

$$\sigma^{(2\gamma)} = 1.48 \cdot 10^{-46}\mathrm{cm}^4\mathrm{s}. \tag{2.43}$$

Im Falle der TALIF ist für die Stärke des Signals nicht die Anzahl der aus dem Grundzustand angeregten Atome, sondern die Besetzungsdichte des angeregten Zustandes am Endes des Laserpulses ausschlaggebend. Diese Dichten müssen, wie noch gezeigt wird, nicht identisch sein. Vernachlässigt man allerdings eine Änderung der Besetzung des Grundzustandes N_1 sowie eine Abregung durch eine sofort einsetzende Fluoreszenz, so folgt aus

$$\frac{d}{dt}N_3 = N_1\sigma^{(2\gamma)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^2 \tag{2.44}$$

für die Besetzung des angeregten Zustandes am Ende eines zeitlichen Gaußförmigen Laserpulses mit der vollen Halbwertsbreite $\Delta\tau$:

$$N_3 = N_1\sigma^{(2\gamma)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^2 \Delta\tau\sqrt{\frac{2\ln 2}{\pi}}. \tag{2.45}$$

Das Signal skaliert also linear mit der Grundzustandsdichte und quadratisch mit der Laserintensität. Zusätzlich kann über die Frequenzabhängigkeit von $\sigma^{(2\gamma)}$ aus der Doppler-Verbreiterung des Linienprofils die Temperatur bestimmt werden.

Eine exakte Lösung erfordert allerdings eine zeitabhängige Lösung für die Grundzustandsdichte aus Gl.(2.33). Damit lassen sich dann über ein einfaches Ratenmodell Aussagen über das Eintreten von Sättigung, d.h. der Abweichung von der quadratischen Intensitätsabhängigkeit, machen. Desweiteren hängt die Effiziens, d.h. das Verhältnis zwischen eingestrahlten und detektierten Photonen bei der TALIF, ganz entscheidend vom Verzweigungsverhältnis des angeregten Niveaus ab. Das in dieser Arbeit überwiegend angeregte $3d$-Niveau hat nur die Möglichkeit eines erlaubten elektrischen Dipolüberganges nach $2p$, erlaubt also eine sehr effiziente Beobachtung [62]. Bei höheren Drücken kann es allerdings durch Stöße zu einer Umverteilung der Besetzung insbesondere in das benachbarte $3p$-Niveaus kommen (engl.:*state mixing*) [18], von wo eine sehr effektive Abregung nach $1s$ bei gleichzeitiger Emission eines VUV-Photons bei L_β möglich ist. Durch Stöße kann es desweiteren zu einer strahlungslosen

Abregung des Atoms kommen. Zusammengefaßt werden diese beiden Prozesse unter dem Oberbegriff der Stoßabregung. Ein weiterer möglicher Verlustkanal ist die Photoionisation des Atoms aus dem angeregten Niveau durch ein drittes UV-Photon. Diese Einschränkungen der TALIF sollen auch für einen späteren kritischen Vergleich mit der DRFWM näher erläutert werden.

2.2.4 Sättigung durch Entvölkerung und Photoionisation

Die Integration von Gl.(2.33) liefert die für eine genaue Behandlung von Sättigungseffekten benötigte zeitabhängige Änderung der Grundzustandsdichte N_1. Auf der Zeitskala der Laserpulse läßt sich dabei eine Wiederauffüllung des Niveaus durch Fluoreszenzabregung vernachlässigen :

$$N_1(t) = N_0 \exp\left(- \frac{\sigma^{(2\gamma)}}{(\hbar\omega)^2} \int_0^t I^2(t')dt' \right). \tag{2.46}$$

N_0 bezeichnet dabei die Dichte vor Einsetzen des Laserpulses. Wenn der Exponent in Gl.(2.46) in die Nähe von eins kommt, sollte dies zu einer merklichen Änderung im Absorptionsverhalten führen, da dann eine nicht mehr zu vernachlässigende Entleerung des Grundzustandes stattfindet.

Die Besetzungsdichte des angeregten Zustandes ergibt sich dann einfach aus $N_3(t) = N_0 - N_1(t)$. Für ein Gauß-förmiges Zeitverhalten des Laserpuls läßt sich eine analytische Lösung für die Grundzustandsdichte Gl.(2.46) am Ende eines Laserpulses angeben: Schon bei Intensitäten von einigen 10^8 Wcm^{-2} geht die quadratische Abhängigkeit von der Laserintensität infolge einer Entleerung des Grundzustandes verloren. Bei dieser Intensität werden etwa 10% aller Teilchen angeregt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Intensität müssen allerdings noch zwei weitere Effekte mit in Betracht gezogen werden. Analog zum Prozeß der Absorption und Emission eines Photons gibt es neben der Zweiphotonenabsorption auch die Möglichkeit der stimulierten Zweiphotonenemission, die eine Inversion und damit eine völlige Entleerung des Grundzustands verhindert. Die Rate ist dabei identisch mit der für die Zweiphotonenabsorption. Durch die Verwendung linear polarisierter Laserstrahlung, die nur Übergänge mit $\Delta m = 0$ erlaubt, kann auf die sonst notwendige Berücksichtigung des Verhältnisses der Entartungsgrade verzichtet werden.

Bei höheren Intensitäten und zunehmender Besetzung des angeregten Niveaus nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß es durch ein drittes UV-Photon zu einer Photoionisation aus dem angeregten Zustand kommt. Durch diesen über den angeregten Zustand möglichen Verlustkanal wird die Besetzung im angeregten Zustand abgebaut und so die Rate für die stimulierte Zweiphotonenemission klein gehalten: eine völlige Entleerung des Grundzustands ist also bei genügend hohen Intensitäten durchaus möglich. Eine Abschätzung des Wirkungsquerschnittes für die Photoionisation läßt sich mit der Kramer'schen Formel vornehmen [105]:

$$\sigma^{(PI)} = \frac{64}{3}\frac{\alpha}{\sqrt{3}}\left(\frac{R_H}{\hbar\omega}\right)^3\frac{\zeta^4}{n^5}\pi a_0^2 = 3.7\cdot 10^{-19}\mathrm{cm}^2. \tag{2.47}$$

α ist dabei die Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante, R_H die Rydberg-Konstante, a_0 der Bohr'sche Atomradius, n die elektronische Hauptquantenzahl des angeregten Atoms und ζ der Ionisierungsgrad.

Der einfache Zusammenhang $N_3(t) = N_0 - N_1(t)$ ist nun nicht mehr gültig. Die korrekte Beschreibung erfolgt jetzt durch zwei gekoppelte Ratengleichungen für den Grund- und den angeregten Zustand:

$$\frac{d}{dt}N_1(t) = \sigma^{(2\gamma)}\left(\frac{I(t)}{\hbar\omega}\right)^2\Big(N_3(t) - N_1(t)\Big), \tag{2.48a}$$

$$\frac{d}{dt}N_3(t) = \sigma^{(2\gamma)}\left(\frac{I(t)}{\hbar\omega}\right)^2\Big(N_1(t) - N_3(t)\Big) - \sigma^{(PI)}\frac{I(t)}{\hbar\omega}N_3(t). \tag{2.48b}$$

Da sich eine einfache zeitaufgelöste analytische Lösung nicht mehr angeben läßt, erfolgt die Lösung numerisch durch ein Runge-Kutta-Verfahren. Abb.2.3 zeigt die zeitaufgelöste Lösung der Ratengleichungen für einen Gauß-förmigen Laserpuls mit einer vollen Halbwertsbreite von $\Delta\tau = 2.5$ ns. Zusätzlich ist noch die Besetzung des Kontinuums durch Photoionisation angegeben. Die Besetzung des angeregten Niveaus steigt stetig mit größer werdender Intensität an. Nach Erreichen der maximalen Laserintensität überwiegen allerdings die Verluste im angeregten Niveau durch Photoionisation und stimulierte Zweiphotonenemission. Durch die hohe Besetzung des angeregten Niveaus ist das Verhältnis der Raten für Emission und Absorption beinahe gleich: Die weitere Entleerung des Grundzustandes erfolgt nun nur noch sehr schwach.

Trägt man die Besetzungsdichten am Ende des Laserpulses gegen die Intensität auf, ergibt sich ein Verlauf wie in Abb.2.4. Im Vergleich dazu sind die analytischen Lösungen für eine vernachlässigte Entleerung des Grundzustandes nach Gl.(2.45) und bei Berücksichtigung einer Entleerung nach Gl.(2.46) angegeben.

Der Prozeß der Photoionisation führt bei höheren Intensitäten zu einer völligen Entleerung des Grundzustandes. Durch die Berücksichtigung der sti-

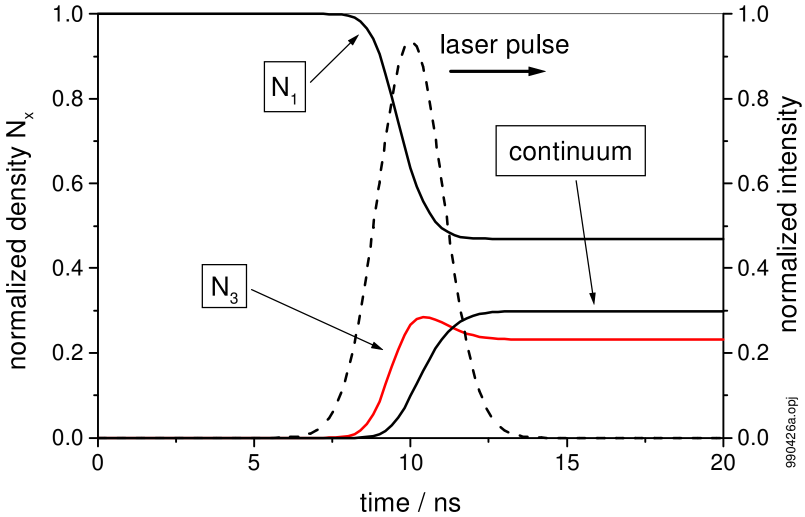

Abbildung 2.3: Zeitaufgelöste Ratengleichungen (2.48a,2.48b) für einen Gauß-förmigen Laserpuls mit $\Delta\tau = 2.5$ ns. Aufgetragen ist die zeitliche Entwicklung der normierten Besetzungsdichte des Grundzustandes N_1, des angeregten Niveaus N_3 und des durch Photoionisation gefüllten Kontinuums. Die eingesetzte Laserintensität entspricht dabei der Intensität, für die N_3 in Abb.2.4 maximal wird. Bezogen auf die rechte y-Achse ist der zeitliche Intensitätsverlauf des Laserpulses eingezeichnet.

mulierten Zweiphotonenemission wird dieser Vorgang zu höheren Intensitäten verschoben, aber nicht verhindert.

Schon bei Intensitäten von einigen 10^8 Wcm^{-2} wird die quadratische Intensitätsabhängigkeit verletzt, bei einer Intensität von 10^9 Wcm^{-2} wird bereits eine maximale Besetzungsdichte erreicht. Eine weitere Steigerung der Intensität führt nun zu einer Abnahme der Besetzungsdichte des angeregten Niveaus und damit zu einer Abnahme des Fluoreszenzsignals. Mit den Parametern des in dieser Arbeit verwendeten UV-Lasersystems entspricht die für eine maximale Besetzung des angeregten Niveaus benötigte Intensität einer Energie von ca. 1 mJ.

Desweiteren kann bei hohen Intensitäten noch zusätzlich zum Prozeß der 2+1 Photoionisation eine resonante 3γ-Photoionisation auftreten, die zu einer weiteren Entleerung des Grundzustandes und damit zu einer Abnahme der Fluoreszenzausbeute führt. Dieser Prozeß wird später wegen seiner Auswirkung auf die Skalierung des DRFWM-Signals noch eingehender untersucht.

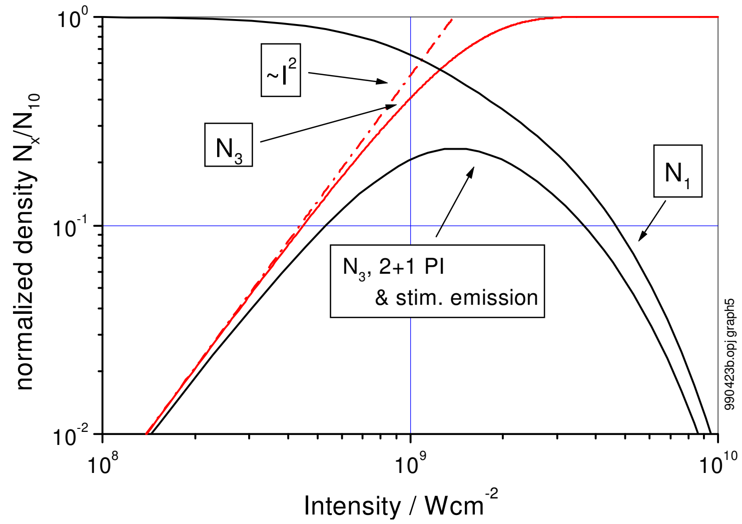

Abbildung 2.4: Lösung der Ratengleichungen (2.48a,2.48b): Aufgetragen sind die auf die Grundzustandsdichte vor dem Einsetzen des Laserpulses normierten Dichten N_1 und N_3. Zusätzlich ist eine quadratische Abhängigkeit der Besetzungsdichte nach Gl.(2.45), sowie der Verlauf der Besetzungsdichte des angeregten Zustandes nach Gl.(2.46) und dem Zusammenhang $N_3 = N_0 - N_1$ bei Entleerung des Grundzustandes angegeben.

Neben der durch die hohen UV-Intensitäten bedingten Photoionisation kann es in komplexen Molekülplasmen auch zu laserinduzierter Photodissoziation [54, 106] und sogar zur daran anschließenden Bildung von Nanostrukturen kommen [91]. Dieses Problem läßt sich in bestimmten Fällen durch die geschickte Wahl eines geeigneten anderen Anregungsschemas umgehen [60]. Für diese Arbeit hat die Photodissoziation allerdings keine Bedeutung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß insgesamt mit einer maximalen Fluoreszenzausbeute von einigen Prozent zu rechnen ist.

Diese wenigen Prozent können jedoch bei höheren Dichten zu einem weiteren unerwünschten Prozeß führen: Da das $n = 2$ Niveau bei $T = 300$ °K keine nennenswerte Besetzung aufweist, kann leicht eine Inversion zwischen dem ersten und zweiten angeregten Niveau erreicht werden. Für ein am Anfang des Fokus erzeugtes Fluoreszenzphoton, daß in Richtung des Laserstrahls emittiert wird, besteht dann die Möglichkeit einer Verstärkung durch stimulierte Emission (*Amplified Spontaneous Emission*, ASE). Dies führt zu einem Abweichen von der isotropen Ausstrahlung des Fluoreszenzlichtes und damit zum Verlust der Abhängigkeit $\propto NI^2$.

Da es für die ASE keine Schwelle gibt, definiert man im Bereich der Kleinsignalverstärkung $I(z) = I_0 e^{g(z)}$ eine Verstärkung von $g \geq 30$ als ausreichend für das Auftreten von ASE [85, 107].

Damit läßt sich eine einfache Abschätzung für die notwendige Dichte im angeregten Zustand angeben:

$$N_3 > \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\Delta\omega_{\mathrm{D}}}{A_{32}L}. \tag{2.49}$$

Einsetzen der entsprechenden Größen für Dopplerverbeiterung $\Delta\omega_{\mathrm{D}}$, Frequenz ω und Übergangswahrscheinlichkeit A_{32} des H_α-Überganges und der Länge des Fokus L ergibt eine für das Auftreten von ASE notwendige Besetzungdichte im zweiten angeregten Zustand von einigen 10^{12} cm^{-3}. Dies entspricht bei einer Anregungseffiziens von einigen Prozent einer Grundzustandsdichte von einigen 10^{14} cm^{-3}. Um ein Auftreten von ASE zu vermeiden, muß also notwendigerweise durch eine Abschwächung der Laserstrahlung, eine zu hohe Besetzung des angeregten Niveaus vermieden werden. Dies ist in der Regel unproblematisch, da aufgrund der hohen Dichten das Fluoreszenzsignal immer noch stark genug für eine Detektion ist.

Diese Dichten werden in der hier genutzten RF-Entladung nur in Ausnahmefällen erreicht; in der zum Kalibrieren der TALIF verwendeten Mikrowellenentladung sind solche Teilchendichten allerdings möglich. Bei [108, 109] wird die laserinduzierte stimulierte Emission daher zur Detektion von atomarem Wasserstoff in einer Mikrowellenentladung genutzt.

2.2.5 Sättigungsverbreiterung

Es wurde gezeigt, daß bei hohen Laserintensitäten die $\propto I^2$- Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals verloren geht, was im Experiment zu einer falschen Bestimmung der Grundzustandsdichte führen kann. Der Effekt der Sättigung kann allerdings auch einen Einfluß auf die spektrale Breite des Linienprofils haben.

Da die Faltung mit den Laserprofilen und der Maxwell-verteilten Teilchendichte bereits im Ausdruck von $\sigma^{(2\gamma)}$ (Gl.(2.34)) enthalten ist, kann die Ratengleichung (2.48b) ohne den Ausdruck für die Photoionisation direkt gelöst werden. Die normierte, frequenzabhängige Teilchendichte im angeregten Zustand N_3 am Ende eines Gauß-förmigen Laserpulses ergibt sich dann wie folgt:

$$N_3(\omega) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^2 \Delta\tau \sqrt{\frac{2\ln 2}{\pi}} G^{(2)} \sigma_0^{(2\gamma)} \mathcal{G}(\Omega_{13} - 2\omega, \Delta\omega_{2\gamma})\right]. \tag{2.50}$$

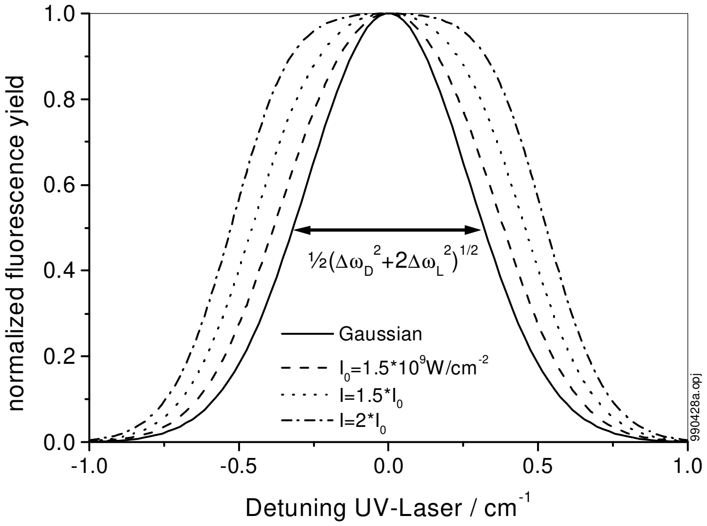

Abbildung 2.5: Verbreiterte Linienprofile durch Sättigung. Zum Vergleich das ungesättigte Gauß-förmige Linienprofile, wie es sich durch den Ausdruck für $\sigma^{(2\gamma)}$ für eine Temperatur von T = 300 °K und einer Laserlinienbreite von $\Delta\omega_{\mathrm{L}} = 0.3$ cm^{-1} ergibt.

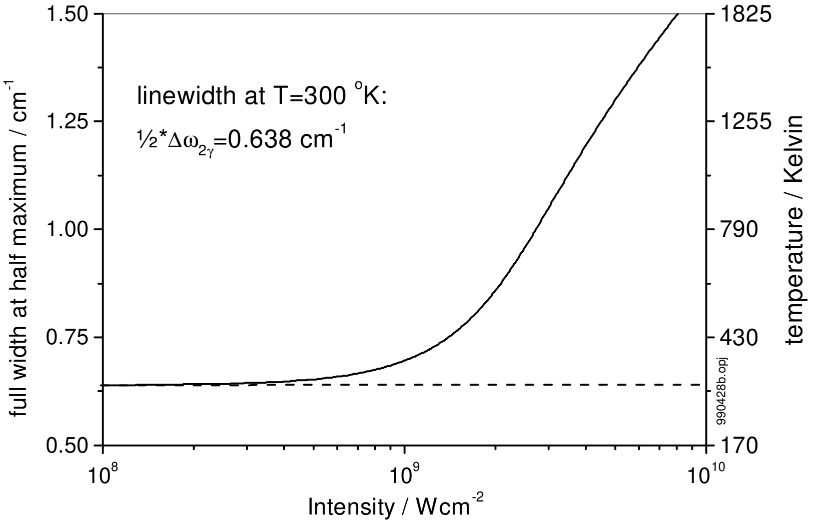

Abbildung 2.6: FWHM der mit Gl.(2.50) berechneten Linienprofile gegen die Laserintensität. Die gestrichelte Gerade entspricht der FWHM des unverbreiterten Gauß-förmigen Profils aus Abb.2.5 für 300 °K .

Abb.2.5 zeigt einige Linienprofile für unterschiedliche Intensitäten des UV-Lasers, wie sie auch in dieser Arbeit erreicht werden können.

Trägt man die volle Halbwertsbreite der sättigungsverbreiterten Profile gegen die Intensität auf, so zeigt sich, daß oberhalb einer Intensität von $I = 5 \cdot 10^8$ Wcm^{-2} eine deutliche Verbreiterung erfolgt. Die Entleerung des Grundzustandes verursacht also auch eine spektrale Verbreiterung der gemessenen Profile.

Besonders kritisch ist diese Verbreiterung, wenn aus der Linienbreite über Gl.(2.40) und Gl.(2.41) die Temperatur bestimmt werden soll. Wie Abb.2.6 zeigt, ergeben sich durch den quadratischen Zusammenhang $T \propto \Delta\omega_{2\gamma}^2$ schon für kleine Werte der Sättigungsverbreiterung große Temperaturabweichungen. Die Skalierung macht auch deutlich, daß für eine zuverlässige Temperaturbestimmung eine sehr präzise Bestimmung der Halbwertsbreite nötig ist.

2.2.6 Stoßabregung

Bei hohen Drücken kann es zu einer strahlungslosen Abregung des angeregten Atoms durch Stöße mit anderen Atomen und insbesondere Molekülen kommen. Diese Stoßabregung (engl. *Quenching*) führt zu einer effektiven Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Niveaus und zu einer Verminderung der Zahl der fluoreszierenden Atome. Der Effekt läßt sich durch ein erweitertes Ratenmodell beschreiben:

$$\frac{d}{dt}N_3(t) = -\sum_i A_{3i}N_3 - \sum_q (k_q N_q)N_3. \tag{2.51}$$

Betrachtet wird also der Fall einer von der anregenden Laserstrahlung zeitlich getrennten Fluoreszenz von $n = 3$ in alle durch Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge erlaubten Niveaus $n = i$ mit der Übergangswahrscheinlichkeit A_{3i}. Die strahlungslose Stoßabregung wird durch den Ratenterm $k_q N_q$ beschrieben: N_q ist dabei die Anzahldichte der unterschiedlichen quenchenden Teilchensorten und k_q der dazu gehörige Quenchkoeffizient.

Die Anzahl der bei der Wellenlänge von H_α aus dem Volumen ΔV pro Zeitintervall emittierten Fluoreszenzphotonen n_{Fl} ist gegeben durch:

$$\frac{d}{dt}n_{Fl} = -\Delta V\, N_3(t)A_{32} = -\Delta V\, A_{32}N_{30}\exp\Big(-\big(\textstyle\sum_i A_{3i}+\sum_q k_q N_q\big)t\Big). \tag{2.52}$$

N_{30} beschreibt dabei die Teilchendichte am Ende des Laserpulses und ist durch Gl.(2.45) gegeben. Integration des Fluoreszenzsignals bezüglich der Zeit liefert das eigentliche TALIF-Signal:

$$n_{Fl} = \Delta V\, N_1 W^{(2\gamma)}\Delta\tau\sqrt{\frac{2\ln 2}{\pi}}\frac{A_{32}}{\sum_i A_{3i} + \sum_q k_q N_q}. \tag{2.53}$$

Im Falle quenchender Stöße wird das TALIF-Signal also um den Faktor $1/(1+X)$ mit $X = \sum_q k_q N_q / \sum_i A_{3i}$ abgeschwächt. Zur Korrektur wird neben den Übergangswahrscheinlichkeiten A_{3i} und der Anzahldichte N_q der quenchenden Teilchen der jeweilige Ratenkoeffizient k_q benötigt. Die Bestimmung von k_q kann z.B. aus Lebensdauermessungen analog zu Gl.(2.52) erfolgen [17].

In diesem Experiment ist nur der molekulare Wasserstoff als Quenchpartner von Bedeutung. Aus Gl.(2.53) folgt mit einem gemessenen Quenchkoeffizienten von $k_q = 3.6 \cdot 10^9$ cm^{3}s^{-1} (siehe Kap.5.1.2), daß schon bei Drücken von 50 Pa eine Abschwächung der Fluoreszenz um ca. 40% erfolgt.

Ebenfalls durch Stöße kann eine Zustandsmischung, das sog. *state mixing*, verursacht werden, dessen Einbindung in ein Ratenmodell aber deutlich komplexer ist. Die wesentlichen Effekte sollen hier in einer phänomenologischen Darstellung beschrieben werden: Bei der TALIF am Wasserstoff erfolgt die Anregung, bedingt durch die Auswahlregeln, nach $3s$ und $3d$, wobei das Besetzungsverhältnis durch den Quotienten der Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte zu $\sigma^{(2\gamma)}_{1s\to 3d}/\sigma^{(2\gamma)}_{1s\to 3s} \approx 8$ gegeben ist [102]. Die durch Stöße hervorgerufene Umverteilung führt in erster Linie zu einer Verschiebung der Besetzungspopulation vom $3d$- ins $3p$-Niveau. Das $3s$-Niveau bleibt von solchen Umverteilungen weitestgehend verschont, da die statistische Verteilung auf die Niveaus $3s, p, d$ entsprechend ihres Entartungsgrades zu $1:3:5$ erfolgt [18], d.h. auch hier besitzt das $1s$-Niveau wieder eine relative Population von $1:8$.

Bei einer mittleren Lebensdauer des $3p$-Niveaus, die gut eine Größenordnung kürzer ist als die des $3d$-Niveaus, erfolgt entsprechend dem Verzweigungsverhältnis von ca. $1:9$ eine überwiegende Fluoreszenz auf dem L_β-Übergang. Nur die verbleibenden 10% können noch detektiert werden. Betrachtet man den Fall einer vollständigen Zustandsmischung, so wird das zeitintegrierte Fluoreszenzsignal durch das Verhältnis der zustandsgemittelten Übergangswahrscheinlichkeiten der beteiligten Niveaus bestimmt:

$$n_{Fl} \propto \frac{A_{32}}{A_{32} + A_{31}} = 0.44 \quad . \tag{2.54}$$

Die Fluoreszenzausbeute bei der Wellenlänge von H_α geht also auf 44 % des ungestörten Wertes zurück. Wegen der kurzen Lebensdauer erfolgt dabei ein hoher Anteil der Fluoreszenz über den $3p \to 2s$-Übergang. Im Vergleich dazu verringert sich die Lebensdauer im Verhältnis zum ungestörten Fall nur auf $A_{3d2p}/(A_{32} + A_{31}) = 65\%$. Allein aus Lebensdauermessungen ist also eine Bestimmung des Einflußes des state mixing nicht möglich. Desweiteren ist auch eine Einbindung in den oben vorgestellten Formalismus nicht möglich. Dies folgt zum einen daraus, daß der atomare Wasserstoff selbst an dem Stoßprozess maßgeblich beteiligt ist, zum anderen aber aus Gl.(2.53), da mit zunehmender Teilchendichte die Lebensdauer gegen Null konvergiert. Die Lebendauer im Falle einer vollständigen Zustandsmischung ist allerdings durch die inverse zustandsgemittelte Übergangswahrscheinlichkeit $\bar{A}_{32}+\bar{A}_{31}$ gegeben. Als zusätzliche Komplikation kann sich bei hohen atomaren Dichten die mögliche Reabsorption der in Folge eines state mixing emittierten L_β-Strahlung erweisen, die zu einer erneuten anschließenden Fluoreszenz bei H_α führt.

Bei *Preppernau et al.* [18] wird für molekularen Wasserstoff als quenchendes Molekül gezeigt, daß der Effekt des state mixing erst oberhalb von 200 Pa einen meßbaren Einfluß hat und dort zu einer Fluoreszenzausbeute führt, die über derjenigen liegt, die sich rechnerisch aus der alleinigen Angabe eines Stoßkoeffizienten ergibt, der bei kleinen Drücken bestimmt wurde.

Die in der Literatur [18, 110] angegebenen Quenchkoeffizienten wurden zum überwiegenden Teil bei höheren Drücken bestimmt: Hier kann der Einfluß quenchender Stöße mit Molekülen auf die Lebensdauer und die Intensität des Fluoreszenzsignals nicht von einem durch den Effekt des state mixing verursachten Einfluß unterschieden werden. Da in dieser Arbeit die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung von Lebensdauern bestand, wurde unter denselben äußeren Bedingungen, die auch bei den anschließenden TALIF-Messungen herrschen, ein Quenchkoeffizient ermittelt (Kap.5.1.2).

Die qualitative Beschreibung für die Abhängigkeiten und das Verhalten des TALIF-Signals wurde hier mit dem in Abschnitt 2.1 hergeleiteten Formalismus erfolgreich angewandt. Dabei wird der Einfluß der Entleerung des Grundzustandes und einer Photoionisierung aus dem angeregten Zustand durch ein drittes UV-Photon mit Hilfe eines einfachen Ratenmodells beschrieben. Es zeigt sich, daß bei den in dieser Arbeit vorliegenden Laserintensitäten Sättigungseffekte unbedingt berücksichtigt werden müssen. Mit dem gleichen Formalismus erfolgt im nächsten Abschnitt 2.1 eine nähere theoretische Untersuchung der bei der DRFWM zu erwartenden Abhängigkeiten.

Kapitel 3

Doppeltresonante Vierwellenmischung

3.1 Qualitative Beschreibung der DRFWM

3.1.1 Einführung

In diesem Abschnitt erfolgt eine theoretische Beschreibung der doppeltresonanten Vierwellenmischung (DRFWM) am atomaren Wasserstoff mit den oben vorgestellten Methoden der nichtlinearen Optik. Bei der Vierwellenmischung wird, wie in Abschnitt 2.1 gezeigt, eine vierte Welle aus der von den drei eingestrahlten Wellen induzierten Polarisation erzeugt. Der Proportionalitätsfaktor für die Größe der induzierten Polarisation ist dabei die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$. Die Größe der Suszeptibilität wird u.a. durch die spektrale Nähe der eingestrahlten Laserstrahlung zu einer atomaren oder molekularen Resonanz bestimmt. Ein Beispiel für die Frequenzabhängigkeit ist die kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung (CARS): Hier setzt sich das Signal aus einem nichtresonanten Untergrund und, wenn die Frequenz der Stokes-Laserstrahlung in die Nähe einer molekularen Resonanz kommt, einem resonanten Signal zusammen [65].

Da die zu erwartende Größe der Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}$ in atomarem Wasserstoff klein ist, nutzt man zugleich die Nähe von zwei Resonanzen aus. Zum einen wird UV-Laserstrahlung bei einer Wellenlänge von 205 nm, resonant zum Zweiphotonenübergang $n = 1 \rightarrow n = 3$, eingestrahlt. Hierbei handelt es sich um dieselbe Resonanz, die bei TALIF-Messungen mit einer anschließenden Fluo-

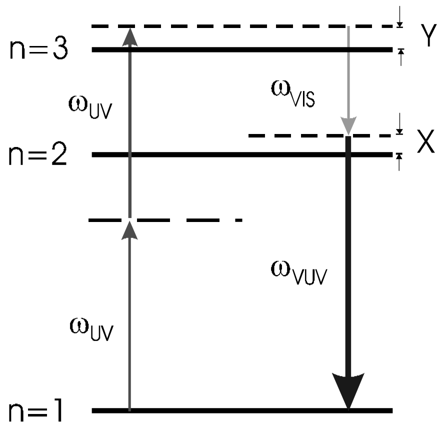

Abbildung 3.1: Vereinfachtes Energieniveauschema des atomaren Wasserstoffs für die doppeltresonante Vierwellenmischung. Eingezeichnet sind sowohl eingestrahlten Wellen im UV-Spektralbereich bei 205 nm, resonant zum Zweiphotonenabsorption $n = 1 \rightarrow n = 3$, und die Welle im sichtbaren Spektralbereich bei H_α, als auch die erzeugte Welle bei L_α.Die Größen X,Y bestimmen die jeweilige Verstimmung der Laserfrequenzen von den atomaren Resonanzen.

reszenz u.a. bei H_α ausgenutzt wird. Zusätzlich wird aber Laserstrahlung im sichtbaren Spektrum bei der Wellenlänge von H_α bei 656 nm eingestrahlt. Die induzierte Polarisation oszilliert dann bei der Differenzfrequenz, entsprechend der Wellenlänge von L_α von 121 nm im VUV. Bedingt durch die spektrale Nähe der eingestrahlten Wellen, speziell der VIS-Laserstrahlung, zu den atomaren Resonanzen, wird aber nicht nur die Größe von $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$erhöht, sondern auch die Empfindlichkeit für Effekte, die ebenfalls mit der spektralen Nähe zu einer Resonanz verbunden sind, wie zum Beispiel die lineare Absorption. Der in Abschnitt 2.1.3 angegebene Ausdruck für die nichtresonante Differenzfrequenzmischung Gl.(2.22) muß also entsprechend modifiziert werden.

Daher wird im folgenden zuerst eine Lösung der gekoppelten Wellengleichungen für den Fall der linearen Absorption vorgestellt. Anschließend wird der verallgemeinerte Fall der Sättigung durch die nichtlineare Zweiphotonenabsorption eines VIS- und eines VUV-Photons beschrieben. Hiermit lassen sich die zu erwartenden qualitativen Abhängigkeiten von der Wasserstoffdichte und der Intensität der beteiligten Laserstrahlen zeigen.

Um Angaben über das Frequenzverhalten der DRFWM machen zu können, müssen die Suszeptibilitäten für die Erzeugung der Signalwelle $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$und deren Abschwächung durch Ein- bzw. Zweiphotonenabsorption $\chi^{(1)}$ bzw. $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ bestimmt werden. Daran schließt sich eine eher phänomenologischen Beschreibung des Einflußes des AC-Stark-Effektes auf die Erzeugung eines Signals durch doppeltresonante Vierwellenmischung an. Mit dem so geschaffenen Formalismus ergibt sich die Möglichkeit quantitative Aussagen über die zu erwartende Größe des DRFWM-Signals und eine untere Detektionsschwelle zu machen. Die vorgestellten Rechnungen entsprechen dabei zu weiten Teilen der Arbeit von *U. Czarnetzki* [111]; insbesondere die Faltungen der Ausdrücke für die Suszeptibilitäten mit der gauß-förmigen Doppler-Verteilung und die Einbindung des AC-Stark-Effektes werden dort ausführlich erläutert.

Den Abschluß des Kapitels bildet eine Untersuchung der Auswirkung der intensiven UV-Laserstrahlung, die neben der doppeltresonanten Vierwellenmischung weitere nichtlineare Prozesse im Medium induziert und somit zu einer Abweichung von den bisher behandelten Gesetzmäßigkeiten führen kann.

Wie in Kap.2.1 angedeutet, läßt der vektorielle Charakter der Phasendifferenz $\Delta\boldsymbol{k}$ zwischen den eingestrahlten Wellen unterschiedliche Einstrahlungsgeometrien zu. Dies hat aber Auswirkung auf die Wechselwirkungslänge L und damit wegen $I_{\mathrm{VUV}} \propto L^2$ auch auf die erzeugte VUV-Intensität. Daher werden am Anfang dieses Kapitels zwei unterschiedliche Konzepte der Einstrahlung der erzeugenden Wellen vorgestellt, die bei der experimentellen Realisierung beachtet werden müssen.

3.1.2 Überlegungen zur Einstrahlungsgeometrie

In Abschnitt 2.1.3 wurde gezeigt, daß eine notwendige Bedingung für die Vierwellenmischung eine verschwindende Phasenfehlanpassung $\Delta\boldsymbol{k}L$ ist. Bei konstanter Wechselwirkungslänge L wird die Größe der Phasenfehlanpassung also bestimmt durch die Differenz der Wellenvektoren:

$$\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{VUV}} - 2\boldsymbol{k}_{\mathrm{UV}} + \boldsymbol{k}_{\mathrm{VIS}}. \tag{3.1}$$

Neben der bisher behandelten kollinearen Einstrahlung, die es erlaubt die Differenz der Wellenvektoren und damit die Phasenanpassung skalar zu behandeln, ergibt sich aus dem vektoriellen Charakter eine andere Möglichkeit der Einstrahlung, die sich bei CARS-Messungen durchgesetzt hat, bei der entarteten Vierwellenmischung sogar unabdingbar ist und eine elegante Form der Trennung von Signal- und Pumpstrahlung darstellt: der 2-dimensionale *planar box* [112] oder der 3-dimensionale *folded box*-Aufbau [113].

Beim Box-Aufbau bilden die $\boldsymbol{k}$-Vektoren ein Parallelogramm (Abb.3.2); Signal- und Pumpstrahlung sind dadurch räumlich getrennt. Die Trennung läßt sich noch weiter vergrößern, indem das Parallelogramm 'gefaltet' wird: Zweckmässigerweise legt man dabei den Signalstrahl in eine Ebene mit dem Strahl, der spektral am weitesten entfernt ist: In der CARS-Terminologie ist dies der Stokes-Strahl, bei der DRFWM der VIS-Laserstrahl. Die andere Ebene bleibt dann der intensiven Pumpstrahlung im UV vorbehalten. Die endgültige Trennung von Pump- und Signalstrahl vor der Detektion erfolgt durch Blenden,

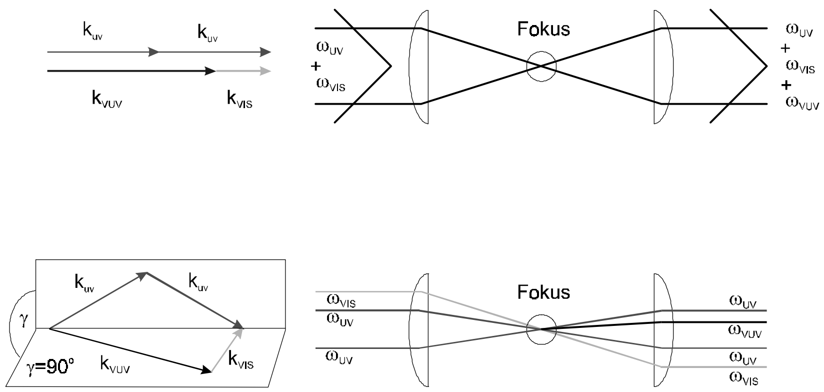

Abbildung 3.2: Mögliche Strahlgeometrien für die DRFWM. Oben: Kollineare Anordnung, die Phasenanpassung Δk ist skalar und nur vom Brechungsindex abhängig. Unten: *folded box*-Aufbau, Δk ist vektoriell. Theoretisch besteht hier die Möglichkeit, die durch den wellenlängenabhängigen Brechungsindex hervorgerufene Phasenfehlanpassung durch einen anderen Einfallswinkel auszugleichen.

während sie im Falle der kollinearen Einstrahlung durch einen Spektrographen oder ein anderes dispersives Element erfolgen muß.

Nachteil der Box-Geometrie ist, daß das Signal schon bei kleinen Abweichungen von der kollinearen Einstrahlung schnell schwächer wird. Der Grund hierfür ist die quadratische Abhängigkeit des DRFWM-Signals von der Wechselwirkungslänge L in Gl.(2.22).

Die Winkelabhängigkeit des Signals ergibt sich aus geometrischen Überlegungen [114]:

$$I_{\mathrm{VUV}} \propto L^2 \propto \frac{1}{\sin^2 \alpha}, \tag{3.2}$$

wobei α der Winkel ist, der von der optischen Achse und einem der UV-Laserstrahlen eingeschlossen wird.

Für sehr kleine Winkel, d.h. den Übergang zur kollinearen Geometrie, stimmt diese Beziehung jedoch nicht mehr. Kommt die mit Gl.(3.2) berechnete Wechselwirkungslänge in dieselbe Größenordnung wie der konfokale Parameter nach Gl.(2.23b), so läßt sich jedoch durch einfache geometrische Überlegungen eine neue Abhängigkeit angeben, die für kleine Winkel gegen den konfokalen Parameter konvergiert (Abb.3.3). Für diese Arbeit zeigt sich allerdings, daß die

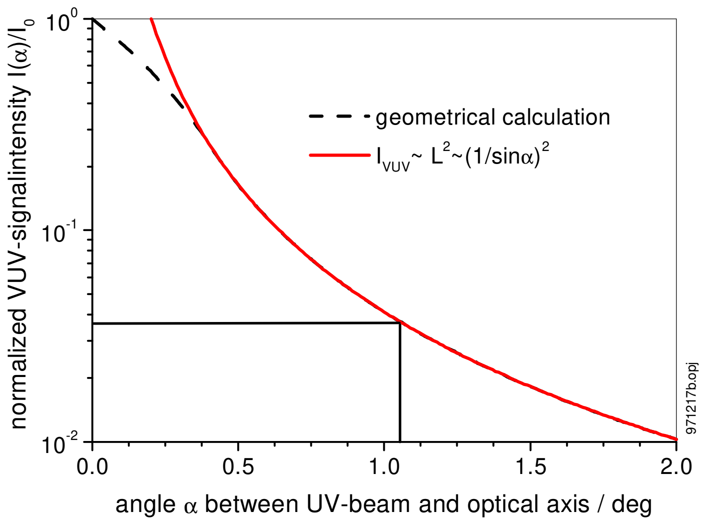

Abbildung 3.3: Abhängigkeit des DRFWM-Signals vom Winkel zwischen UV-Laserstrahl und optischer Achse. Die Intensität $I(\alpha)$ ist normiert auf die Intensität I_0 im Fall der kollinearen Geometrie. Besonders gekennzeichnet ist der Winkel, der sich aus der gezeigten Abschätzung ergibt.

Gültigkeit von Gl.(3.2) erst bei experimentell nicht mehr interessanten Winkeln verletzt wird, da dann die gewünschte räumliche Trennung zwischen VUV- und UV-Welle nicht mehr gegeben ist.

Um zu einer Abschätzung über die zu erwartende Signalintensität im Falle eines Box-Aufbaus zu gelangen, wird in Anlehnung an die experimentellen Parameter gefordert, daß der Abstand der Zentren der Strahlquerschnitte der UV- und VUV-Strahlung in der Detektionsebene 2 cm beträgt. Bei einer Entfernung von 1 m vom Fokus beträgt der Durchmesser der Laserstrahlung 1 cm. Mit einer solchen Dimensionierung des Box-Aufbaus wäre also eine deutliche Trennung von Signal- und Pumpstrahlung gewährleistet. Mit Gl.(3.2) ergibt sich eine Abnahme der Signalintensität auf ca. 3% des Wertes im Falle der kollinearen Geomtrie.

Diese Abschwächung entspricht ungefähr den Transmissionsverlusten eines im Falle der kollinearen Geometrie benötigten Spektrographen. Als nachteilig erweist sich zudem im Falle der DRFWM die schwierige Justage des Signalstrahl im VUV. Aus genannten Gründen wird in dieser Arbeit die kollineare Einstrahlung bevorzugt.

Ebenfalls in den Kontext der Strahlgeometrie gehört die Anpassung der

Querschnitte der beteiligten Laserstrahlen. Bei [114] wird für eine CARS-Anordnung mit zwei Pump- und einem Stokes-Strahl, also vom Prinzip identisch mit dem Schema der DRFWM, gezeigt, daß bei vorgegebenen Laserintensitäten für eine maximale Signalerzeugung der Stokesstrahl einen um den Faktor $1/\sqrt{2}$ kleineren Strahldurchmesser als die Pumplaserstrahlen haben muß. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Skalierung der erzeugten VUV-Intensität erklären, die mit dem Quadrat der Pumplaserintensität, aber linear mit der Stokes-Laserintensität geht.

Im Zusammenhang mit der experimentellen Realisierung der DRFWM stand die Erzeugung einer hinreichenden Intensität der UV-Laserstrahlung im Mittelpunkt. Die Intensität der sichtbaren Laserstrahlung war immer ausreichend, mußte in der Regel sogar um den Faktor 100 abgeschwächt werden. Es wurde daher auf eine beide Strahlen gleich behandelnde Strahloptimierung zu Gunsten einer Anpassung verzichtet, die den UV-Laser bevorzugt. Der Durchmesser des VIS-Laserstrahls wurde daher größer gewählt als der des UV-Laserstrahls. Dadurch erweist sich das Signal auch als weniger anfällig gegen eine Dejustierung des Strahlenganges, z.B. durch thermisches Driften des experimentellen Aufbaus oder Vibrationen.

3.1.3 Allgemeine Lösung der Wellengleichung

Als ein erster Ansatz für eine Beschreibung der Parameterabhängigkeiten der DRFWM dient die erweiterte Wellengleichung (2.12). Sie beschreibt in ihrem ersten Teil die Kopplung des erzeugten Feldes mit den eingestrahlten Feldern sowie die von der Phasenfehlanpassung abhängige Oszillation und im zweiten Teil die lineare Absorption in der Nähe der L_α-Resonanz:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{VUV}}}{\partial z} = i\frac{\omega_{\text{VUV}}}{2c}\chi^{(3)}_{\text{FWM}}(\omega_{\text{VUV}}; 2\omega_{\text{UV}}, -\omega_{\text{VIS}})\mathcal{E}^2_{\text{UV}}\mathcal{E}^*_{\text{VIS}} \exp\left(i\Delta kz\right) - \frac{\alpha}{2}\mathcal{E}_{\text{VUV}}. \quad (3.3)$$

Dabei wird wegen der geringen Dichten, außer im Ausdruck für die Differenz der Phasen der eingestrahlten Wellen Δk, der Brechungsindex $n = 1$ gesetzt und, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, Δk skalar behandelt:

$$\Delta k = k_{\text{VUV}} - 2k_{\text{UV}} + k_{\text{VIS}}. \quad (3.4)$$

Vereinfachend kann man die Annahme machen, daß der Brechungsindex n nur in der Nähe der L_α-Resonanz merklich verschieden von 1 ist. Der Ausdruck für die Phasenanpassung ändert sich dann zu:

$$\Delta k \simeq \frac{\omega_{\text{VUV}}}{c}(n_{\text{VUV}} - 1). \quad (3.5)$$

Betrachtet wird die Erzeugung einer VUV-Welle, die sich innerhalb der Wechselwirkungslänge L fortpflanzt ($\mathcal{E}_{\mathrm{VUV}}(z=0)=0$). Die Lösung der Differentialgleichung (3.3) läßt sich dann in einer Gestalt angeben, die dem Ausdruck (2.22) für die Erzeugung ohne lineare Absorption formal sehr ähnlich ist [115]:

$$I_{\mathrm{VUV}} = \frac{1}{(2c)^4}\left(\frac{\omega_{\mathrm{VUV}}L}{\epsilon_0}\right)^2 |\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}|^2 I^2_{\mathrm{UV}} I_{\mathrm{VIS}} F\big(\tfrac{\alpha L}{2}, \Delta k L\big) \tag{3.6a}$$

mit

$$F\big(\tfrac{\alpha L}{2}, \Delta k L\big) = \frac{\sinh^2(\frac{\alpha L}{4}) + \sin^2(\frac{\Delta k L}{2})}{(\frac{\alpha L}{4})^2 + (\frac{\Delta k L}{2})^2} \exp\left(-\tfrac{\alpha L}{2}\right). \tag{3.6b}$$

Die Ausdrücke für die Wirkung von Absorption und Dispersion sind dabei in (3.6b) zusammengefaßt, während der eigentliche Erzeugungsprozeß durch (3.6a) beschrieben wird.

Vernachlässigt man Absorption und Dispersion, setzt also $\alpha = \Delta k = 0$, so ist $F(0,0) = 1$. Gl.(3.6a) zeigt dann die bekannten Eigenschaften [9] und skaliert mit dem Quadrat der UV-Laserintensität, linear mit der VIS-Laserintensität und, wegen $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}} \propto N$, quadratisch mit der Wasserstoffdichte.

Im Falle vernachlässigbarer linearer Absorption $F\big(\frac{\alpha L}{2} = 0, \Delta k L\big)$ ist Gl. (3.6a) identisch mit dem Ausdruck (2.22) für die nichtresonante Differenzfrequenzmischung; die Intensität oszilliert also wie die sinc-Funktion. Eine Zunahme der Absorption führt zunächst nur zu einem 'Verschmieren' der sinc-Funktion und schlußendlich zu einem Lorentz-Profil [44]

$$F\big(\tfrac{\alpha L}{2} \gg 1, \Delta k L\big) \simeq \frac{1}{(\frac{\alpha L}{2})^2 + (\Delta k L)^2}. \tag{3.7}$$

Betrachtet man andererseits nur den Fall schwacher, linearer Absorption bei vollständiger Phasenanpassung, so geht Gl.(3.6b) über in

$$F\big(\tfrac{\alpha L}{2} \ll 1, \Delta k L = 0\big) \simeq 1 - \frac{\alpha L}{2}. \tag{3.8}$$

Das bedeutet, daß über den Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient, linearer Suszeptibilität und Dichte die N^2-Abhängigkeit aus Gl.(3.6a) verloren geht. Für große Dichten oder in direkter Nähe zur L_α Resonanz erhält man schließlich durch Einsetzen von Gl.(3.7) in Gl.(3.6a) und Ausnutzen der Beziehungen (2.8a) und (2.8b) für Real-und Imaginärteil der linearen Suszeptibilität [111]:

$$I_{\mathrm{VUV}} = \frac{1}{(2c\epsilon_0)^2} I^2_{\mathrm{UV}} I_{\mathrm{VIS}} \left|\frac{\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}}{\chi^{(1)}}\right|^2. \tag{3.9}$$

Der Prozeß ist gesättigt, und die erzeugte Intensität ist nur noch von der Intensität der eingestrahlten Laserstrahlen abhängig: Absorbierte und erzeugte Intensität sind im Gleichgewicht. Auch ein Verlängern der Wechselwirkungslänge oder ein Erhöhen der Dichte ergibt keine weitere Signalvergrößerung [44]; das Einsetzen der Sättigung ist jedoch durchaus von der Dichte abhängig.

Der Ausdruck (3.6a) zeigt, abgesehen von der linearen Einphotonenabsorption, keine Sättigungseffekte. Experimentell lassen sich jedoch Sättigungserscheinungen beobachten, die durch eine nichtlineare Zweiphotonenabsorption hervorgerufen werden. Dieser Effekt soll im nächsten Abschnitt näher untersucht werden.

3.1.4 Sättigung durch Zweiphotonenabsorption

Der wichtigste Sättigungseffekt bei der DRFWM wird nicht, wie vielleicht erwartet durch eine starke Einphotonenabsorption des VUV-Signals auf der L_α-Resonanz verursacht, sondern durch eine Zweiphotonen(re-)absorption eines VUV- und eines VIS-Photons (Abb.3.4), die im Gegensatz zur Einphotonenabsorption auch bei größeren Verstimmungen des VIS-Lasers von der H_α-Resonanz wirksam ist. Trotz der geringen Intensität des DRFWM-Signals reicht die Nähe zur L_α-Resonanz aus, um eine sehr effektive Zweiphotonenabsorptionsrate zu erzeugen. Der Prozeß der DRFWM trägt also zu seiner eigenen Sättigung bei, da mit steigender Signalintensität auch gleichzeitig die Absorptionsrate vergrößert wird.

Der Prozeß der Zweiphotonenabsorption wird im Formalismus der nichtlinearen Optik durch den Ausdruck Gl.(2.26) aus Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Damit kann die Wellengleichung (3.3) leicht um einen die nichtlineare Sättigung

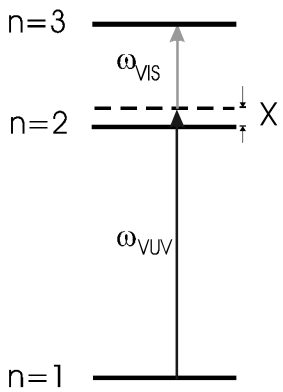

Abbildung 3.4: Vereinfachtes Energieniveauschema des atomaren Wasserstoffs für die Zweiphotonenabsorption eines VIS-und eines VUV-Photons. Die direkte Nähe zur L_α-Resonanz läßt dabei, trotz niedriger Intensitäten im VUV, eine sehr effektive Absorptionsrate zu.

beinhaltenden Term ergänzt werden:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mathcal{E}_{\text{VUV}}}{\partial z} &= i\frac{\omega_{\text{VUV}}}{2c}\chi^{(3)}_{\text{FWM}}(\omega_{\text{VUV}};2\omega_{\text{UV}},-\omega_{\text{VIS}})\mathcal{E}^2_{\text{UV}}\mathcal{E}^*_{\text{VIS}}\exp\left(i\Delta kz\right)-\frac{\alpha}{2}\mathcal{E}_{\text{VUV}}\\ &\quad+i\frac{\omega_{\text{VUV}}}{2c}\chi^{(3)}_{\text{TPA}}(\omega_{\text{VUV}};\omega_{\text{VUV}},\omega_{\text{VIS}},-\omega_{\text{VIS}})\mathcal{E}_{\text{VUV}}|\mathcal{E}_{\text{VIS}}|^2.\end{aligned}\tag{3.10}$$

Dieser Ausdruck läßt sich nach Integration und Berechnung der Intensität völlig analog zu dem schon hergeleiteten Fall ohne nichtlineare Sättigung (Gl.(3.6a), Gl.(3.6b)) umschreiben. Mit der Näherung für die Phasenfehlanpassung Gl.(3.5) läßt sich eine allgemeine nichtlineare Phasenfehlanpassung Δk angeben, die auf der schon beschriebenen Analogie zwischen der Bedeutung des Realteils der linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ und der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ beruht [111]:

$$\Delta k \simeq \frac{\omega_{\text{VUV}}}{2c}\mathrm{Re}\big(\chi^{(1)}+\frac{1}{2c\epsilon_0}I_{\text{VIS}}\chi^{(3)}_{\text{TPA}}\big).\tag{3.11}$$

Entsprechend läßt sich über die Imaginärteile auch eine allgemeine nichtlineare Absorption angeben:

$$\frac{\alpha}{2}=\frac{\omega_{\text{VUV}}}{2c}\mathrm{Im}\big(\chi^{(1)}+\frac{1}{2c\epsilon_0}I_{\text{VIS}}\chi^{(3)}_{\text{TPA}}\big).\tag{3.12}$$

Betrachtet man analog zu Gl.(3.9) den Fall starker nichtlinearer Absorption, so folgt:

$$I_{\text{VUV}}=\frac{I^2_{\text{UV}}}{I_{\text{VIS}}}\left|\frac{\chi^{(3)}_{\text{FWM}}}{\chi^{(3)}_{\text{TPA}}}\right|^2.\tag{3.13}$$

Auch hier ist die erzeugte VUV-Intensität nicht mehr von der Dichte abhängig. Desweitern wird die lineare Abhängigkeit von der Intensität der sichtbaren Laserstrahlung aufgehoben bzw. wird in ihr Gegenteil umgekehrt. Eine weitere Erhöhung der eingestrahlten Intensität führt auf Grund einer Vergrößerung der nichtlinearen Absorptionsrate nun zu einer Abnahme des Signals.

Der Ausdruck (3.13) ist identisch mit dem in [107] angegebenen für die parametrische Vierwellenmischung am Natrium. Dort wird auch gezeigt, daß die nichtlineare Sättigung weit mehr ist, als nur eine (Re-)Absorption der erzeugten VUV-Welle und der eingestrahlten VIS-Welle. Vielmehr verursacht die Interferenz zwischen den beiden eingestrahlten UV-Wellen einerseits und der VUV- und der VIS-Welle andererseits einen Interferenzterm in den Entwicklungsgliedern der Dichtematrix des angeregten Zustandes. Dies hat ein Verschwinden der nichtdiagonalen Elemente der Dichtematrix und damit der nichtlinearen Polarisation zur Folge [116]. Als Konsequenz aus diesem sog. *two photon cancellation effect* ergibt sich eine räumliche Invarianz des erzeugten Feldes $\partial \mathcal{E}_{\text{VUV}}/\partial z = 0$, d.h es wird keine VUV-Welle mehr erzeugt.

Desweiteren kann gezeigt werden, daß die Interferenz zwischen dem kohärenten Prozeß der DRFWM und dem inkohärenten der TPA zu einem Verschwinden des Diagonalelementes der Dichtematrix für den angeregten Zustand führt. Der *two-photon cancellation effect* erlaubt also keine Besetzung des angeregten Zustandes. Experimentell läßt sich der Effekt durch die damit einhergehende Abnahme der Fluoreszenz bzw. bei höheren Dichten der ASE beweisen [115, 116], die auf einer Besetzung des angeregten Niveaus beruht.

Welche drastischen Auswirkungen die nichtlineare Sättigung auf die Signalintensität der DRFWM hat, zeigen die Parameterstudien im folgenden Abschnitt. Mit dem bisher entwickelten Formalismus können nun Angaben über die Abhängigkeit von der Intensität des VIS-Lasers und der atomaren Dichte gemacht werden. Eine Beschreibung der Frequenzabhängigkeit kann allerdings erst nach der erfolgten Berechnung der Suszeptibilitäten erfolgen (Abschnitt 3.2).

3.1.5 Parameterstudien: I_{VIS} und N_H

Zunächst soll die Abhängigkeit der VUV-Welle von der Intensität des VIS-Lasers beschrieben werden, für die einerseits $I_{\text{VUV}} \propto I_{\text{VIS}}$ gilt (Gl.3.6a), die aber im Falle der starken nichtlinearen Sättigung übergeht in $I_{\text{VUV}} \propto 1/I_{\text{VIS}}$ (Gl.3.13). Dazu ist es zweckmäßig einen Proportionalitätsfaktor einzuführen, der das Verhältnis zwischen der verallgemeinerten Absorption und Dispersion nach Gl.(3.12) bzw. Gl.(3.11) beschreibt:

$$\kappa = \frac{2\Delta k}{\alpha}. \tag{3.14}$$

Da die lineare Absorption und Dispersion unabhängig von der VIS-Laserintensität sind, werden im folgenden nur die Auswirkungen der nichtlinearen Sättigung näher untersucht. Gl.(3.14) vereinfacht sich dann zu

$$\kappa = \frac{\text{Re}\,(\chi^{(3)}_{\text{TPA}})}{\text{Im}\,(\chi^{(3)}_{\text{TPA}})}. \tag{3.15}$$

Damit kann nun ein einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen der VUV- und VIS-Intensität hergestellt werden:

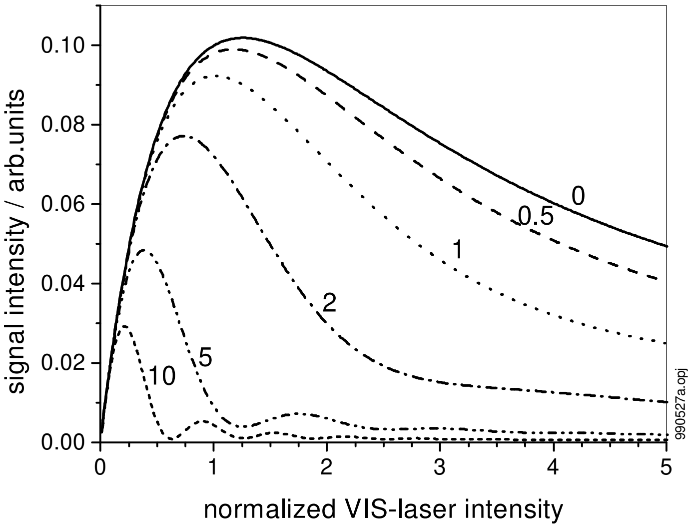

Abbildung 3.5: DRFWM-Signalintensität nach Gl.(3.16a) gegen die Intensität des VIS-Lasers. Parameter der Kurvenschar ist der Proportionalitätsfaktor κ, der das Verhältnis zwischen nichtlinearer Dispersion und Absorption beschreibt.

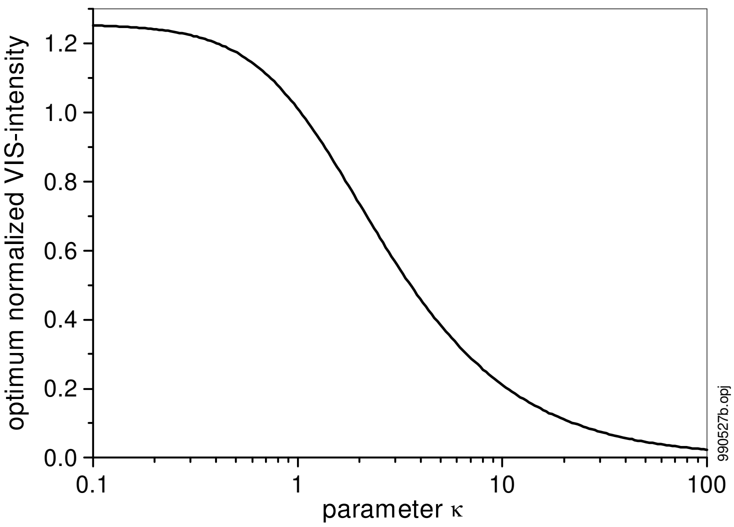

Abbildung 3.6: Optimale normierte Intensität des sichtbaren Lasers in Abhängigkeit vom Proportionalitätsfaktor κ. Für $\kappa \to \infty$ geht die optimale Intensität gegen Null: Die Phasenfehlanpassung ist so groß, daß keine effiziente Signalerzeugung möglich ist.

$$I_{\text{VUV}}(I) \propto \frac{\sinh^2(\frac{I}{2}) + \sin^2(\frac{\kappa I}{2})}{I(1+\kappa^2)} \exp(-I) \tag{3.16a}$$

mit der normierten Intensität

$$I = \frac{\omega_{\text{VUV}} L}{4c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}_{\text{TPA}}) I_{\text{VIS}}. \tag{3.16b}$$

Abb.3.5 zeigt den Verlauf von Gl.(3.16a) für verschiedene Werte des Faktors κ. Für große Werte von κ, also bei starker Dispersion im Verhältnis zur Absorption, beginnt die Funktion zu oszillieren. Gleichzeitig nimmt die maximal erreichbare VUV-Intensität ab und die dazu benötigte VIS-Intensität ebenfalls (Abb.3.5, Abb.3.6). Dieses Verhalten ist im Rahmen des hier vorgestellten Modells verständlich: normierte Intensität und Phasenfehlanpassung sind über die nichtlineare Dispersion direkt gekoppelt. Eine Vergrößerung der Intensität der sichtbaren Laserstrahlung führt wegen Gl.(3.11) zu einer Vergrößerung des intensitätsabhängigen Brechungsindex. Damit wächst aber auch die Phasenfehlanpassung und die Kopplung zwischen Signalwelle und der sie treibenden, induzierten Polarisation geht verloren.

Im Falle starker Absorption im Verhältnis zur Dispersion werden die Oszillationen gedämpft. Das Verhalten ist also völlig analog zu dem der linearen Dispersion bzw. Absorption in Gl.(3.7).

Auf den Ursprung dieser Oszillationen wurde schon im Zusammenhang mit der Einführung der Phasenfehlanpassung in Abschnitt 2.1.3 eingegangen. Hervorgerufen durch die Annahme ebener Wellen, verschwinden sie bei der Rechnung mit fokussierten Gauß'schen Strahlen [87, 88] und lassen sich auch im Experiment mit fokussierter Laserstrahlung nicht nachweisen.

Man entnimmt der Abbildung 3.6 aber ebenfalls, daß die normierte Intensität für ein relativ großes Intervall von κ um eins nahezu konstant eins ist, d.h. kleine Änderungen im Verhältnis zwischen nichtlinearer Absorption und Dispersion führen auch nur zu kleinen Änderung der normierten Intensität und damit zu einer kleinen Änderung in der erzeugten VUV-Intensität.

Für den Grenzfall $\kappa = 0$ läßt sich Gl.(3.16a) vereinfachen zu:

$$I_{\text{VUV}}(I) \propto \frac{1}{I}\big(1 - \exp(-I)\big)^2 \tag{3.17}$$

Auch die Dichteabhängigkeit wurde bisher nur für die beiden Grenzfälle verschwindender und starker nichtlinearer Absorption durch Gl.(3.6a) bzw. Gl.(3.13) angegeben.

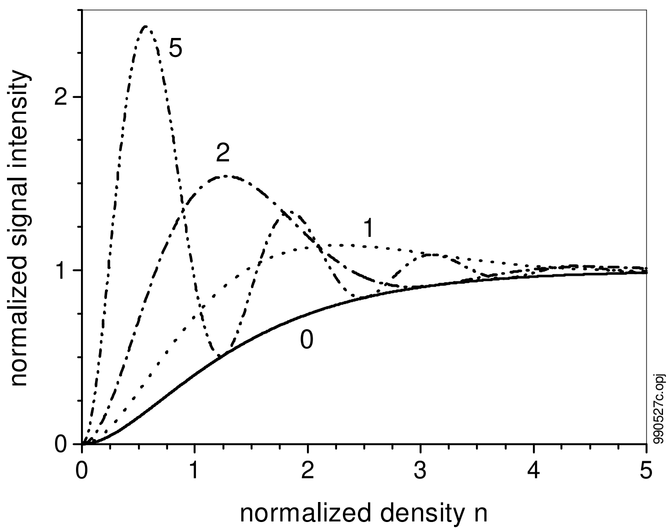

Abbildung 3.7: DRFWM-Signal gegen die normierte Dichte n. Die Signalintensität ist dabei durch das Verhältnis $I_{\text{VUV}}(n)/I_{\text{VUV}}(\infty)$ normiert. Parameter ist wieder der Proportionalitätsfaktor κ.

Mit einer normierten Dichte n

$$n = \frac{\alpha L}{2} \propto \mathrm{Im}(\chi^{(3)}_{\text{TPA}}) \propto N \tag{3.18}$$

kann nun auch ein funktionaler Zusammenhang zwischen Dichte und Signalintensität hergestellt werden:

$$I_{\text{VUV}}(n) \propto \frac{\sinh^2(\frac{n}{2}) + \sin^2(\frac{\kappa n}{2})}{1+\kappa^2} \exp(-n). \tag{3.19}$$

Hier ist zu beachten, daß der Faktor n^2 im Nenner gegen die quadratische Dichteabhängigkeit von $|\chi^{(3)}_{\text{FWM}}|^2$ in Gl.(3.6a) gekürzt wurde.

Auch in diesem Fall bestimmt das Verhältnis κ zwischen nichtlinearer Absorption und Dispersion das oszillatorische Verhalten (Abb.3.7). Für den Grenzfall hoher Dichten konvergiert Gl.(3.19) für alle κ gegen einen konstanten Wert, der bestimmt wird durch die Größe von κ. Eine im Verhältnis zur Absorption starke Dispersion führt also auch hier wieder zu Oszillation und Abschwächung des Signals. Betrachtet man wieder nur den Grenzfall $\kappa = 0$ so ergibt sich die folgende vereinfachte Dichteabhängigkeit:

$$I_{\text{VUV}}(n) \propto \left(1 - \exp(-n)\right)^2. \tag{3.20}$$

Die Gleichungen (3.17) und (3.20) sind dabei identisch mit einem Ausdruck, der sich direkt aus einer vereinfachten Wellengleichung ohne die Terme für Phasenanpassung und linearer Absorption herleiten läßt.

Für quantitative Aussagen über die Signalamplitude und zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der DRFWM werden Ausdrücke für die linearen und nichtlinearen Suszeptibilitäten benötigt. Diese werden im folgenden Abschnitt mit dem Formalismus aus Abschnitt 2.1 hergeleitet.

3.1.6 Berechnung der Suszeptibilitäten

Die Bestimmung der linearen Suszeptibilität erfolgt mit Hilfe von Gl.(A.6). Betrachtet man $\chi^{(1)}(\omega_{\text{VUV}})$ nur in der Nähe der L_α-Resonanz, so ist der Anti-Resonanzterm klein gegenüber dem Resonanzterm. Aus dem gleichen Grund können alle anderen Resonanznenner vernachlässigt werden. Gl.(A.6) reduziert sich dann zu einem einzigen Summanden. In einem isotropen Medium ist die lineare Suszeptibilität ein Skalar, so daß sich mit der bisher benutzten Notation ergibt:

$$\chi^{(1)}(\omega_{\text{VUV}}) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \frac{|\mu_{21}|^2}{(\omega_{21} - \omega_{\text{VUV}}) - i\frac{1}{2}\gamma_{12}}. \tag{3.21}$$

Das Dipolmatrixelement μ_{21} läßt sich aus der Oszillatorenstärke f_{12} berechnen, das sich z.B. bei [117] finden. Eine Auflistung der Dipolmatrixelemente für die in dieser Arbeit relevanten atomaren Resonanzen erfolgt in Tab.B.3 im Anhang. γ_{12} bezeichnet die homogene Linienverbreiterung und läßt sich bei Vernachlässigung von Stößen durch die inverse natürliche Lebensdauer des $2p$-Niveaus beschreiben.

Die Bestimmung der nichtlinearen Sättigungssuszeptibilität $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ für die Absorption von zwei Photonen erfolgt völlig analog zu Abschnitt 2.2.2 mit Gl.(2.28a). Ausgehend vom Ausdruck Gl.(2.28b) für das Matrixelement M_{13} wird wegen der Nähe zur L_α-Resonanz auf die Summation über alle anderen möglichen Niveaus verzichtet. Von den beiden übrigbleibenden Summanden, die die Frequenzabhängigkeit der einzelnen Laserstrahlen beschreiben, kann wegen

$$\frac{1}{|\omega_{21} - \omega_{\text{VUV}}|} \gg \frac{1}{|\omega_{21} - \omega_{\text{VIS}}|} \tag{3.22}$$

der Ausdruck für den VIS-Laserstrahl gegen den für den VUV-Laserstrahl vernachlässigt werden. Für die nichtlineare Absorption ergibt sich somit:

$$\chi^{(3)}_{\text{TPA}}(\omega_{\text{VUV}}) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^3} \frac{1}{\Omega_{31} - 2\omega_{\text{UV}} - i\frac{1}{2}\Gamma_{31}} \frac{|\mu_{32}|^2 |\mu_{21}|^2}{(\omega_{21} - \omega_{\text{VUV}})^2 + (\frac{1}{2}\gamma_{21})^2}. \tag{3.23}$$

μ_{32} bezeichnet hier das Dipolmatrixelement für den Übergang $3d \to 2p$. Das Matrixelement für den Übergang $3s \to 2p$ ist um einen Faktor 50 kleiner und wird daher nicht berücksichtigt. Im Nenner für die Zweiphotonenresonanz beschreibt Γ_{31} die homogene Linienverbreiterung des Zweiphotonenüberganges; zusätzlich wurde hier schon Gebrauch gemacht von der Beziehung $\omega_{\text{VUV}} + \omega_{\text{VIS}} = 2\omega_{\text{UV}}$.

Die Berechnung von $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$ ist ein wenig aufwendiger, folgt aber den schon bekannten Regeln. Ausgehend vom allgemeinen Ausdruck (A.8a) für die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$, entnimmt man der graphischen Darstellung A.2, daß nur der Fall a) die geforderten Zwei- und Einphotonenresonanzen enthält. Durch die Vertauschbarkeit von ω_{UV} ergeben sich zwei Summanden. Diese Doppelsumme läßt sich in ein Produkt umschreiben, dessen Faktoren schon bekannt sind: der eine beschreibt die Absorption von zwei UV-Photonen, der andere die Emission eines VUV- und eines VIS-Photons:

$$\chi^{(3)}_{\text{FWM}}(\omega_{\text{VUV}}) = \frac{2N}{\hbar^2} \frac{M_{13}}{\Omega_{31} - 2\omega_{\text{UV}} - i\frac{1}{2}\Gamma_{31}} \frac{\mu^*_{32}\mu^*_{21}}{(\omega_{21} - \omega_{\text{VUV}}) - i\frac{1}{2}\gamma_{21}} \tag{3.24}$$

mit dem schon bekannten Matrixelement M_{13} für die Absorption von zwei Photonen aus einem Strahl nach Gl.(2.32). Auch bei der DRFWM läßt sich, analog zur Zweiphotonenabsorption zwischen einem starken und einem schwachen Pfad unterscheiden. Zusätzlich muß hier allerdings noch das Dipolmoment μ_{31} mit in die Betrachtung einbezogen werden:

$$\frac{|\chi^{(3)}_{\text{FWM}}[1s \to 3d \to 2p \to 1s]|^2}{|\chi^{(3)}_{\text{FWM}}[1s \to 3s \to 2p \to 1s]|^2} = \frac{|M_{1s,3d}\,\mu_{3d,2p}|^2}{|M_{1s,3s}\,\mu_{3s,2p}|^2} \approx 400. \tag{3.25}$$

Der Pfad über das $3s$-Niveau kann also grundsätzlich vernachlässigt werden.

Die so bestimmten Suszeptibilitäten enthalten die Frequenzabhängigkeit der DRFWM. Für einen Vergleich mit dem Experiment ist allerdings noch der Einfluß des Doppler-Effektes infolge der thermischen Beweglichkeit der Atome und die endliche spektrale Breite der verwendeten Laserstrahlung auf die spektrale Abhängigkeit zu berücksichtigen.

3.2 Frequenzabhängigkeit der DRFWM

3.2.1 Einführung

Die oben berechneten Suszeptibilitäten enthalten alle einen frequenzabhängigen Nenner in Form eines komplexen Lorentz-Profils, der das spektrale Verhalten in der Nähe einer Resonanz beschreibt. Damit lassen sich allerdings ausschließlich homogene Linienverbreiterungen beschreiben, hervorgerufen durch Störungen, die alle Atome mit der gleichen Wahrscheinlichkeit betreffen. Die bekannteste homogene Linienverbreiterung hat ihre Ursache in der natürlichen Lebensdauer des angeregten Niveaus. Auch elastische bzw. inelastische Stöße führen durch Phasensprünge des emittierenden Atoms oder Stoßabregung zu einer homogenen Verbreiterung [79].

Entsprechend werden inhomogene Verbreiterungen verursacht durch Effekte, bei denen die Atome unterscheidbar sind. Prominentester Vertreter ist die Doppler-Verbreiterung, verursacht durch die thermische Beweglichkeit der Atome und dem daraus resultierenden Doppler-Effekt. Die unterscheidbaren Atome folgen dabei einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung und sind somit über die verschiedenen Geschwindigkeitsgruppen verteilt. Es läßt sich dann mit einem normierten Gauß-Profil $\mathcal{G}$ entsprechend der Definition Gl.(2.39) eine Geschwindigkeitsverteilung für die atomare Grundzustandsdichte angeben [79]:

$$N(v) = N_H \mathcal{G}_D(v, \sqrt{4 \ln 2} v_w) = N_H \frac{1}{\sqrt{\pi} v_w} \exp\left(- \left(\frac{v}{v_w} \right)^2 \right) \tag{3.26a}$$

mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit

$$v_w = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m_H}} \tag{3.26b}$$

Durch den Doppler-Effekt kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzen um den Betrag $k_{\mathrm{VUV}} v$ bzw. $k_{\mathrm{UV}} v$; die Frequenznenner der Suszeptibilitäten werden also entsprechend um diesen Betrag erweitert und anschließend die Suszeptibilitäten mit der Verteilung Gl.(3.26a) gefaltet.

Die Beschreibung der Abhängigkeit des DRFWM-Signals von der endlichen spektralen Breite der Laserstrahlung gestaltet sich etwas aufwendiger. Hier sind einige prinzipielle Vorüberlegungen notwendig, die sich an der Argumentation von [118, 119] orientieren.

Dem Prozeß der Erzeugung einer VUV-Welle liegt die Wellengleichung (3.10) zu Grunde, in der explizit die Felder und nicht, wie in den schon gezeigten Gleichungen, die gemittelte Intensität steht. Die Beziehung

$$I = 2nc\epsilon_0|\mathcal{E}|^2 \tag{3.27}$$

gilt aber streng genommen nur für monochromatische, stationäre Felder. Allgemeiner ist die Definition der zeitgemittelten Intensität durch das Integral über alle Moden des elektrischen Feldes [100]:

$$\overline{I}(\omega) \propto \int \langle \mathcal{E}(\omega), \mathcal{E}(\omega+\omega') \rangle e^{-i\omega' t}\, \mathrm{d}\omega' \tag{3.28}$$

Für ein monochromatisches, stationäres Feld geht Gl.(3.28) in die bekannte Beziehung Gl.(3.27) über. Macht man einige zusätzliche realistische Annahmen über den Charakter der Laserstrahlung, so läßt sich (3.28) jedoch vereinfachen. Bei der von den in dieser Arbeit verwendeten Lasern emittierten Strahlung handelt es sich um sogenannte chaotische Laserstrahlung, deren Pulsdauer deutlich größer als die entsprechende Kohärenzzeit ist. Innerhalb eines Zeitintervalls, das klein gegen die Pulsdauer und groß gegen die Kohärenzzeit ist, mitteln sich die Intensitätsschwankungen mit ihren willkürlichen Phasenverschiebungen weg. Die Autokorrelation ist dann nicht mehr von der Zeit abhängig und die Felder können als stationär betrachtet werden. Besondere Beachtung muß dabei noch der Autokorrelation zweiter Ordnung gewidmet werden, die durch das Produkt $\mathcal{E}_{\mathrm{UV}}^2$ verursacht wird. Stammen die beiden UV-Photonen aus dem selben Laserstrahl, so ist, wie im Falle der TALIF, ein photonenstatistischer Faktor $G^{(2)} = 2$ einzufügen [100, 118]. Unter den gemachten Voraussetzungen ist es dann möglich, den Ausdruck Gl.(3.6a) für die erzeugte VUV-Intensität weiter zu behandeln.

Die Abfolge der Faltungen begründet sich dadurch, daß zuerst alle Erzeugenden einer monochromatischen VUV-Intensität aufsummiert werden. Dazu müssen alle Suszeptibilitäten mit den entsprechenden Doppler-Profilen gefaltet werden.

$$\chi^{(1)}(\omega_{\mathrm{VUV}}) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\omega_{\mathrm{VUV}}) \mathcal{G}_D(v, \sqrt{4\ln 2}v_w)\, \mathrm{d}v \tag{3.29a}$$

$$\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}(\omega_{\mathrm{VUV}}; \omega_{\mathrm{UV}}, \omega_{\mathrm{UV}}, -\omega_{\mathrm{VIS}}) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}(\omega_{\mathrm{VUV}}) \mathcal{G}_D(v, \sqrt{4\ln 2}v_w)\, \mathrm{d}v \tag{3.29b}$$

$$\chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}(\omega_{\mathrm{VUV}}; \omega_{\mathrm{VUV}}, \omega_{\mathrm{VIS}}, -\omega_{\mathrm{VIS}}) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}(\omega_{\mathrm{VUV}}) \mathcal{G}_D(v, \sqrt{4\ln 2}v_w) \mathcal{P}_{\mathrm{VIS}}(\omega_{\mathrm{VIS}}, \Delta_{\mathrm{VIS}})\ \mathrm{d}v\, \mathrm{d}\omega_{\mathrm{VIS}} \tag{3.29c}$$

Bei $\chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}$ (3.29c) ist zusätzlich noch über das spektrale Profil $\mathcal{P}_{\mathrm{VIS}}$ der VIS-Laserstrahlung zu falten, da die erzeugte VUV-Welle auch mit den Flügeln des Laserlinienprofils wechselwirken und somit abgeschwächt werden kann.

Mit diesen Ausdrücken lassen sich die wichtigsten Frequenzeigenschaften der Suszeptibilitäten beschreiben. Das Einsetzen der Ausdrücke für die Suszeptibilitäten Gl.(3.29a-c) in Gl.(3.6a,b) ergibt dann den Ausdruck für eine monochromatische VUV-Intensität $I^{(0)}_{\mathrm{VUV}}(\omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}, \omega^{(2)}_{\mathrm{UV}}, \omega_{\mathrm{VUV}})$ in Abhängigkeit von den Frequenzen der eingestrahlten Laserstrahlung. Die noch notwendige Faltung mit den Laserprofilen $\mathcal{P}_{\mathrm{VIS}}$ bzw. $\mathcal{P}_{\mathrm{UV}}$ hat wegen der kleinen Laserlinienbreiten im Verhältnis zur Doppler-Breite keine großen prinzipiellen Auswirkungen auf die Abhängigkeiten der Signalintensität. Sie erfolgt daher nur numerisch beim Vergleich der gerechneten Linienprofile mit den gemessenen und liefert dann die endgültige Intensität I_{VUV}.

$$I_{\mathrm{VUV}} = G^{(2)} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty I^{(0)}_{\mathrm{VUV}}(\omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}, \omega^{(2)}_{\mathrm{UV}}, \omega_{\mathrm{VUV}})\, \mathcal{P}_{\mathrm{UV}}(\omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}, \Delta\omega_{\mathrm{UV}}) \\ \mathcal{P}_{\mathrm{UV}}(\omega^{(2)}_{\mathrm{UV}}, \Delta\omega_{\mathrm{UV}})\, \mathcal{P}_{\mathrm{VIS}}(\omega^{(1)}_{\mathrm{UV}} + \omega^{(2)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VUV}}, \Delta_{\mathrm{VIS}})\, \mathrm{d}\omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}\, \mathrm{d}\omega^{(2)}_{\mathrm{UV}}\, \mathrm{d}\omega_{\mathrm{VUV}} \quad (3.30)$$

Bei den folgenden Faltungen erweist sich die Einführung der in Tab.3.1 aufgelisteten dimensionslosen Variabeln als praktisch. Alle Halbwertsbreiten sind dabei auf die Doppler-Verbreiterung $\Delta\omega_{\mathrm{D}}$ des L_β-Überganges normiert. Dies gilt auch für die Verstimmungen x und y des VIS- bzw. des UV-Laserstrahls von den entsprechenden Resonanzen. Die in den folgenden Abschnitten vorgeführten Faltungen der Suszeptibilitäten mit den Doppler- und Laserprofilen beginnen bei der linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen ausgearbeitet, die auch für die folgende Behandlung der nichtlinearen Suszeptibilitäten benötigt werden.

3.2.2 $\chi^{(1)}$: Einführung der Plasmadispersionsfunktion

Die lineare Suszeptibilität aus Gl.(3.21) läßt sich mit den in Tab.3.1 eingeführten Variabeln umschreiben auf:

$$\chi^{(1)}(\omega_{\mathrm{VUV}}) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sqrt{4 \ln 2} \frac{|\mu_{12}|^2 \Omega_{31}}{\Delta\omega_{\mathrm{D}} \omega_{21}} K(x + i\alpha) \quad (3.32a)$$

mit der Plasmadispersionsfunktion [120]

$$K(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-w^2}}{w - z} \, \mathrm{d}w. \quad (3.32b)$$

$$
\begin{aligned}
x &= \sqrt{4\ln(2)}\,\frac{2k_{\mathrm{UV}}}{k_{\mathrm{VUV}}}\frac{\omega_{\mathrm{VUV}}-\omega_{21}}{\Delta\omega_{\mathrm{D}}} && (3.31a)\\
y &= \sqrt{4\ln(2)}\,\frac{\omega_{\mathrm{UV}}^{(1)}+\omega_{\mathrm{UV}}^{(2)}-\Omega_{31}}{\Delta\omega_{\mathrm{D}}} && (3.31b)\\
w &= \sqrt{4\ln(2)}\,\frac{\Omega_{31}}{\Delta\omega_{\mathrm{D}}}\frac{v}{c} && (3.31c)\\
\alpha &= \sqrt{4\ln(2)}\,\frac{2k_{\mathrm{UV}}}{k_{\mathrm{VUV}}}\frac{\gamma_{21}}{2\Delta\omega_{\mathrm{D}}} && (3.31d)\\
\beta &= \sqrt{4\ln(2)}\,\frac{\Gamma_{31}}{2\Delta\omega_{\mathrm{D}}} && (3.31e)\\
\delta &= \sqrt{4\ln(2)}\,\frac{\Delta_{\mathrm{VIS}}}{2\Delta\omega_{\mathrm{D}}} && (3.31f)\\
\Delta\omega_{\mathrm{D}} &= \frac{\Omega_{31}}{c}\sqrt{\frac{8k_BT\ln 2}{m_H}} && (3.31g)
\end{aligned}
$$

Tabelle 3.1: Liste der verwendeten dimensionslosen Parameter und Definition der Doppler-Breite.

Die weniger geläufige Plasmadispersionsfunktion hängt mit der in der Literatur häufiger zu findenden integralen Darstellung der komplexen Fehlerfunktion $W(z)$ zusammen über:

$$K(z) = i\sqrt{\pi}\,W(z). \tag{3.33}$$

Die Funktion $W(z)$ läßt sich in die eigentliche komplexe Fehlerfunktion $w(z)$ überführen:

$$w(z) = e^{-z^2} + i\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-z^2}\int_0^z e^{t^2}\,\mathrm{d}t \tag{3.34a}$$

mit

$$w(z) = \begin{cases} W(z) & : \ \mathrm{Im}\,z > 0 \\ W(z) + 2e^{-z^2} & : \ \mathrm{Im}\,z < 0. \end{cases} \tag{3.34b}$$

Der Bekanntheitsgrad der komplexen Fehlerfunktion liegt unter anderem darin begründet, daß ihr Realteil der bekannten Voigt-Funktion entspricht, die durch die Faltung eines Lorentz- mit einem Gauß-Profil erzeugt und von großer Bedeutung in der Spektroskopie ist [1, 79]:

$$\mathcal{V}(x,y) = \mathrm{Re}\left(w(z = x + iy)\right) = \frac{y}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(x-t)^2 + y^2}\,\mathrm{d}t. \tag{3.35}$$

Sowohl für die Voigt-Funktion als auch für die komplexe Fehlerfunktion läßt sich keine analytische Lösung finden. Für die Voigt-Funktion finden sich z.B. schon bei *Unsöld* [1] tabellierte Werte, die komplexe Fehlerfunktion ist in [121] tabelliert. In jüngerer Zeit finden sich in der Literatur zahlreiche Vorschläge zur numerischen Lösung [122, 123, 124, 125].

Davon abweichend wird hier ein anderer Weg beschritten, wie er in [111] beschrieben wird. Statt einer rechenintensiven numerischen Lösung der komplexen Fehlerfunktion wird ein Näherungsverfahren eingeführt, das für kleine imaginäre Werte, d.h. kleine homogene Linienverbreiterungen, eine gute Übereinstimmung mit numerischen Rechnungen zeigt.

Zur weiteren Berechnung von $\chi^{(1)}$ nach Gl.(3.32a),(3.32b) wird die Funktion $K(z)$ umgeschrieben auf den Ausdruck (3.34a):

$$K(z) = i\sqrt{\pi}e^{-z^2} - 2e^{-z^2}\int_0^z e^{w^2}\,\mathrm{d}w \tag{3.36}$$

Setzt man in der Definition für die dimensionslose homogene Linienverbreiterung α aus Gl.(3.31d) die natürliche Linienbreite $\gamma_{21} = 6.265 \cdot 10^8\ \mathrm{s}^{-1}$ [117] ein, so ergibt sich $\alpha \simeq 5 \cdot 10^{-3}$. Die Voraussetzungen $\alpha \ll 1$ für eine Entwicklung sind also gegeben und Gl.(3.36) läßt sich vereinfachen zu:

$$K(x + i\alpha) \approx i\Big[\sqrt{\pi}e^{-x^2} + \alpha\left(4x\phi(x) - 2\right)\Big] - \Big[2\phi(x) - \alpha\left(2\sqrt{\pi}xe^{-x^2}\right)\Big] \tag{3.37}$$

mit dem reelen Dawson-Integral [122, 124]:

$$\phi(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{-t^2}\,\mathrm{d}t. \tag{3.38}$$

Die Funktion $\phi(x)$ ist antisymmetrisch und läßt sich durch die rekursive Definition

$$\phi(x + \epsilon) = \phi(x) + \big(1 - 2x\phi(x)\big)\epsilon \quad \text{mit: } \epsilon \ll 1 \tag{3.39}$$

berechnen. Mit diesen Hilfsmitteln lassen sich jetzt Real- und Imaginärteil der Plasmadispersionfunktion $K(z)$ ermitteln. Abb.3.8 und 3.9 zeigen jeweils die Lösungen für α =0.01, die sich durch numerische Integration von Gl.(3.32b) bzw. aus der Entwicklung nach Gl.(3.37) ergeben. Dabei wurde noch einmal

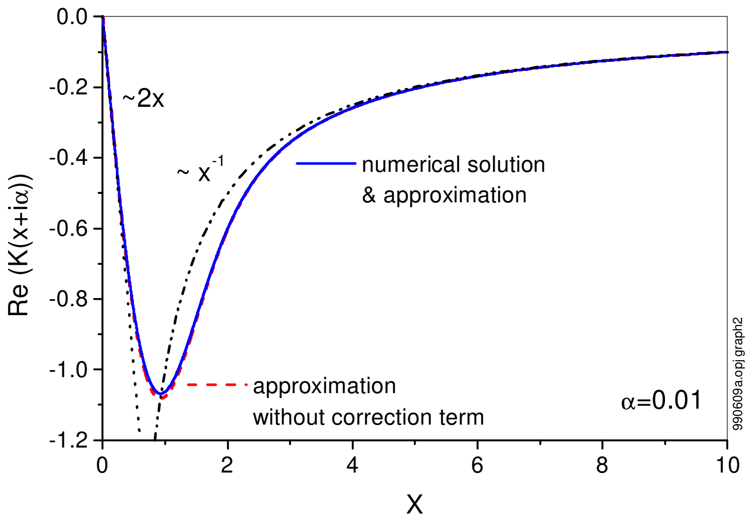

Abbildung 3.8: Realteil der Plamadispersionsfunktion für $\alpha = 0.01$. Zusätzlich eingezeichnet sind die Näherungen für die beiden Grenzwerte $x << 1$ und für $x >> 1$.

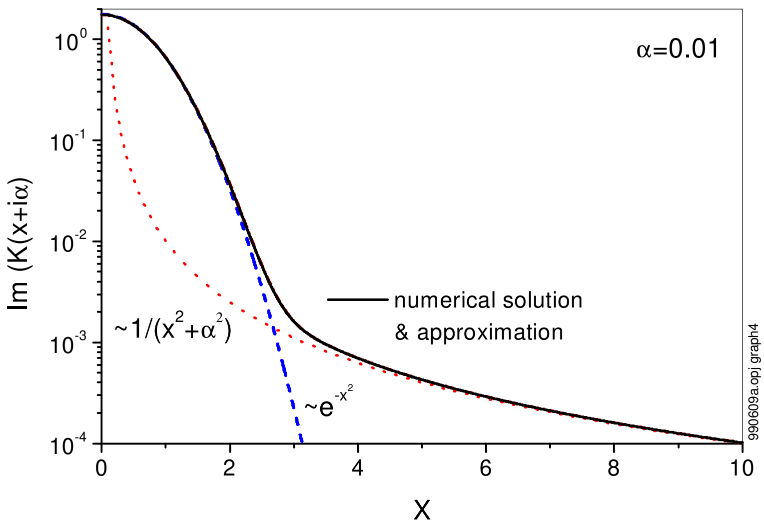

Abbildung 3.9: Imaginärteil der Plasmadispersionfunktion für $\alpha = 0.01$. Ebenfalls eingetragen sind die beiden Konstituenten des resultierenden Voigt-Profils: Das Gauß- und das Lorentz-Profil.

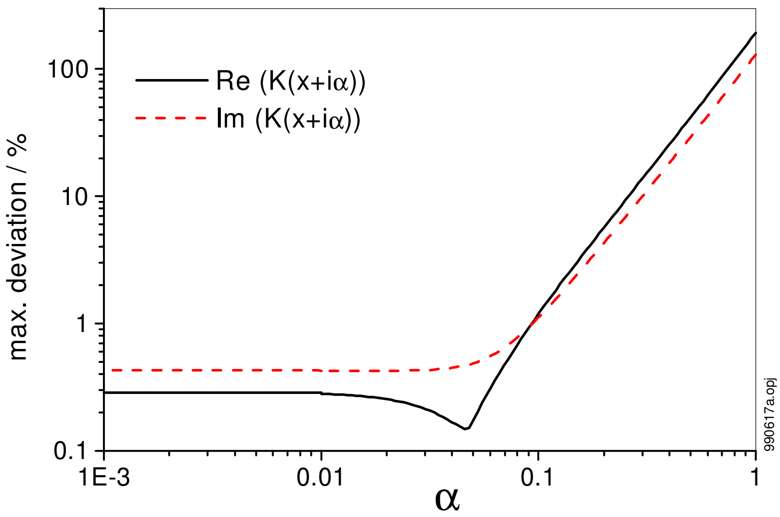

Abbildung 3.10: Abweichung zwischen numerischer Integration und Entwicklung in α des Real- und Imaginärteils der Plasmadispersionfunktion.

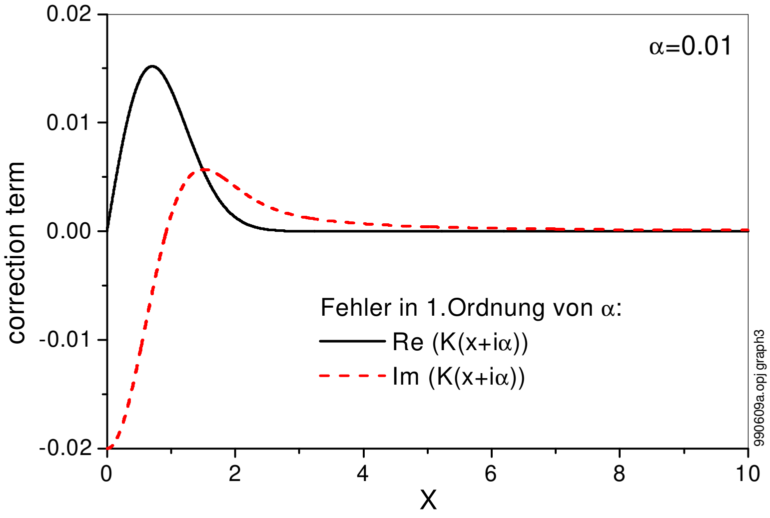

Abbildung 3.11: Fehler bei der Berechnung des Real- und Imaginärteils der Plasmadispersionfunktion, verursacht durch die Vernachlässigung des Entwicklungsgliedes in erster Ordnung von α für $\alpha = 0.01$.

unterschieden zwischen der Berechnung mit Entwicklungsterm erster Ordnung in α und ohne.

Allgemein gilt, daß für $x \ll 1$ das Entwicklungsglied in nullter Ordnung überwiegt. Der Realteil, der die anormale Dispersion beschreibt, skaliert in der Nähe der Resonanz mit $\propto 2x$. Für große x überwiegt der langsam abfallende homogene Anteil und der Realteil läßt sich durch einen Ausdruck analog dem für die anomale Dispersion nach Gl.(A.7a) beschreiben. Entwickeln liefert dann die $\propto 1/x$-Abhängigkeit (Abb.3.8). Analog gilt für den Imaginärteil in Abb.3.9, d.h. das Voigt-Profil, daß in der Linienmitte das Gauß-Profil und in den Flügeln der Lorentz-Anteil überwiegt.

Für das hier eingesetzte $\alpha = 0.01$ läßt sich im verwendeten Abbildungsmaßstab kaum ein Unterschied zwischen numerischer und rekursiver Lösung erkennen. Die Abweichung liegen sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil unter einem Prozent. Abb.3.10 zeigt, daß die vorgestellte Entwicklung von $K(x + i\alpha)$ zusammen mit der rekursiven Definition von $\phi(x)$ für Werte von $\alpha < 0.1$ eine befriedigende Übereinstimmung mit der exakten Lösung mit einem maximalen Fehler von kleiner 1% aufweist. Auch auf das erste Entwicklungsglied in α kann in einigen Fällen verzichtet werden, wie in Abb.3.11 zeigt: Die maximale Größe des Korrekturterms in Abhängigkeit von x beträgt keine zwei Prozent. Die größte Abweichung beim Realteil ergibt sich für $x \approx 1$, d.h. im Extremum des Dispersionsprofils. Bei der Berechnung des Imaginärteils kommt dem Korrekturterm eine größere Bedeutung zu (Abb.3.11). Auch hier ergibt sich die maximale Abweichung im Maximum der Linie. Entscheidender ist aber die Abweichung in den Linienflügeln, die nur durch den ersten Entwicklungsterm richtig wiedergegeben wird.

3.2.3 Faltung von $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$ mit einem Gauß-Profil

Da der Doppler-Effekt sowohl die Ein- als auch die Zweiphotonenresonanz verschiebt, werden in Gl.(3.24) die beide Frequenznenner um den Betrag $2k_{\text{UV}}v$ bzw. $k_{\text{VUV}}v$ erweitert. Mit den in Tab.3.1 definierten Variabeln kann Gl.(3.24) dann umgeschrieben werden in

$$\chi^{(3)}_{\text{FWM}}(x,y) = \frac{N}{\hbar^2} 4\ln 2 \frac{\mu^*_{31}\mu_{21}M_{31}}{\Delta\omega_{\text{D}}^2} \frac{\Omega_{31}}{\omega_{21}} f(x,y) \tag{3.40a}$$

mit

$$f(x,y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-w^2}}{\big(w-(x+i\alpha)\big)\big(w-(y+i\beta)\big)}\,\mathrm{d}w. \tag{3.40b}$$

Durch Partialbruchzerlegung läßt sich Gl.(3.40b) in eine Summe aus zwei Plasmadispersionsfunktionen zerlegen. Analog zur obigen Herangehensweise kann nun eine Entwicklung für kleine homogene Linienbreiten $\alpha, \beta \ll 1$ angegeben werden:

$$f(x,y) = \frac{(x-y) - i(\alpha-\beta)}{(x-y)^2 + (\alpha-\beta)^2}$$

$$\Big\{ \Big[i\sqrt{\pi}\big(e^{-x^2} - e^{-y^2}\big) - 2\big(\phi(x) - \phi(y)\big) \Big] \tag{3.41a}$$

$$+2\Big[i\big(2\alpha x\phi(x) - 2\beta y\phi(y) - \alpha + \beta\big) + \sqrt{\pi}\big(\alpha x e^{-x^2} - \beta y e^{-y^2}\big) \Big] \Big\} \tag{3.41b}$$

Dabei enthält Gl.(3.41a) die Entwicklungsglieder nullter Ordnung in α bzw. β und Gl.(3.41b) die Entwicklungsglieder erster Ordnung. Für den Grenzfall verschwindender Linienbreiten $\alpha, \beta \to 0$ vereinfacht sich Gl.(3.41b) dann weiter:

$$f(x,y) = \frac{1}{x-y}\Big(i\sqrt{\pi}\big(e^{-x^2} - e^{-y^2}\big) - 2\big(\phi(x) - \phi(y)\big) \Big). \tag{3.42}$$

Wie oben gezeigt wurde, haben die Entwicklungsglieder erster Ordnung bei den hier vorliegenden homogenen Linienbreiten für die lineare Suszeptibilität keine große Bedeutung. Dies gilt auch für den hier vorliegenden Fall der nichtlinearen Suszeptibilität, so daß die Näherung durch die einfachere Gl.(3.42) als hinreichend betrachtet werden kann.

Vor der Berechung des für die erzeugte VUV-Intensität relevanten Betragsquadrats $|f(x,y)|^2$ muß noch der Grenzwert $f(x, y = x)$ bestimmt werden:

$$f(x,x) = -i2x\sqrt{\pi}e^{-x^2} - 2\big(1 - 2x\phi(x)\big). \tag{3.43}$$

Abb.3.12 zeigt das Verhalten des Betragsquadrats $|f(x,y)|^2$ in Abhängigkeit der Verstimmungen x bzw. y der Laserstrahlung von den Resonanzen in logarithmischer Falschfarbendarstellung.

Ein Verstimmen des VIS-Laserstrahlung bei fester UV-Frequenz entspricht dabei einer Variation von x bei konstantem y. Die so erzeugte maximale VUV-Intensität skaliert für $y \gg 1$, d.h. mit zunehmender Entfernung des UV-Lasers von der Zweiphotonenresonanz, mit $1/y^2$, wie in Abb.3.13 gezeigt.

Die gleiche Abhängigkeit zeigt sich auch für $x \gg 1$, ist allerdings experimentell nicht ohne weiteres nachvollziehbar. Eine Variation von y bei konstantem x bedeutet das gleichzeitige Verstimmen beider Laserfrequenzen. Dies ergibt sich

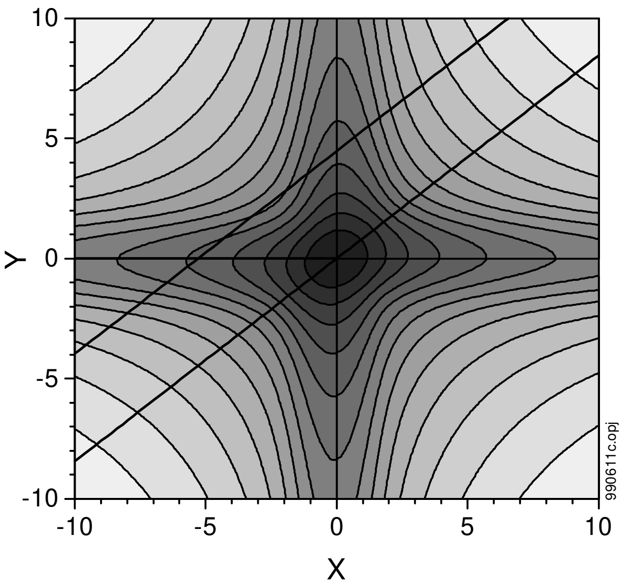

Abbildung 3.12: Betragsquadrat der Funktion $f(x, y)$ in logarithmischer Falschfarbendarstellung. Bis auf einen Skalierungsfaktor gilt $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}} \propto |f(x,y)|^2$. Die eingezeichneten Geraden entsprechen einer Verstimmung des UV-Lasers über die Zweiphotonresonanz. Man beachte die leichte Asymmetrie.

als Konsequenz aus der Definition von x, die sich auf den spektralen Abstand des VUV-Signals von der L_α-Resonanz bezieht.

Andererseits verursacht ein Verstimmen der UV-Laserstrahlung, bei fester Frequenz des VIS-Laser eine gleichzeitige Abstimmung des VUV-Signals und damit eine Variation von x. Die Gerade durch den Ursprung in Abb.3.12 zeigt dieses Verhalten von x und y bei resonanter VIS-Laserfrequenz. Die parallel dazu verschobene Gerade entspricht einem Verfahren der UV-Laserfrequenz bei einer um $x = -4$, d.h. blauverschobener VIS-Laserstrahlung. Wie in Abb.3.12 gezeigt, erwartet man also für ein Abstimmen der UV-Laserstrahlung über die Zweiphotonenresonanz in Abhängigkeit von der Verstimmung der VIS-Laserfrequenz zuerst eine leichte Verbreiterung der Linie und dann, wie man der parallel verschobenen Geraden in Abb.3.12 entnehmen kann, eine Aufspaltung in zwei Maxima: Es existieren jetzt zwei spektral voneinander getrennte Resonanzen. Das erste Maximum entspricht dabei dem Fall, das die UV-Laserstrahlung resonant zum Zweiphotonenübergang ist, das folgende Maxi-

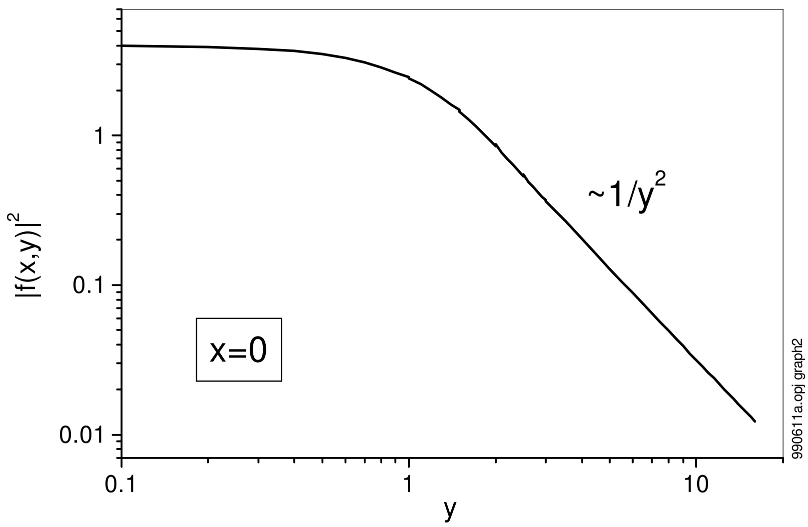

Abbildung 3.13: $|f(0,y)|^2$ skaliert für größere Entfernung der UV-Laserstrahlung von der Zweiphotonenresonanz mit y^{-2}.

mum dem Fall der Resonanz des VUV-Signals mit dem L_α-Übergang.

Abb.3.14 zeigt die zu erwartenden Abstimmkurven für verschiedene Verstimmungen x. Auffällig ist dabei die geringfügig höhere Intensität der verschobenen Einphotonenresonanz gegenüber der unverschobenen Zweiphotonenresonanz. Dies läßt sich zurückführen auf die kleinere Doppler-Breite der Einphotonenresonanz, die eine größere Intensität im Maximum verursacht.

Für ein Abstimmen der VIS-Laserstrahlung über die H_α-Resonanz bei konstanter UV-Frequenz suggeriert die Abb.3.12 mit zunehmender Entfernung der UV-Laserstrahlung von der Zweiphotonenresonanz eine abnehmende Halbwertsbreite. Abb.3.15 zeigt jedoch, daß die Halbwertsbreite tatsächlich nur schwach abnimmt und gegen einen Wert konvergiert, der der zweifachen Doppler-Breite des L_α-Überganges entspricht.

Zu guter Letzt entnimmt man der Abb.3.12, daß die volle Halbwertsbreite beim Verstimmen der UV-Laserstrahlung über die Zweiphotonenresonanz bei resonanter VIS-Laserstrahlung deutlich schmaler ist, als beim Verstimmen der VIS-Laserstrahlung. Die volle Halbwertsbreite beim Verstimmen des UV-Lasers entspricht grob der Doppler-Breite $\Delta\omega_D$ des Überganges und das Linienprofil einem Gauß-Profil mit einem Lorentz-Anteil in den Flügeln.

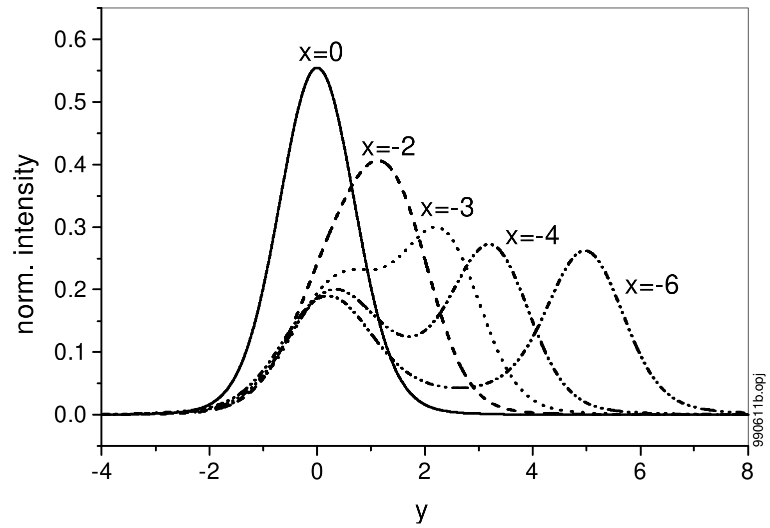

Abbildung 3.14: Abstimmen der UV-Laserstrahlung über die Zweiphotonenresonanz für verschiedene Verstimmungen der VIS-Frequenz von der H_α-Resonanz. In Abhängigkeit von der Größe der Verstimmung wächst der Abstand zwischen den beiden Maxima.

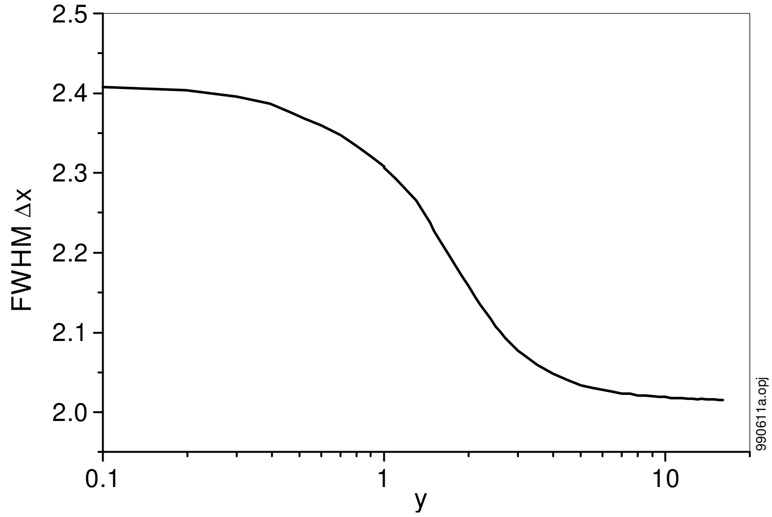

Abbildung 3.15: Volle Halbwertsbreite des Linienprofils bei Verstimmen der VIS-Laserstrahlung über die H_α-Resonanz in Abhängigkeit vom Abstand der UV-Laserfrequenz von der Zweiphotonenresonanz.

3.2.4 $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$: Faltung mit dem Laserprofil

Wie oben erläutert, ist die Auswirkung von $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ auf die Abschwächung der Signalintensität I_{VUV} auch von der Linienbreite der VIS-Laserstrahlung abhängig. Der Ausdruck (3.23) muß also nicht nur mit dem Gauß-Profil der Doppler-Verbreiterung, sondern auch mit dem Laserprofil gefaltet werden. Hier wird ein Lorentz-Profil mit der vollen Halbwertsbreite Δ_{VIS} gewählt:

$$I(\omega_{\text{VIS}}) = I_{\text{VIS}} \frac{\Delta_{\text{VIS}}}{2\pi} \frac{1}{(\omega_{\text{VIS}} - \omega^{(0)}_{\text{VIS}})^2 + (\frac{1}{2}\Delta_{\text{VIS}})^2} \tag{3.44}$$

Die folgenden Faltungen lassen sich nacheinander ausführen: Zuerst erfolgt die Integration über ω_{VIS} . Hiervon ist in der Gl.(3.23) für die $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ nur der Zweiphotonenresonanznenner betroffen und das Lorentz-Profil aus Gl.(3.44). Dieses reelle Integral läßt sich in der komplexen Ebene mit Hilfe des Residuensatzes analytisch lösen. Unter der realistischen Annahme, daß die Laserlinienbreite sehr viel kleiner als die Doppler-Breite und größer als die homogenen Linienbreiten ist ($\alpha, \beta \ll \delta \ll 1$), läßt sich dann ein Ausdruck für $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ angeben:

$$\chi^{(3)}_{\text{TPA}} = \frac{N}{\hbar^3 \epsilon_0} |\mu_{12}|^2 |\mu_{23}|^2 \frac{4\sqrt{4\ln 2}}{\Delta\omega_{\text{D}} \Delta_{\text{VIS}} \gamma_{21}} \frac{\Omega_{31}}{\omega_{21}} h(x,y) \tag{3.45}$$

mit

$$h(x,y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha}{(w-x)^2 + \alpha^2} \frac{\delta}{(w-y) - i\delta} e^{-w^2} \, \mathrm{d}w. \tag{3.46}$$

Auch dieser Ausdruck läßt sich durch Partialbruchzerlegung in eine Summe aus vier Plasmadispersionfunktionen zerlegen. Mit der schon bekannten Entwicklung für kleine homogene Linienbreiten und Umsortieren nach dem Ordnungsgrad der Entwicklung folgt:

$$\begin{aligned} h(x,y) &= \frac{\sqrt{\pi}}{z-i} e^{-x^2} + i\frac{\alpha}{\delta} \frac{\sqrt{\pi}}{(z-i)^2} e^{-y^2} + \frac{\alpha}{\delta} \frac{2\big(\phi(x) - \phi(y)\big)}{(z-i)^2} && \text{(3.47a)} \\ &+ i\frac{2\alpha\big(2y\phi(y) - 1\big)}{(z-i)^2} + \frac{2\alpha\big(2x\phi(x) - 1\big)}{z-i} && \text{(3.47b)} \\ &+ \frac{\alpha}{\delta} \frac{2\sqrt{\pi}(\delta y e^{-y^2} - \alpha x e^{-y^2})}{(z-i)^2} && \text{(3.47c)} \end{aligned}$$

mit der abkürzenden, dimensionslosen Variabel:

$$z = \frac{x-y}{\delta} \tag{3.47d}$$

Gl.(3.47a) entspricht dabei dem Entwickungsglied in nullter Ordnung α bzw. δ, Gl.(3.47b) dem Imaginärteil des Entwicklungsglieds erster Ordnung, also der Absorption, und Gl.(3.47c) schlußendlich dem Realteil in erster Ordnung, d.h. der Dispersion. Für die weitere Betrachtung kann der Realteil in erster Ordnung wegen seines geringen Betrages zur Dispersion vernachlässigt werden. Wie oben gezeigt, ist das Korrekturglied in erster Ordnung insbesondere für die Linienflügel der Absorption wichtig: Daher kann hier auf den Imaginärteil nicht verzichtet werden.

Im Gegensatz zu $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$ ist bei der Suszeptibilität für die Zweiphotonenabsorption nicht das Betragsquadrat ausschlaggebend, sondern, wie die Gleichungen (3.11) und (3.12) für die nichtlineare Dispersion bzw. Absorption zeigen, der Real- und Imaginärteil. Zerlegen von $h(x, y)$ liefert:

$$\begin{aligned} \mathrm{Re}\big(h(x,y)\big) &= \frac{z}{z^2+1}\big(\sqrt{\pi}e^{-x^2} + 2\alpha\big(2x\phi(x) - 1\big)\big) \\ &+ 2\frac{\alpha}{\delta}\frac{-z\Big(\sqrt{\pi}e^{-y^2} + 2\delta\big(2y\phi(y) - 1\big)\Big) + (z^2-1)\big(\phi(x) - \phi(y)\big)}{(z^2+1)^2} \end{aligned} \tag{3.48a}$$

und

$$\begin{aligned} \mathrm{Im}\big(h(x,y)\big) &= \frac{1}{z^2+1}\big(\sqrt{\pi}e^{-x^2} + 2\alpha\big(2x\phi(x) - 1\big)\big) \\ &+ \frac{\alpha}{\delta}\frac{(z^2-1)\Big(\sqrt{\pi}e^{-y^2} + 2\delta\big(2y\phi(y) - 1\big)\Big) + 4z\big(\phi(x) - \phi(y)\big)}{(z^2+1)^2}. \end{aligned} \tag{3.48b}$$

Man entnimmt der Definition von $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ in Gl.(3.45), daß die nichtlineare Sättigung sowohl von der Doppler-Breite $\Delta\omega_{\text{D}}$ als auch der homogenen Linien- und der Laserlinienbreite γ_{21} und Δ_{VIS} abhängt. Sowohl γ_{21} bzw. α als auch Δ_{VIS} bzw. δ beeinflussen die Amplitude und das Frequenzverhalten von $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$. Ein Vergrößern der homogenen Linienbreite α führt für $y = 0$ zu einem Anwachsen der Linienflügel für große x. Ein Vergrößern der Laserlinienbreite δ andererseits führt insbesondere zu einem Anwachsen der Linienflügel in y-Richtung.

Für den Grenzfall $x = y$ vereinfacht sich der Ausdruck Gl.(3.47a-c) zu

$$h(x, y = x) = i\sqrt{\pi}e^{-x^2}\big(1 - \frac{\alpha}{\delta}\big). \tag{3.49}$$

In unmittelbarer Umgebung der Resonanz wird das Verhalten von $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ also durch die schnell abfallende $\exp(-x^2)$-Abhängigkeit bestimmt. Auf der Resonanz gilt dann, auf Grund der Voraussetzung $\alpha \ll \delta$, $h(0, 0) = i\sqrt{\pi}$.

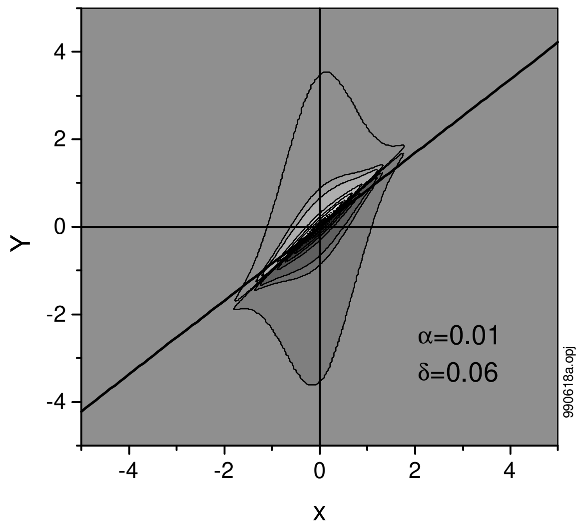

Abbildung 3.16: Realteil von $\chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}$ nach Gl.(3.48a): Die hellen Grautöne oberhalb der Winkelhalbierenden $x = y$ entsprechen $g(x, y > x) < 0$, die dunklen Grautöne unterhalb der Winkelhalbierenden $g(x, y < x) > 0$.

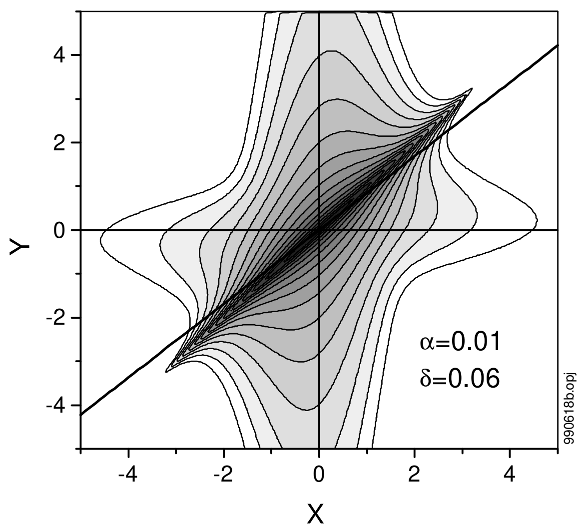

Abbildung 3.17: Logarithmus des Imaginärteils $\chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}$ nach Gl.(3.48b). Die Absorption ist positiv über die ganze Ebene und maximal für $x = y$. Ebenfalls wieder eingezeichnet ist die Gerade $x = 2\omega_{\mathrm{UV}}/\omega_{\mathrm{VUV}}y$ für die Verstimmung des UV-Lasers.

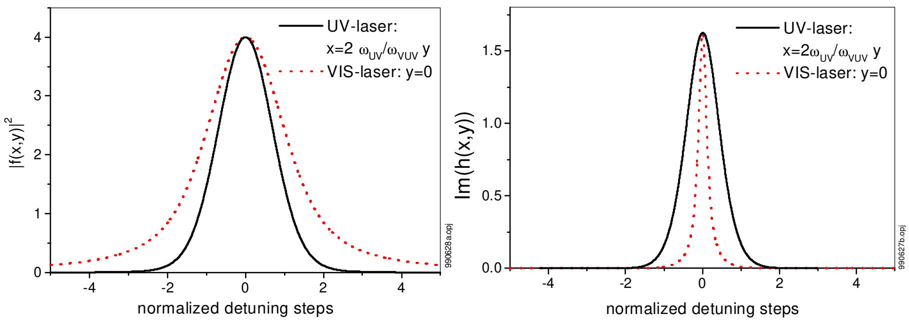

Abbildung 3.18: Abstimmprofil für UV- und VIS-Laserstrahlung. Links die erzeugte VUV-Intensität, die proportional zu $|f(x,y)|^2$ ist, rechts die nichtlineare Absorption, die $\mathrm{Im}\big(h(x,y)\big)$ entspricht. Für alle Abstimmkurven gilt, daß die Frequenz der jeweiligen anderen Laserstrahlung fest auf den Wert der entsprechende Ein- bzw. Zweiphotonenresonanz eingestellt ist. Die x-Achse entspricht der jeweiligen Variabeln x oder y.

Abb.3.16 und 3.17 zeigen den Real- bzw. Imaginärteil von $h(x,y)$ für α $=0.01$, entsprechend der natürlichen Linienbreite, und δ $=0.06$, was der Bandbreite des verwendeten VIS-Lasersystems entspricht.

Das Verhalten sowohl von Real- als auch Imaginärteil wird in x-Richtung durch die schnell abfallende e^{-x^2}-Abhängigkeit nach Gl.(3.49) bestimmt. Die nichtlineare Sättigung wird also für große Verstimmungen von der Einphotonenresonanz schnell kleiner.

Vergleicht man die Abhängigkeiten von $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}$ und $\chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}$ (Abb.3.18), so erweist es sich als günstiger, die Frequenz der UV-Laserstrahlung auf die Zweiphotonenresonanz einzustellen und die VIS-Laserstrahlung von der Einphotonenresonanz zu verstimmen als andersherum. Um in diesem Fall die Absorption um den gleichen Betrag zu verringern, müßte der UV-Laser so weit von der Zweiphotonenresonanz verstimmt werden, daß nur noch ein Bruchteil der eigentlichen VUV-Intensität im Falle der resonanten Einstrahlung erzeugt wird.

3.2.5 Quantitative Abschätzungen

Mit den gewonnen Ausdrücken für die Suszeptibilitäten lassen sich nun erste quantitative Abschätzungen über die im Sättigungsfall zu erwartenden Signalintensitäten machen.

Problematisch ist dabei die Abhängigkeit der Amplitude der nichtlinearen Sättigung von der homogenen Linienbreite. Da die homogene Linienbreite im Plasma durch Stöße und elektrische Felder vergrößert wird, ist eine Abschätzung allein über die Lebendauer als schwierig zu betrachten. Andererseits ist selbst eine größenordnungmäßige Angabe des Einflusses dieser Effekte schwer möglich. Hingegen kann eine mögliche Ionisationrate aus dem angeregten Niveaus durch Photoionisation durch die intensive UV-Laserstrahlung leicht quantitativ bestimmt werden. Dabei ist eine eventuell vorhandene tatsächliche Besetzung des Niveaus nicht relevant. Allein die Möglichkeit der Photoionisation führt zu einer Kopplung mit dem Kontinuum und damit zur Verkürzung der Lebensdauer. Der Querschnitt für die Ionisation ergibt sich aus der Kramer'schen Formel (Gl.2.47). Mit einem so bestimmten Ionisationsquerschnitt folgt, daß schon bei Intensitäten des UV-Lasers von $2.2 \cdot 10^8$ Wcm^{-2} die Ionisationsrate $W^{(PI)}$ der natürlichen Linienbreite entspricht. Bei den in dieser Arbeit vorliegenden Intensitäten kann also leicht eine Vergrößerung der homogenen Linienbreite um eine Größenordnung vorliegen.

Um die folgenden Abschätzungen zu vereinfachen, wird vorher noch das Größenverhältnis von linearer und nichtlinearer Absorption bestimmt. Man entnimmt der Definition Gl.(3.12) für die verallgemeinerte Absorption, daß bei einer Intensität

$$I_{\text{equal}} = \frac{c\epsilon_0 \hbar^2 \Delta_{\text{VIS}} \gamma_{21}}{2|\mu_{23}|^2}(z^2+1) \tag{3.50}$$

nichtlineare und lineare Absorption von gleicher Größe sind. Für die Suszeptibilitäten wurden hier die vereinfachten Ausdrücke benutzt, die das Verhalten in der Nähe einer Resonanz beschreiben. Bei resonanter Einstrahlung $x = y = 0$ folgt, daß bereits für eine Intensität $I_{\text{equal}} = 50$ Wcm^{-2} lineare und nichtlineare Absorption von gleicher Größe sind. Eine Abschätzung der Intensität, die eine Vergrößerung der homogenen Linienverbreiterung in der oben diskutierten Form berücksichtigt, liegt etwa eine Größenordnung höher. Im Experiment werden jedoch auch bei stark abgeschwächter VIS-Laserstrahlung leicht Intensitäten oberhalb von 10^5 Wcm^{-2} erreicht, so daß die lineare Absorption in den folgenden Abschätzungen vernachlässigt wird.

Der Diskussion um die Abhängigkeit des VUV-Signals von der Intensität der VIS-Laserstrahlung (Kap.3.1.5) entnimmt man, daß für eine normierte Intensität $I = I_{\text{VIS}}/I_{sat} \approx 1$ ein maximales VUV-Signal erzeugt wird.

Einsetzen des Imaginärteils der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\text{TPA}}$ unter Vernachlässigung der Entwicklungsglieder erster Ordnung in α und δ in Gl.(3.16b) ergibt einen Ausdruck für die Sättigungsintensität I_{sat} in der Nähe der Resonanzen:

$$I_{sat} = \frac{{\epsilon_0}^2 c^2 \hbar^3}{\sqrt{4\pi \ln 2}} \frac{\Delta\omega_{\text{D}} \Delta_{\text{VIS}} \gamma_{21}}{LN|\mu_{12}|^2|\mu_{23}|^2\Omega_{31}}(z^2+1)e^{x^2} \tag{3.51}$$

Die dabei erzeugte Signalintensität berechnet sich für den vereinfachten Fall einer im Verhältnis zur Absorption schwachen Dispersion ($\kappa = 0$) durch Einsetzen von Gl.(3.16b) in Gl.(3.6a). Die Funktion $F(\frac{\alpha L}{2}, \Delta k L)$ (Gl.(3.6b)) erreicht dabei ihren Maximalwert von 0.407:

$$I_{\mathrm{VUV}} = N\sigma^{(2\gamma)}\Big(\frac{I_{\mathrm{UV}}}{\hbar\omega_{\mathrm{UV}}}\Big)^2\,\hbar\omega_{\mathrm{VUV}}\,L\,g(x,y) \tag{3.52a}$$

mit

$$g(x,y) = 0.407\frac{(\ln 2)^{3/2}}{\pi}\,\frac{\Omega_{31}}{\omega_{21}}\,\frac{\Delta_{\mathrm{VIS}}\gamma_{21}}{\Delta\omega_{\mathrm{D}}{}^2}\,\frac{|f(x,y)|^2}{\mathrm{Im}\big(h(x,y)\big)}. \tag{3.52b}$$

Hier wurde das Matrixelement $|M_{13}|^2$ durch den Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt $\sigma^{(2\gamma)}$ nach Gl.(2.34) und Gl.(2.37) ersetzt. Der Ausdruck Gl.(3.52a) ist damit formal identisch mit einem Ausdruck, wie man ihn für die TALIF erhält, wenn z.B. mit Gl.(2.45) die Anzahl der Fluoreszenzphotonen ermittelt und in eine Intensität umgerechnet wird. Im Falle der Sättigung skaliert die DRFWM also bei sonst konstanten Intensitäten in einem kleinen Bereich linear mit der Dichte. Die Funktion $g(x,y)$ (Gl.(3.52b)) gibt die Frequenzabhängigkeit wieder und entspricht damit einem Linienprofil.

Auf der Resonanz gilt für den Profilfaktor:

$$g(0,0) \simeq 0.17\frac{\Omega_{31}}{\omega_{\mathrm{VUV}}}\,\frac{\Delta_{\mathrm{VIS}}\gamma_{21}}{\Delta\omega_{\mathrm{D}}{}^2} \tag{3.52c}$$

Für den oben schon angedeuteten experimentell günstigeren Fall ($x \neq 0, y = 0$), d.h. resonanter UV-Laserstrahlung und Verstimmung der VIS-Laserfrequenz von der H_α-Resonanz, wird der Faktor völlig unabhängig sowohl von der Doppler- und der homogenen Linienbreite als auch der Linienbreite des VIS-Lasers:

$$g(x \gg 1, y = 0) = 0.19 \tag{3.52d}$$

Wie man der Abb.3.13 entnimmt, tritt dieses Verhalten schon für $x = 2$ ein; das entspricht einer Verstimmung der VIS-Laserfrequenz um etwas mehr als eine Wellenzahl von der Resonanz.

Der Diskussion um die nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}$ in Abschnitt 3.2.3 entnimmt man, daß die erzeugte VUV-Intensität im sättigungsfreien Fall auf der Resonanz mit T^{-2} skaliert. Ist eine der Laserfrequenzen von der Resonanz verstimmt (siehe Abb.3.13), so geht die Abhängigkeit über in T^{-1}; sind sogar beide Laserfrequenzen von den entsprechenden Resonanzen verstimmt, wird die Signalintensität unabhängig von der Temperatur. Dieser Fall ist aber wegen der dann erzeugten kleinen Signalintensität von geringem Interesse. Berücksichtigt man zusätzlich die nichtlineare Sättigung, so geht die Abhängigkeit auf der Resonanz nach Gl.(3.52a) über in $T^{-3/2}$. Wird die VIS-Laserfrequenz schließlich von der H_α-Resonanz verstimmt ($x \gg 1, y = 0$), herrscht dieselbe Temperaturabhängigkeit wie bei der TALIF mit $T^{-1/2}$.

Desweiteren entnimmt man dem Vergleich von Gl.(3.52c) und Gl.(3.52d), daß wegen $\Delta_{\text{VIS}}\gamma_{21} \ll \Delta\omega_{\text{D}}{}^2$ abseits der Resonanz mit einer größeren VUV-Intensität zu rechnen ist als auf der Resonanz. Zu bedenken ist allerdings dabei, daß die Sättigungsintensität des sichtbaren Lasers I_{sat} nach Gl.(3.51) mit $(z^2+1)e^{x^2}$ wächst. Für eine Verstimmung von $x = 2$ beträgt der Gewinn an Signalintensität ca. 2 bis 3 Größenordnungen, bei einem gleichzeitigen Anstieg der Sättigungsintensität um 4 Größenordnungen.

Mit den Parametern dieser Arbeit ergibt sich auf der Resonanz ($x = y = 0$) eine maximale Signalintensität I_{VUV} bereits für eine Intensität des sichtbaren Lasers von $I_{\text{VIS}} = 8.5$ Wcm^{-2}. Nach Gl.(3.52a,3.52c) wird dabei eine VUV-Intensität von $I_{\text{VUV}} = 1.2$ Wcm^{-2} erzeugt. Dies entspricht ca. $5 \cdot 10^5$ Photonen, liegt also über der angenommenen Detektionsschwelle, die bei einer vorsichtigen Schätzung bei 10^4 Photonen liegt. Verstimmt man die Frequenz der VIS-Laserstrahlung um ca. die Doppler-Breite von der H_α-Resonanz, so steigt die Sättigungsleistung auf $I_{\text{VIS}} \simeq 5 \cdot 10^5$ Wcm^{-2}. Die erzeugte VUV-Intensität liegt nun bei $I_{\text{VUV}} = 4.67 \cdot 10^3$ Wcm^{-2}. Dabei kann die Sättigungsintensität wegen der oben erwähnten Vergrößerung der homogenen Linienbreite durchaus noch um eine Größenordnung zu klein abgeschätzt sein. Die berechneten Intensitäten im Falle eines verstimmten VIS-Lasers spiegeln die experimentelle Situation gut wieder, die geringe Sättigungsintensität im Falle der resonanten Einstrahlung findet sich im Experiment allerdings nicht. Schon bei bedeutend höheren Laserintensitäten[1] ist kein Signal mehr zu beobachten. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment läßt sich durch eine bisher nicht berücksichtigte Verschiebung der Resonanzen, hervorgerufen durch den AC-Stark-Effekt, erklären.

3.2.6 Der AC-Stark-Effekt

Der AC-Stark-Effekt wird verursacht durch intensive elektrische Wechselfelder in der spektralen Nähe einer atomaren oder molekularen Resonanz und verursacht eine Verschiebung und Aufspaltung der beteiligten Energieniveaus. Experimentell wurde diese Verschiebung, nach ihren Entdeckern auch Autler-Townes-Effekt genannt, zuerst im Mikrowellenspektralbereich gefunden [126].

[1] Man beachte, daß eine Intensität von 8 W/cm^{-2} bei dem in dieser Arbeit verwendeten Lasersystem einer Pulsenergie von 0.2 nJ entspricht!

Ein Maß für die Stärke dieser Wechselwirkung zwischen Feld und Atom ist dabei die Rabi-Frequenz Ω_R [81]:

$$\Omega_R^2 = \left|\frac{\mu_{23}\mathcal{E}_{\mathrm{VIS}}}{\hbar}\right|^2. \tag{3.53}$$

Berechnet man die Rabi-Frequenz für eine typische Intensität des VIS-Lasers von 10^6 Wcm^{-2}, so ergibt sich ein Wert von $\Omega_R \simeq 1.3$ cm^{-1}; dies entspricht bereits etwa der Doppler-Breite bzw. einer typischen im Experiment eingestellten Verstimmung des VIS-Lasers von der H_α-Resonanz.

Eine störungstheoretische Herleitung der Wechselwirkung zwischen intensiver Laserstrahlung und Materie ist für ein kompliziertes Mehrniveausystem nur im Rahmen kleiner Rabi-Frequenzen $\Omega_R \ll \Delta\omega$ möglich. Für ein Zweiniveausystem kann jedoch auch für große Rabi-Frequenzen eine exakte Lösung angegeben werden [81]: Der atomare Dipol oszilliert in diesem Fall nicht nur auf der eingestrahlten Frequenz ω, sondern zusätzlich auch auf den sogenannten Rabi-Seitenbändern $\omega \pm \Omega'$. Dabei ist Ω' die verallgemeinerte Rabi-Frequenz

$$\Omega' = \left(\Delta^2 + \Omega_R^2\right)^{1/2}, \tag{3.54}$$

und $\Delta = \omega - \omega_{ba}$ die Verstimmung des Lasers von der Resonanz. Abb.3.19 zeigt die Aufspaltung der Niveaus und die Rabi-Seitenbänder: ausgehend von virtuellen Niveaus, entsprechend der Verstimmung des eingestrahlten Lasers von der realen Resonanz (Abb.3.19, links), kommt es im Fall starker Felder zu einer Aufspaltung und Verschiebung der Niveaus (Abb.3.19, rechts). Experimentell läßt sich der AC-Stark-Effekt z.B. durch einen zusätzlich eingestrahlten, abstimmbaren schwachen Probe-Laserstrahl verifizieren.

Der Abb.3.19 entnimmt man, daß der Probestrahl bei einer Besetzung des ursprünglichen Zustandes a nur auf dem Seitenband $\omega + \Omega'$ absorbiert werden kann. Entsprechend kann ein Probestrahl bei der Frequenz $\omega - \Omega'$ aufgrund einer möglichen durch den Pumplaserstrahl verursachten Inversion sogar eine Verstärkung erfahren [81, 127].

Die Lösung für ein Mehrniveausystem für den Fall kleiner Rabi-Frequenzen kann nachträglich auf ein Zweiniveausystem reduziert werden: Der Vergleich mit der exakten Lösung für das Zweiniveausystem zeigt hier nur eine Verschiebung, aber keine Aufspaltung der Niveaus [85]. Die Niveaus weichen dabei dem Feld aus: Ist das eingestrahlte Feld zur Resonanz rotverschoben ($\Delta < 0$), so wächst der Abstand zwischen den Niveaus, ist das Feld blauverschoben ($\Delta > 0$), verkleinert sich der Abstand der Niveaus (Abb.3.20). Die Größe der Niveauverschiebung beträgt dabei $\Delta\omega_{ba} = -\Omega_R^2/\Delta$.

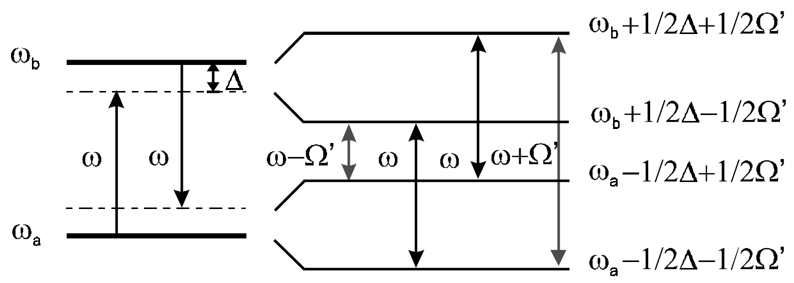

Abbildung 3.19: Seitenbänder $\omega \pm \Delta$ bei schwacher Pumplaserstrahlung durch Schaffung virtueller Niveaus und deren reale Konstituierung und Verschiebung bei starker Pumplaserstrahlung. Die Aufspaltung und Verschiebung der Niveaus entspricht der exakten Lösung für ein Zweiniveausystem.

Bevor der Einfluß des AC-Stark-Effektes in diesem Experiment hervorgerufen durch den VIS-Laser im Detail weiter beschrieben wird, soll kurz die ebenfalls mögliche Wirkung des UV-Lasers auf die Lage der Resonanzen untersucht werden. Auch dieser ist im Prinzip in der Lage, über seine zweiphotonenresonante Einstrahlung eine Verschiebung der Niveaus zu induzieren. Die effektive Zweiphotonen-Rabi-Frequenz, die sich aus der Summe über alle möglichen Einphotonen-Rabi-Frequenzen ergibt [128], kann in einen Ausdruck, der das Zweiphotonenmatrixelement enthält, umgeschrieben werden:

$$\Omega_{R31}^2 = \frac{|M_{13}|^2 {I_{\mathrm{UV}}}^2}{16\hbar^2 c^2}. \tag{3.55}$$

Einsetzen von typischen Werten für dieses Experiment zeigt jedoch, daß durch den hier benutzten UV-Laser eine nennenswerte AC-Stark-Effektverschiebung ausgeschlossen werden kann ($\Omega_{R31} \simeq 7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}). Auch eine Verschiebung durch das VUV-Signal kann wegen der geringen Intensitäten ausgeschlossen werden, so daß nur die Verschiebung des ersten und zweiten angeregten Niveaus durch den sichtbaren Laserstrahl behandelt werden muß.

Eine exakte Einbindung des AC-Stark-Effektes in die bisherige, auf einem störungstheoretischen Ansatz basierende Theorie ist nicht bzw. nur für schwache Felder möglich. Um wenigstens zu einer phänomenologischen Beschreibung der Auswirkung des AC-Stark-Effektes zu gelangen, wird die Lösung für schwache Felder gewählt, die nur die Verschiebung der realen Niveaus beschreibt. Als Betrag der Verschiebung wird jedoch die exakte Lösung des Zweiniveausystems

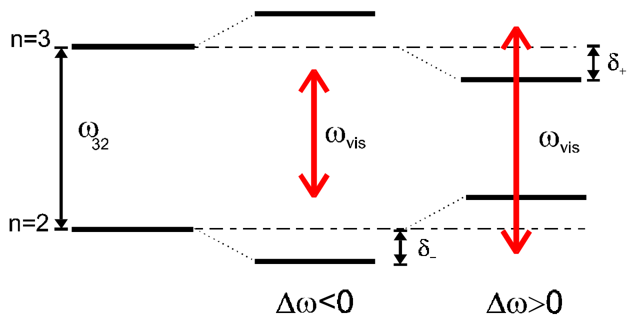

Abbildung 3.20: Verschiebung der angeregten Niveaus $n = 2$ und $n = 3$ um $\delta_\pm$ durch den AC-Stark-Effekt. In der Zeichunug links sind die unverschobenen Niveaus gezeigt. Bei der Einstrahlung des VIS-Lasers mit einer Verstimmung $\Delta\omega < 0$ (rotverschoben) verschieben sich die Niveaus nach außen (Zeichung mitte). Ist der VIS-Laser um $\Delta\omega$ blauverschoben, so verringert sich der Abstand der Niveaus (Zeichung rechts).

gewählt, die auch für starke Felder gilt:

$$\delta_\pm = \pm\frac{1}{2}\left[\Delta\omega_{\text{VIS}} - \text{sgn}(\Delta\omega_{\text{VIS}})\sqrt{\Delta\omega_{\text{VIS}}{}^2 + \Omega_R^2}\right] \qquad (3.56)$$

Die daraus resultierende Verschiebung der Resonanzen wird in die bisher vorgestellten Ergebnissen anstelle der ursprünglichen Resonanzen eingesetzt. Insbesondere führt der AC-Stark-Effekt zu einer Verbreiterung der spektralen Profile beim Verstimmen der VIS-Laserstrahlung bzw. einer Verschiebung beim Verstimmen der UV-Laserstrahlung.

Die Möglichkeit der Einbindung in Form einer Aufspaltung wurde aus zweierlei Gründen verworfen: Zum einen ist die relative Stärke der so geschaffenen Resonanzen empfindlich von der Feinstrukturaufspaltung abhängig, wie Rechnungen für die Starkaufspaltung des $n = 3$-Niveaus zeigen [111]. Eine Einbeziehung der Feinstruktur ist aber auf analytische Weise nicht möglich. Zum anderen zeigen umfangreiche Rechnungen im Rahmen eines Dichtematrixformalismus für eine Summenfrequenzmischung am atomaren Wasserstoff, daß zusätzliche Interferenzterme auftreten können, die zu einer Transparenz des Mediums bei der entsprechenden Resonanz führen [128, 129]. Daher wird hier nur die ursprüngliche, starke verschobene Komponente in den Rechungen berücksichtigt.

Als erste Konsequenz aus der Einbindung des AC-Stark-Effektes ergibt sich,

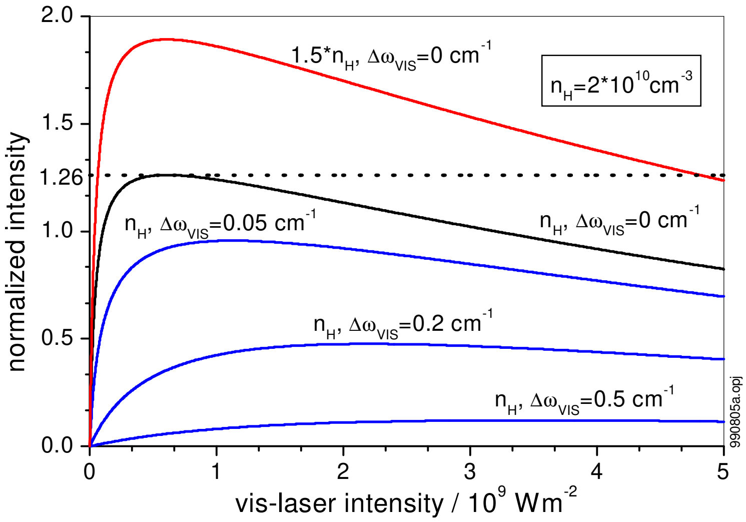

Abbildung 3.21: Die normierte Intensität in Abhängigkeit von der Laserintensität. Die horizontale Gerade entspricht dem Wert der optimalen normierten Intensität von 1.26. Man entnimmt der Abb. das für eine Dichte von $n_H = 2 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} nur noch bei resonanter Einstrahlung die optimale Intensität erreicht wird. Ein Vergrößern der Verstimmung führt zu einer Abnahme der normierten Intensität, eine Vergrößern der Dichte zu einer Zunahme.

daß die normierte Intensität $I = I_{\rm VIS}/I_{sat}$ nicht mehr linear mit der Intensität des sichtbaren Lasers skaliert, da I_{sat} durch die mögliche Verschiebung der Niveaus von $I_{\rm VIS}$ abhängig geworden ist. Die normierte Intensität hat nun in Abhängigkeit von der atomaren Dichte und der Verschiebung von der H_α-Resonanz ein Maximum (Abb.3.21): Vergrößert man die eingestrahlte Intensität $I_{\rm VIS}$ weiter, kommt es durch die vom AC-Stark-Effekt induzierte Verschiebung der Resonanzen zu einer erneuten Abnahme der normierten Intensität. Abb.3.21 zeigt die normierte Intensität für verschiedene Dichten und Verstimmungen des sichtbaren Lasers von der H_α-Resonanz. Desweiteren wird der optimale Wert von $I = 1.26$ für die normierte Intensität unter sonst vergleichbaren Bedingungen erst bei erheblich höheren Intensitäten des sichtbaren Lasers erreicht.

Abweichend vom Fall der nichtlinearen Sättigung kann bei Berücksichtigung des AC-Stark-Effektes eine weitere Erhöhung der VIS-Laserintensität nun durchaus sinnvoll sein: Der größer werdende Abstand zur Resonanz kann, wie die Gl.(3.52a-3.52d) implizieren, dazu führen, daß die erzeugte VUV-Intensität in einem gewissen Rahmen anwächst.

Mit abnehmender Dichte verringert sich auch die normierte Intensität. Um wieder eine optimale Intensität zu erreichen, muß also die Verstimmung von der Resonanz verkleinert werden. Daraus ergibt sich eine kleinste mögliche, noch mit optimaler Intensität nachweisbare atomare Dichte von $n_H \simeq 2 \cdot 10^{10}$ cm^{-3}. Sowohl eine Vergrößerung von I_{VIS}, als auch eine Verstimmung von der H_α-Resonanz führen nur zu einer weiteren Abnahme der normierten Intensität und damit zu einer Abnahme der Signalintensität.

Anhand von Abb. 3.22 lassen sich die Konsequenzen für die DRFWM aus der veränderten Abhängigkeit der normierten Intensität durch den AC-Stark-Effekt näher erläutern. Die linke Spalte zeigt für verschiedene Dichten die erzeugte VUV-Intensität in Abhängigkeit von Intensität und Verstimmung der VIS-Laserstrahlung ohne Berücksichtigung des AC-Stark-Effektes. Folgt man den Kontourlinien konstanter VUV-Intensität, so führt eine Erhöhung von I_{VIS} immer zu einem gleichzeitigen Anwachsen der Verstimmung von der Resonanz. Bei kleinen Dichten ist die Kombination aus hoher Intensität und großer Verstimmung insgesamt also vorteilhafter. Hier unterliegt die DRFWM aber ganz besonders dem AC-Stark-Effekt (Abb.3.22, rechte Spalte): Folgt man wieder den Linien konstanter VUV-Intensität, so führt ein Vergrößern von I_{VIS} zu einer Vergrößerung der Verschiebung der Niveaus. Um weiterhin die gleiche VUV-Intensität generieren zu können, muß also die Verstimmung von der Resonanz kleiner gewählt werden. Eine weitere Erhöhung von I_{VIS} läßt schließlich zusammen mit der Nähe zur Resonanz keine weitere Konstanz der VUV-Intensität zu. Nur durch ein Entfernen von der Resonanz kann die Auswirkung des AC-Stark-Effektes wieder aufgehoben werden.

Der hier ausgewählte Parameterbereich ($I_{\text{VIS}} \simeq 10^8 - 10^{13}$ Wm^{-2}, $n_H = 10^{11} - 10^{15}$ cm^{-3}) der typisch für diese Arbeit ist, zeigt im Vergleich deutlich, daß bei kleinen Dichten das Verhalten der DRFWM durch den AC-Stark-Effekt geprägt ist. Bei hohen Wasserstoffdichten und kleinen Intensitäten hingegen zeigt sich ein Verhalten, das überwiegend durch die nichtlineare Sättigung bestimmt wird (Abb.3.22, unten).

Mit den nun zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln kann eine untere Detektionsgrenze für die DRFWM bestimmt werden. Im Falle der Detektion niedriger Dichten wird der VIS-Laserstrahl resonant zur unverschobenen H_α-Resonanz eingestellt. Nach dem oben Gezeigten ist zu erwarten, daß in diesem Fall das Verhalten der DRFWM durch den AC-Stark-Effekt und nicht durch die nichtlineare Sättigung bestimmt wird. Als Grundlage der Abschätzung wird eine Intensität des sichtbaren Lasers von 10^6 Wcm^{-2} gewählt entsprechend einer

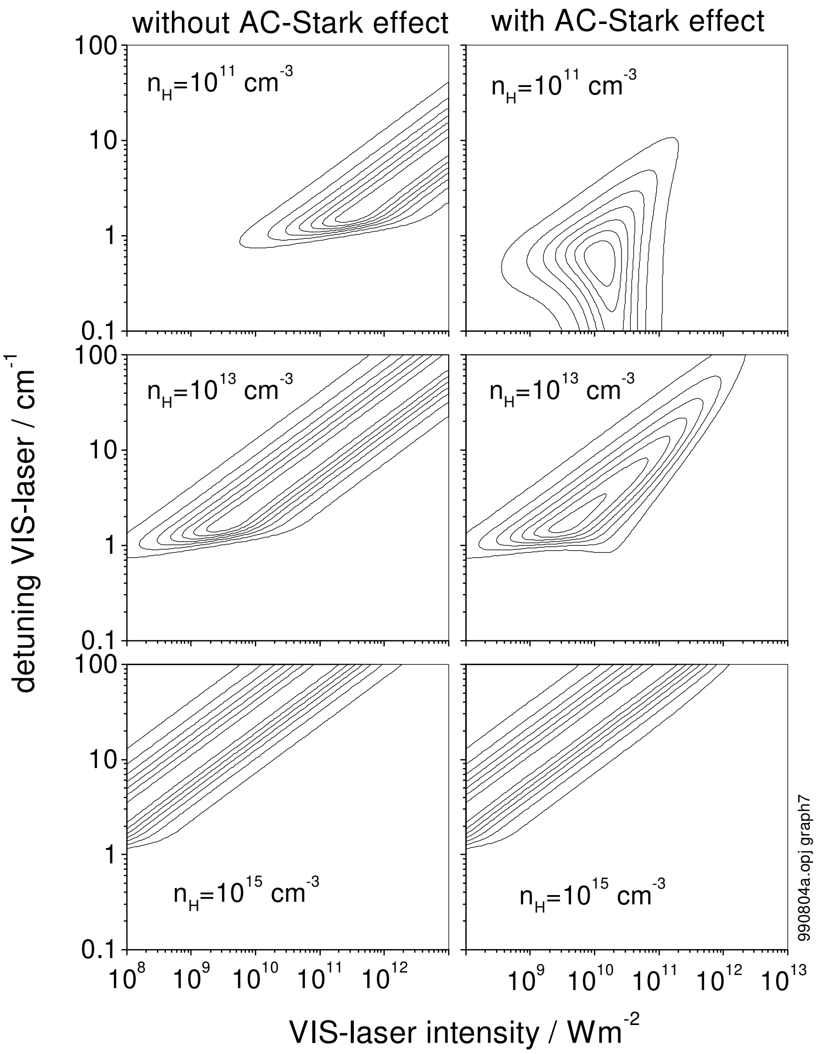

Abbildung 3.22: Kontourdiagramm der VUV-Intensität nach Gl.(3.6a,3.6b) in Abhängigkeit von Intensität und Verstimmung des VIS-Lasers für drei verschiedene Dichten, jeweils mit und ohne Einbeziehung des AC-Stark-Effektes. Die Intensität des VUV-Signals nimmt dabei zu den eingeschlossenen Linien hin zu.

Rabi-Frequenz, die von der gleichen Größe wie die Doppler-Verbreiterung bei Zimmertemperatur ist. Diese Wahl der Parameter wird gerechtfertigt durch das obere, rechte Bild in Abb.3.22: Bei kleinen Dichten liegt das Maximum der erzeugten VUV-Intensität bei ungefähr diesen Werten. Der UV-Laser sei resonant zur verschobenen Zweiphotonenresonanz eingestellt. Für den frequenzabhängigen Teil der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$ kann in diesem Fall noch der Wert bei resonanter Einstrahlung beider Laserfrequenzen eingesetzt werden.

Unter diesen Voraussetzungen und bei Vernachlässigung von Phasenanpassung und linearer Absorption kann Gl.(3.6a) benutzt werden. Die Anzahl der erzeugten Photonen beträgt dann:

$$n_{pho} = \left[\sigma^{(2\gamma)}\Delta\tau\left(\frac{I_{\text{UV}}}{\hbar\omega_{\text{UV}}}\right)^2\right]\frac{(2\ln 2)^2}{\pi\epsilon_0 c}\,\frac{|\mu_{21}|^2\Omega_{31}^2}{\hbar\omega_{\text{VUV}}}\,\frac{L^2 A}{\Delta\omega_{\text{D}}}\,N^2 \tag{3.57}$$

Analog zu Gl.(3.52a) wurde das Zweiphotonenmatrixelement M_{13} umgeschrieben in den Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt $\sigma^{(2\gamma)}$. Der Ausdruck in eckigen Klammern enthält die Zweiphotonenabsorptionsrate und entspricht der relativen Anzahl der angeregten Teilchen in einem Ausdruck für die TALIF-Intensität. Setzt man für die UV-Laserintensität einen typischen Wert von 10^9 Wcm^{-2} ein und benutzt für die Länge L und den Querschnitt A des Fokus die Werte aus Abschnitt 2.1.3, so ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor zwischen der Anzahl der Photonen und dem Quadrat der atomaren Dichte von $5.4\cdot 10^{-29}$ m^6.

Schätzt man die Transmission der Detektionsoptik mit ihren hohen Verlusten durch die spektrale Trennung der Pumplaserstrahlung von der Signalstrahlung mit 10^{-3} und die Quantenausbeute des Photomultipliers mit ca. 10% ein, so benötigt man mindestens 10000 VUV-Photonen um ein Signal zu erzeugen. Die untere Detektionsgrenze wird somit zu

$$N_{min} = 1.3\cdot 10^{10}\text{cm}^{-3} \tag{3.58}$$

bestimmt. Diese geringe Dichte konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, kann allerdings einer kritischen Betrachtung auch nicht standhalten. Insbesondere sind die Zahlenwerten der Intensität und der Länge bzw. des Querschnitts der Fokusregion nur Schätzungen. Zusätzliche Inhomogenitäten im Strahlprofil und zeitliche Fluktuationen in der Laserintensität führen zu einer Verschlechterung in der Effiziens der Erzeugung des VUV-Signals und damit zu einer zu niedrig abgeschätzten unteren Detektionsschwelle. Setzt man z.B. für die Wechselwirkungslänge anstelle des konfokalen Parameters eine Länge von $L = 1$ cm und für die Querschnittsfläche $A = 1\cdot 10^{-4}$ cm^2 ein, so ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor von $5 \cdot 10^{-31}$ m^6 und damit eine untere Detektionsgrenze von $N_{min} = 1.4 \cdot 10^{11}\text{cm}^{-3}$.

Dieser theoretische Grenze entspricht größenordnungsmäßig auch der experimentell verifizierten unteren Detektionsschwelle, sowie der unteren Detektionsschwelle für TALIF-Messungen unter einer realistischen Annahme des Raumwinkels der Detektion.

3.2.7 Konkurrierende Prozesse

In den bisherigen Ausführungen über die DRFWM wurde die Rolle des UV-Lasers bei möglichen Konkurrenz- oder Sättigungsprozessen völlig vernachlässigt. Daß bei den in dieser Arbeit verwendeten Intensitäten von $I_{\text{UV}} \simeq 10^9$ Wcm^{-2} die Wechselwirkung mit dem atomaren Wasserstoff nicht nur auf eine $\simeq {I_{\text{UV}}}^2$-Abhängigkeit der DRFWM reduziert werden kann, zeigt zum einen die Diskussion der Lösung des Ratenmodells im Falle der TALIF, aber auch die Kopplung des $n = 2$-Niveaus durch Photoionisation mit dem Kontinuum beim Ausdruck für die nichtlineare Absorption.

Für die TALIF wurde gezeigt, daß oberhalb von $I_{\text{VUV}} \geq 5 \cdot 10^8$ Wcm^{-2} eine nicht mehr zu vernachlässigende Entleerung des Grundzustandes auftritt. Da die TALIF als Konkurrenzprozeß zur DRFWM natürlich weiterhin stattfindet, müßte diese Veränderung der Grundzustandsdichte auch eine Auswirkung auf die DRFWM haben. Eine solche extreme Abhängigkeit konnte allerdings in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Die Ursache für die Nichtexistenz dieses Sättigungseffektes liegt in diesem Fall in der nichtlinearen Sättigung. Der in Abschnitt 3.1.4 erwähnte *two-photon cancellation effect* verhindert nicht nur ein weiteres Anwachsen der VUV-Intensität, sondern ganz allgemein eine Besetzung des angeregten Niveaus. Davon ist natürlich auch die TALIF betroffen, wie bei [115, 116] gezeigt wird, wo eine Abnahme der ASE im Falle nichtlinearer Sättigung nachgewiesen wird. Dieselbe Argumentation trifft auch für die besprochene resonante 2+1-Photoionisation zu, die auf einer Besetzung des angeregten Niveaus beruht.

Parallel dazu existiert allerdings ein Prozeß, der zwar auf der Existenz des $n = 3$-Niveaus basiert, aber nicht mit einer Besetzung verbunden ist: Die resonante 3γ-Photoionisation. Auch dieser nichtlineare Prozeß der gleichzeitigen Absorption von drei Photonen kann mit dem in Kap.2.1 hergeleiteten Formalismus beschrieben werden.

Da es sich hier um eine Dreiphotonenabsorption handelt, ist es notwendig, analog zu Kap.2.2 die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(5)}$ zu bestimmen. Die etwas längliche Herleitung soll hier nur kurz skizziert werden. Ausgehend von einem vereinfachten Niveaudiagramm, entsprechend Abb.A.2 ergeben sich 12 Terme mit je fünf Resonanznennern, von denen aber nur drei die geforderte 2γ-Resonanz enthalten. Geht man von drei unterschiedlichen Frequenzen aus, so lassen sich noch vier mögliche Permutationen pro Beitrag finden. Insgesamt ergeben sich so 12 Summanden. Durch entsprechendes Sortieren läßt sich der Ausdruck im Falle resonanter Einstrahlung zurückführen auf das Matrixelement für die Absorption von zwei Photonen M_{13} und einen Beitrag für die Ionisation aus dem angeregten Niveau, der verglichen werden kann mit dem Photoionisationsquerschnitt $\sigma^{(PI)}$ nach Gl.(2.47). Das Bilden des für die Absorption relevanten Imaginärteils und die Faltung mit dem Doppler-Profil liefert:

$$\mathrm{Im}(\chi^{(5)}) = 12\frac{N{\epsilon_0}^2}{\hbar^2}\frac{c}{\omega_{\mathrm{UV}}}\sigma^{(PI)}\frac{2\sqrt{4\pi\ln 2}}{\Gamma_{31}\Delta\omega_{\mathrm{D}}}|M_{13}|^2 \tag{3.59}$$

Analog zu Abschnitt 2.2 kann nun der Ausdruck für die Absorption der eingestrahlten Laserintensität, der sich aus der Wellengleichung ergibt, mit der Ratengleichung verglichen werden:

$$\frac{d}{dz}I_{\mathrm{UV}} = -3\hbar\omega_{\mathrm{UV}}\frac{d}{dt}N \tag{3.60}$$

Hierbei muß wieder der photonenstatistische Faktor berücksichtigt werden, der für drei Photonen aus einem chaotischen Laserstrahl $G^{(3)} = 3! = 6$ beträgt [100]. Damit ergibt sich schließlich ein Querschnitt für die 3γ-Photoionisation von:

$$\sigma^{(3\gamma PI)} = 1.794 \cdot 10^{-73}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^2 \tag{3.61}$$

Mit der Ratengleichung

$$\frac{d}{dt}N = -\sigma^{(3\gamma PI)}\left(\frac{I_{\mathrm{UV}}}{\hbar\omega_{\mathrm{UV}}}\right)^3 N \tag{3.62}$$

läßt sich nun eine Entleerung des Grundzustandes und damit die Abweichung von der quadratischen Abhängigkeit berechnen. Bedingt durch die komplizierte Dichteabhängigkeit der DRFWM werden hier nur die zwei Grenzfälle der ungesättigten und der durch nichtlineare Absorption gesättigten Signalerzeugung betrachtet: Im ungesättigten Fall skaliert die Signalintensität mit dem Quadrat der Grundzustandsdichte. Eine Abnahme der Dichte durch Photoionisation führt also zu einem schnellen Abweichen von der quadratischen Signalabhängigkeit von der UV-Laserintensität (Abb.3.23). Im Bereich der optimalen Signalerzeugung, beschrieben durch Gl.(3.52a), skaliert die DRFWM hingegen linear mit der Dichte. Kleine Änderungen der Grundzustandsdichte machen sich

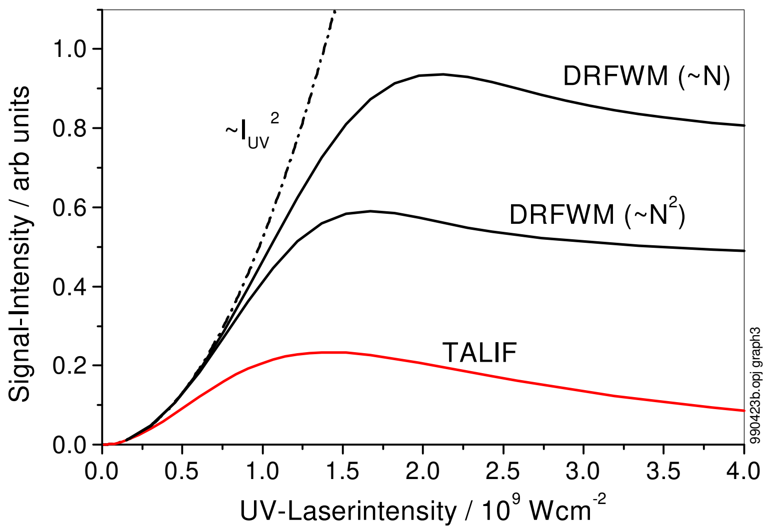

Abbildung 3.23: Signalintensität gegen UV-Laserintensität bei Verringerung der Grundzustandsdichte durch eine 3γ-Photoionisation mit einem Querschnitt nach Gl.(3.61). Die obere Kurve gibt die Abhängigkeit im Falle starker nichtlinearer Absorption wieder, die mittlere Kurve den Fall vernachlässigbarer nichtlinearer Absorption. Zum Vergleich ist die Abhängigkeit des TALIF-Signals aus der Lösung der Ratengleichung (2.48b) bei einer 2+1-Photoionisation angegeben.

jetzt deutlich schwächer bemerkbar. Im Experiment wird man den Fall der linearen Abhängigkeit wegen der dichteabhängigen, nichtlinearen Sättigung nicht über den ganzen in Abb. 3.23 gezeigten Intensitätsbereich beobachten können: Mit abnehmender Dichte nimmt auch die Größe der nichtlinearen Absorption ab, und die lineare Dichteabhängigkeit geht in die quadratische über.

Im Vergleich zur TALIF werden für die Entleerung des Grundzustandes jedoch, wegen der $\simeq {I_{\mathrm{UV}}}^3$-Abhängigkeit der 3γ-Photoionisation, höhere Laserintensitäten benötigt. Bei den in dieser Arbeit erreichbaren UV-Intensitäten muß davon ausgegangen werden, daß eine Sättigung des VUV-Signals, verursacht durch die UV-Laserstrahlung, prinzipiell möglich ist, aber im Vergleich zu ebenfalls durch die UV-Laserstrahlung verursachten Sättigungseffekten bei der TALIF von untergeordneter Bedeutung ist.

Konkurrierend zur 3γ-Ionisation ist noch ein weiterer nichtlinearer Prozeß der auf der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung basiert, denkbar: die Frequenzverdreifachung. Dieser Prozeß ist aber für das hier vorliegende Experiment von vernachlässigbarer Bedeutung, da es bei dem Prozeß der Frequenzverdreifachung zu keiner Änderung in der Grundzustandsdichte kommt. Auf Grund der fehlenden Phasenanpassung wird die Erzeugung der dritten Harmonischen durch Frequenzverdreifachung sehr ineffizient sein und so auch zu keiner Abschwächung der Pumpstrahlung führen.

Zusammenfassend kann am Ende diese Kapitels festgestellt werden, daß die hier vorgestellte Theorie eine qualitative Beschreibung der DRFWM einschließlich ihrer wichtigsten Sättigungserscheinungen wie lineare und insbesondere nichtlineare Absorption erlaubt. Der nachträglichen Erweiterung des störungstheoretischen Modells durch die dargestellte vereinfachte Einbeziehung des AC-Stark-Effektes kommt hingegen eher ein phänomenologischer Charakter zu. Die Erweiterung zeigt jedoch die nicht zu vernachlässigende Auswirkung des AC-Stark-Effektes über beinahe den gesamten, für diese Arbeit wichtigen Parameterbereich.

Eine ab initio Behandlung des AC-Starkeffektes unter Einbeziehung der Feinstruktur sowie eine Erweiterung des Modells auf Gauß'sche Strahlen mit Berücksichtigung von Strahlinhomogenitäten wäre daher sicherlich für die Zukunft wünschenswert.

Der noch folgende Vergleich zwischen den vorgestellten Rechnungen und den experimentellen Ergebnissen zeigt insgesamt eine gute qualitative und zum Teil auch quantitative Übereinstimmung. Auch mit diesem vergleichsweise einfachen Modell können also die wichtigsten Parameterabhängigkeiten und innerhalb eines engen Rahmens, der durch die komplexe Abhängigkeit der Parameter $n_H, \omega_{\text{VIS}}, I_{\text{VIS}}$ untereinander vorgegeben ist, auch einfache Skalierungsgesetze angegeben werden.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt erfolgt die Beschreibung der wichtigsten Komponenten des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung und Detektion von DRFWM-Signalen im VUV. Der Aufbau kann dazu grob in drei Teile unterschieden werden: die Lasersysteme mit dem Schwerpunkt auf der Erzeugung der abstimmbaren UV-Strahlung, die genutzten Quellen des atomaren Wasserstoffs und die Signaldetektion unter besonderer Berücksichtigung der Detektion im VUV-Spektralbereich.

4.1 Erzeugung der kohärenten Strahlung

4.1.1 Das UV-Lasersystem

Die Erzeugung der für die DRFWM erforderlichen abstimmbaren UV-Strahlung bei 205 nm erfolgt auf etwas unkonventionelle Weise (Abb.4.1). Dabei stand weniger die Erprobung eines neuen Schemas zur Erzeugung abstimmbarer UV-Strahlung im Mittelpunkt als vielmehr die Nutzung eines bereits vorhandenen Systems.

Ein Excimerlaser[1] gepumpter, dreistufiger Farbstofflaser[2] erzeugt Pulse mit einer Energie von $E \leq 40$ mJ und einer Dauer von $\tau = 15$ ns bei 373 nm. Nach der Aufweitung um einen Faktor 2 wird die Strahlung in eine mit H_2 bei einem Druck von 0.75 bar gefüllte und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Raman-Zelle fokussiert (L1, $f = 0.7$ m). Die dort erzeugte sechste anti-Stokes Ordnung mit

[1] XeCl, $E_{\mathrm{max}} = 450$ mJ bei 308 nm, Lambda-Physik EMG 201 MSC
[2] QUI in Dioxan, Lambda-Physik FL 3002

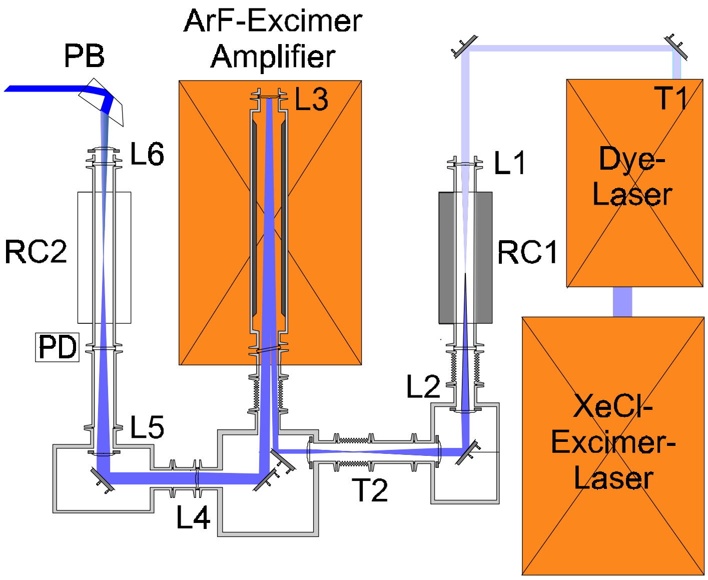

Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des UV-Lasersystems. Hierbei bedeutet: T1,T2: Teleskop. L1-L6: Linsen. RC1: Raman-Zelle, gefüllt mit Wasserstoff. RC2: Raman-Zelle, gefüllt mit Deuterium. PB:Pelin-Broka Prisma. PD: Photodiode. Die Kürzel entsprechen den im Text genutzten.

$E \approx 15\ \mu$J bei 193 nm wird anschließend kollimiert (L2), durch dielektrische Spiegel umgelenkt und nach der Verkleinerung des Strahlquerschnitts durch ein Teleskop (2:1) in den instabilen Resonator eines ArF-Excimerlaser[3] gelenkt. Nach dem ersten Durchlaufen des Entladungskanals wird die Strahlung an der konvexen Oberfläche einer MgF_2-Linse (L3, $r = 0.8$ m) teilweise reflektiert und aufgeweitet. Die aufgeweitete Strahlung durchläuft ein zweites Mal den Entladungskanal, wird umgelenkt und kollimiert (L4).

Zur näheren Erläuterung der Technik der Verstärkung eines schmalbandigen Signals in einer Excimerverstärkerstufe und ihrer Anwendung sei auf die Literatur verwiesen. Vorteil des hier vorgestellten und anderer Systeme, die einen Farbstofflaser als Oszillator benutzen [10, 51, 130, 131] gegenüber den häufiger genutzen, kommerziell erhältlichen, abstimmbaren Excimerlasern, die aus

[3]Lambda-Physik EMG 201 MSC

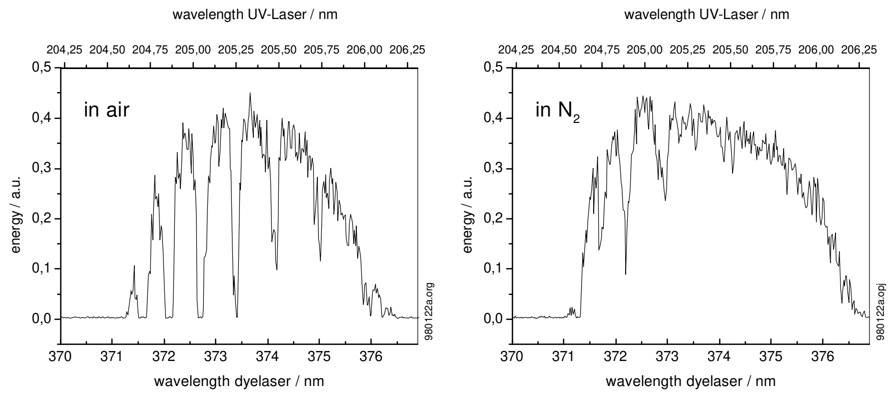

Abbildung 4.2: Abstimmbereich des UV-Lasers. Die Grenzen sind durch den Abstimmbereich des ArF-Verstärker vorgegeben. Die linke Abbildung zeigt die Auswirkung der Absorption der Pumpstrahlung um 193 nm an der Schuhmann-Runge Bande des Sauerstoffes. Die Abbildung rechts zeigt denselben Bereich, hier allerdings mit einem verrohrten und mit Stickstoff gefluteten Strahlengang.
Die unteren x-Achsen skaliert mit der Wellenlänge des Farbstofflasers, die obere mit der erzeugten Wellenlänge im UV

einer Oszillator/Verstärker-Kombination bestehen [91, 132, 133, 134], ist der etwas größere Abstimmbereich (~ 1 nm), die bei Verwendung eines schmalbandigen Farbstofflasers ohne großen Aufwand erreichbare Schmalbandigkeit und die bessere ASE-Unterdrückung.

Hinter dem ArF-Verstärker haben die Pulse eine Energie von $E_{max} \leq 50$ mJ und eine Pulsdauer von $\tau = 10$ ns, wobei sich der Hauptteil der Energie in einer spitzen Nadel mit einer Halbwertsbreite von $\tau = 2$ ns befindet. Die Bandbreite beträgt $\Delta\tilde{\nu}_{193} = 0.3$ cm^{-1}, der Strahlquerschnitt 1×2 cm^2 und die Divergenz $\theta \simeq 50$ μrad [115]. Die so erzeugte UV-Strahlung wird mit einer schnellen Vakuumphotodiode[4] und einem 1 GHz-Oszilloskop[5] kontrolliert, da die Energie und das Zeitverhalten der UV-Strahlung empfindlich von der Synchronisation zwischen dem XeCl-Pumplaser und dem ArF-Verstärker abhängen. Auf Grund der starken Absorption der Schumann-Runge Banden [135] des in Luft enthaltenen Sauerstoffs ist es notwendig den gesamten Strahlengang der 193 nm Strahlung durch mit Stickstoff geflutete Rohre zu führen.

Insbesondere die Intensität der schwachen Anti-Stokes Strahlung wird sonst auf dem Weg zwischen Raman-Zelle und ArF-Verstärker so weit abgeschwächt,

[4]Valvo UVHC 20
[5]Tektronix 7104

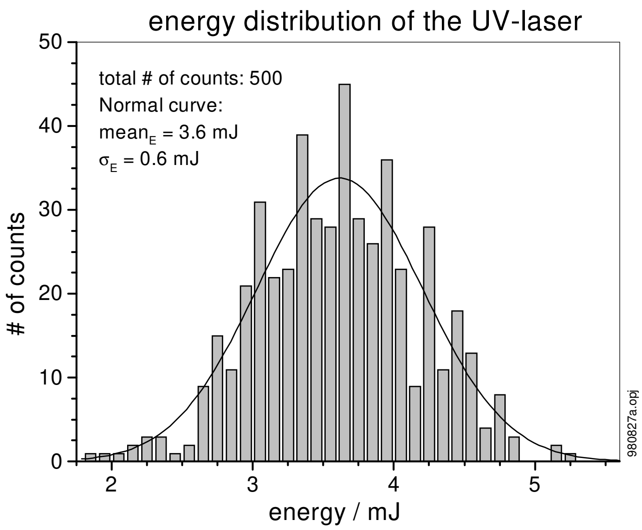

Abbildung 4.3: Statistische Energieverteilung der UV-Strahlung mit neuer Gasfüllung im ArF-Verstärker.

daß der Verstärker nicht mehr auf die eingekoppelte Strahlung anspricht (Abb.4.2).

Die Strahlung aus dem ArF-Verstärker wird ein weiteres Mal umgelenkt und langbrennweitig (L5, f = 1.6 m) in eine zweite Raman-Zelle fokussiert. Die aus der Raman-Zelle austretenden Strahlung wird anschließend kollimiert (L6), dabei um einen Faktor 2 verkleinert und in einem Pelin-Broka-Prisma (PB) spektral zerlegt.

Abweichend von der ersten Raman-Zelle ist die zweite mit Deuterium bei einem Druck von 2.7 bar gefüllt. Da sowohl die Raman-Verschiebung, d.h. der Abstand der Vibrationsniveaus von D_2 ($\Delta\tilde{\nu}_R$ = 2989.24 cm^{-1}) kleiner ist als von H_2 ($\Delta\tilde{\nu}_R$ = 4155.25 cm^{-1}) als auch der Raman-Verstärkungskoeffizient [136] erfolgt daher im Mittel eine Konversion von weniger als 5% der Pumpstrahlung in die erste Stokes Ordnung bei 205 nm. Die erreichten Energien betragen in einzelnen Pulsen maximal $E_{\mathrm{UV}max} \leq 5$ mJ, im Mittel allerdings nur $\bar{E}_{\mathrm{UV}} = 1 - 1.5$ mJ. Diese starken Schuß zu Schuß-Fluktuationen der Energie haben ihre Ursache in der hohe Anzahl der nichtlinearen Zwischenschritte. Die mittlerer Abweichung vom Mittelwert beträgt bei einer neuen Gasfüllung des ArF-Verstärkers ungefähr 20% (Abb.4.3) und nimmt mit fortschreitendem

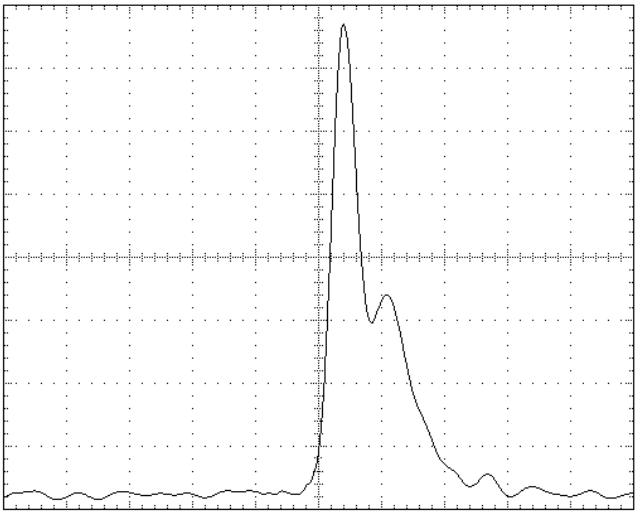

Abbildung 4.4: Zeitverhalten der UV-Strahlung bei 205 nm: Der Hauptanteil der Energie befindet sich in einem scharfen 'Peak' mit einer FWHM von 1 ns. Das Zeitverhalten der Pulse des ArF-Verstärkers ist ähnlich.

Alter der Gasfüllung, d.h nach wenigen Stunden Betriebsdauer, noch zu.

Die Strahlung ist über einen Bereich von $\Delta\tilde{\nu} \approx 300$ cm^{-1} bzw. $\Delta\lambda_{\mathrm{UV}} \approx 1.1$ nm abstimmbar (Abb.4.2). Dabei hat der Strahl einen Querschnitt von ca. 0.5×1 cm^2 und eine Divergenz von $\theta \approx 100$ μrad. Die Bestimmung der Divergenz erfolgte aus dem Strahlradius im Fokus ($w_0 \approx 100$ μm) und der Brennweite der fokussierenden Linse ($f_{\mathrm{UV}} = 0.92$ m). Die Pulsdauer der UV-Strahlung entspricht in etwa der des 'geseedeten' ArF-Verstärkers, da die weitere Raman-Konversion nur noch zu einer stärkeren Ausprägung des ersten Peaks (Abb.4.4) und einer weiteren Unterdrückung der ASE führt.

Für den Vergleich mit der Theorie wird die Intensität der Laserstrahlung über die Beziehung $I = E/A\tau$ berechnet. Die Bestimmung der Energie der Laserpulse erfolgt während jeder Messung über eine durch einen Energiemeßkopf[6] kalibrierte Photodiode. Die Pulsdauer wird mit $\tau = 1$ ns (Abb.4.4) und die Querschnittsfläche aus dem Strahlradius im Fokus mit $A \approx 2.6 \cdot 10^{-4}$ cm^2 abgeschätzt.

Für eine Pulsenergie von $E = 1$ mJ folgt somit eine Intensität von einigen

[6] Gentec PD100

10^9 Wcm^{-2}. Bedingt durch die stark schwankende Pulsdauer und Form sowie die Fehler bei der Bestimmung von Divergenz und Energie kann die Intensität nur im Rahmen einer Größenordnung abgeschätzt werden. Auch der Vergleich zwischen theoretischen und gemessenen Sättigungskurven der TALIF läßt den Schluß zu, daß die Intensität mit den hier vorliegenden Werten in der Regel zu hoch bestimmt wird.

Eine Bestimmung der Laserlinienbreite erfolgte über einen Vergleich der Doppler-verbreiterten Fluoreszenzspektren von Deuterium und Wasserstoff. Die Ergebnisse ermöglichen keine genauen Angaben[7], sondern nur eine ungefähre Größenabschätzung von $\Delta\tilde{\nu} \leq 0.5 \pm 0.2$ cm^{-1}.

Der Hersteller gibt für den Farbstofflaser eine Bandbreite von $\Delta\tilde{\nu} = 0.3$ cm^{-1} an. Da diese Bandbreite weder durch eine Raman-Konversion [17] noch durch eine daran anschließende Verstärkung im ArF-Verstärker [115] vergrößert wird, wird daher in dieser Arbeit die Bandbreite des UV-Lasers mit $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{UV}} = 0.3$ cm^{-1} abgeschätzt.

4.1.2 Das VIS-Lasersystem

Die Erzeugung der benötigten Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich bei der Wellenlänge von H_α erfolgt durch einen von einem Excimerlaser[8] gepumpten, zweistufigen Farbstofflaser[9]. Die damit erreichbare, für die DRFWM mehr als ausreichende Energie von $E_{\mathrm{VIS}} \leq 20$ mJ mit einer Pulsdauer von $\tau_{\mathrm{VIS}} \simeq 15$ ns bei 656 nm wird anschließend durch Neutralglasfilter abgeschwächt.

Die Bestimmung der Laserlinienbreite und die Wellenlängenkalibrierung erfolgen über eine optogalvanische Vermessung einer Doppler-verbreiterten Ne-Linie bei 650.653 nm in einer DC-Glimmentladung.

Unter der Annahme, daß der Farbstofflaser ein Gauß-förmiges Spektralprofil besitzt, ergibt sich die Linienbreite $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{VIS}}$ aus der Entfaltung von gemessenem und Doppler-Profil:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{VIS}} = \sqrt{\Delta\tilde{\nu}_{gem}^2 - \Delta\tilde{\nu}_{Doppl}^2}. \tag{4.1}$$

Für eine Temperatur von 300 °K folgt so für den VIS-Laser eine Linienbreite von $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{VIS}} = 0.11 \pm 0.02$ cm^{-1}. Dieser Wert liegt einwenig über der vom Hersteller spezifizierten Bandbreite von $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{VIS}} = 0.08$ cm^{-1}. Eine Aussage über das Verhältnis des ASE-Untergrundes zum schmalbandigen Anteil der Laserstrah-

[7] siehe dazu den Abschnitt 5.1.5.

[8] XeCl, E_{max}=220 mJ bei 308 nm, Lambda-Physik EMG 101 MSC

[9] Farbstoff DCM gelöst in Propylencarbonat (PC), Lumonics Hyperdye 300

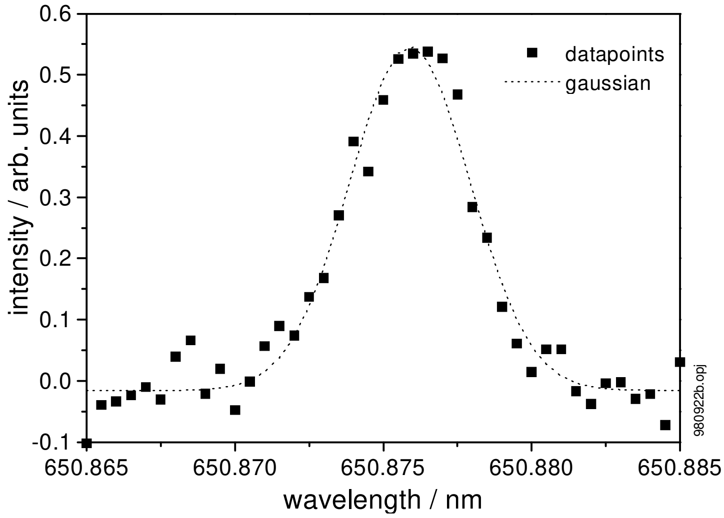

Abbildung 4.5: Optogalvanische Vermessung einer Ne-Linie bei 650.65 nm. Die x-Achse zeigt die interne Skalierung des Lasers.

lung erhält man auf diese Weise nicht. Vergleichbare Lasersysteme erreichen allerdings eine Unterdrückung der ASE von 10^{-3} bis zu 10^{-4}.

Für die Größenordnung des Fehlers bei der Bestimmung der Intensität gilt ungefähr dieselbe Abschätzung wie für den UV-Laser. Pulsdauer und -amplitude sind hier zwar aufgrund der fehlenden nichtlinearen Zwischenschritte deutlich stabiler als bei dem verwendeten UV-Lasersystem, die Bestimmung des Fokusdurchmessers bleibt als Fehlerquelle jedoch weiter bestehen. Der Laserstrahl wird vor dem eigentlichen Entladungsgefäß durch ein Teleskop aufgeweitet, um ihn im Strahldurchmesser an den UV-Laser anzupassen, und besitzt anschließend eine Divergenz von 350 μrad und einen Fokusdurchmesser von 350 μm. Es lassen sich so Intensitäten bis zu 10^9 Wcm^{-2} erreichen. Üblicherweise liegen im Experiment Intensitäten von 10^5 bis 10^6 Wcm^{-2} vor.

4.2 Wasserstoffquellen

Zweiter wichtiger Bestandteil des experimentellen Aufbaus ist ein Vakuumgefäß mit dem vakuumdicht angeschlossenen Detektionsaufbau für das DRFWM-Signal sowie dem TALIF-Detektionsaufbau. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Wasserstoffquellen sowie der zur Kalibrierung benutzte Strömungsreaktor[10] sind alle in Form eines auswechselbaren Einsatzes konstruiert, der gleichzeitig den Deckel des Rezipienten bildet. Dies ermöglicht den einfachen Austausch der Quellen ohne größere Umbaumaßnahmen.

Der Rezipient ist in Abb.4.7 zusammen mit dem Einschub für die RF-Entladung abgebildet. Bei dieser Form des Aufbaus ist zusätzlich noch eine Elektrode am Boden verschraubt. Der Durchmesser des Rezipienten beträgt 15.0 cm, die Tiefe 40 cm. Im oberen Drittel befinden sich mehrere Flansche, die eine Ein- und Auskoppelung der Laserstrahlen und eine Beobachtung des Fluoreszenzlichtes erlauben. Zusätzlich stehen noch Flansche für ein Beobachtungsfenster, Justierhilfen und Druckmeßgeräte zur Verfügung. Im Boden des Rezipienten befindet sich ein KF50-Flansch der über eine Turbopumpe ein Evakuieren des Aufbaus erlaubt. Es wird ein Enddruck von einigen 10^{-4} Pa erreicht.

Bei allen Wasserstoffquellen wird der Gasfluß durch kalibrierte Durchflußregler[11] geregelt und der Druck gasartunabhängig[12] bestimmt. Zusätzlich kann die Pumprate durch ein Butterfly-Ventil reguliert werden.

4.2.1 Das Wolfram-Filament

In den ersten Vorversuchen zur DRFWM diente ein stromdurchflossener Wolfram-Draht als Quelle atomaren Wasserstoffs. Die Produktion des atomaren Wasserstoffs erfolgt durch thermische Dissoziation von molekularem Wasserstoff [137, 138].

Die Quelle besteht aus zwei kreisförmig (ϕ=1.6 cm) gebogenen Wolfram-Filamenten (ϕ=0.2 mm) in einem Abstand von 2 cm in einer Helmholtz-artigen Anordnung innerhalb eines zylinderförmigen Gefäßes aus Edelstahl (Abb.4.6). Die Innenfläche des Zylinders ist mit einem Quarzrohr verkleidet, um eine übermäßige Rekombination des atomaren Wasserstoffs an den Edelstahlwänden zu vermeiden. An seinen Längsseiten besitzt der Zylinder zwei Löcher für Ein- und Austritt des Laserstrahls und senkrecht dazu eine Öffnung für die Beobachtung des abgestrahlten Fluoreszenzlichtes. Die Zelle ist über eine VA-Halterung mit dem Deckel des Vakuumgefäßes (Abb.4.7) verschraubt und kann somit leicht zu Wartungszwecken entfernt oder ersetzt werden. Die Stromversorgung erfolgt durch ein stabilisiertes Netzteil[13].

[10] siehe Abschnitt 5.1.1
[11] TYLAN
[12] MKS Baratron
[13] EA-PS6016-20

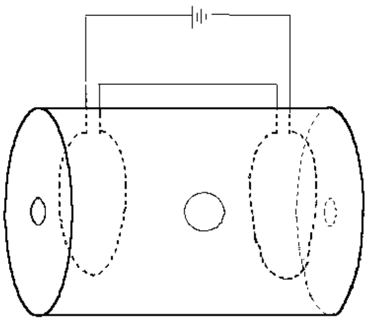

Abbildung 4.6: Die *Referenzzelle*: Der Laserstrahl tritt paraxial in den Zylinder ein und zur Vermeidung von Streulicht am anderen Ende wieder aus. Das Fluoreszenzlicht wird durch die Öffnung senkrecht zur Zeichenebene detektiert. Trotz der kleinen Bohrung ist der Raumwinkel der Detektionsabbildung wegen des geringen Abstandes zwischen Fokus und Bohrung durch den Durchmesser des Fensters des Vakuumgefäßes bestimmt.

Diese sog. *Referenzzelle* wurde vor einigen Jahren an diesem Institut als mobiler Transferstandart entwickelt, um die reproduzierbare Produktion atomaren Wasserstoffs bekannter Dichte zu gewährleisten [93]. Dazu wird die Zelle mit einem Stömungsreaktor kalibriert, so daß in Abhängigkeit vom Druck des molekularen Wasserstoffs und der eingekoppelten elektrischen Leistung reproduzierbare atomare Dichten erzeugt werden können. Bei einer Leistung von ca. 100 Watt (7A, 14 V) erfolgt bei Drücken oberhalb von 30 Pa eine knapp zweiprozentige Dissoziation des molekularen Wasserstoffs. Man kann somit Wasserstoffdichte von 0.5 - $5 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} erwarten [139]. Die Reproduzierbarkeit hängt dabei stark von den äußeren Randbedingungen wie z.B. der Gasqualität ab, so daß die Dichte um einen Faktor zwei schwanken kann.

Nachteil der Referenzzelle ist die Schwierigkeit der reproduzierbaren Einstellung kleiner Dichten ($n_H < 10^{12}$ cm^{-3}). Hinzu kommt eine starke Erwärmung des Gefäßes, was eine externe Kühlung des gesamten Rezipienten notwendig macht, und die nicht absehbare Langzeitstabilität der Wolframdrähte. Die Lebensdauer eines Filamentes beträgt zwischen wenigen Minuten und mehreren Tagen, was das Einhalten regelmäßiger Wartungsintervalle erschwert. Da der Austausch einige Stunden dauert, ist bei einem Riß eines Filamentes an ein Weiterführen des Experiments am selben Tage nicht zu denken. Desweiteren macht sich bei TALIF-Messungen die starke Hintergrundstrahlung auf Grund der glühenden Filamente störend bemerkbar.

4.2.2 Die RF-Entladung

Bei der hier verwendeten Radiofrequenz-Entladung handelt es sich um eine kapazitiv gekoppelte, planparallele RF-Entladung bei 13.56 MHz.

Bei der Konstruktion des Reaktors wurde besonderes Augenmerk auf die weiterhin mögliche vielseitige Nutzung des bereits vorhandenen Vakuumgefäßes gelegt.

Die Dimensionierungen der Elektroden und ihr Abstand orientieren sich dabei an der GEC-Referenzzelle, einem international standartisierten, planparallelen RF-Plasmareaktor [140, 141][14] bei allerdings deutlich kleinerer Gefäßgröße.

Die obere Elektrode dient dabei gleichzeitig als Deckel des Vakuumgefäßes und kann bei Bedarf schnell gegen den ebenfalls in einen Deckel integrierten Strömungsreaktor ausgetauscht werden. Die untere geerdete Elektrode ist fest

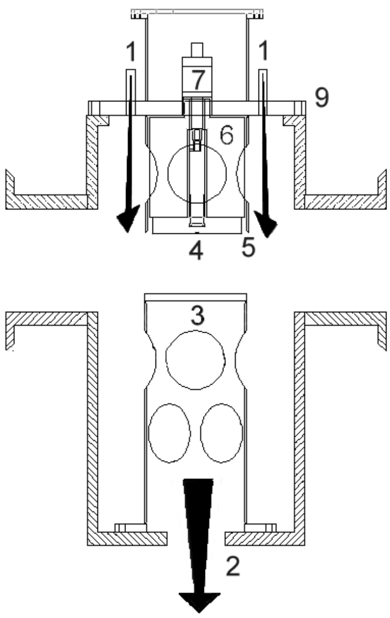

Abbildung 4.7: Seitlicher Schnitt durch das Entladungsgefäß der *Baby*-RF:
(1) symmetrischer Gaseinlaß, 6mm Swagelok,
(2) symmetrischer Gasauslaß zur Turbopumpe, KF50,
(3) geerdete Elektrode aus poliertem VA, $\phi 7$ cm, mit 2.5 cm Abstand zur
(4) gepowerten Elektrode aus polierten VA, $\phi 6.5$ cm,
(5) geerdeter guard-ring zur Führung der Entladung,
(6) Teflon-Isolator zwischen guardring und Stromdurchführung,
(7) isolierte Vakuumstromdurchführung,
(8) VA-Entladungsgefäß, $\phi 15$ cm mit KF-Flanschen: 2xKF40 für Laserstrahl, im rechten Winkel dazu: 2xKF50 für TALIF-Beobachtungsoptik,
(9) Deckel mit integrierter Elektrode. Wahlweise kann hier ein anderer Deckel mit der Referenzzelle oder dem Strömungssystem aufgesetzt werden.

[14] Die GEC-Zelle hat ihre eigene homepage am NIST: *http://www.physics.nist.gov/rfcell*. Hier findet sich weiterführende Literatur zur GEC-Zelle sowie die Konstruktionspläne.

mit dem Gefäß verschraubt (Abb.4.7) und mit großen Bohrungen versehen um im Betrieb einen symmetrischen Gasfluß und beim Evakuieren eine große Pumprate zu gewährleisten.

Die Entladung wird asymmetrisch betrieben, daß heißt die Spannung wird an einer, in diesem Fall der oberen, Elektrode kapazitiv ins Plasma eingekoppelt. Die untere Elektrode ist hier, genau wie das gesamte Entladungsgefäß, geerdet. Daraus folgt ein deutlich von eins verschiedenes Verhältnis von geerdeter zu auf Potential liegender Fläche, aus dem sich die Bezeichung *asymmetrisch* ableitet. Besonderes, von der GEC-Zelle übernommenes Merkmal ist der sog. *guard-ring*, ein geerdeter Ring, der die getriebene Elektrode umschließt und so ein Brennen der Entladung zu den geerdeten Wänden verhindert.

Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 2.5 cm, der Durchmesser der getriebenen Elektrode 6.5 cm, der der geerdeten 7 cm.

Als Generator für die Radiofrequenz dient ein kommerzieller CB-Funksender[15] mit einer maximalen Sendeleistung von 120 W. Daran schließt sich eine sog. *matching box*[16], bestehend aus einer unabhängig voneinander regelbaren Kapazität und einer Induktivität, an, die eine Anpassung des Innenwiderstandes des Senders an das Plasma erlaubt. Um eine möglichst effektive Einkopplung in das Plasma zu erreichen sind die Kabellängen minimiert: Der Sender und die matching box befinden sich direkt neben der getriebenen Elektrode. Die über dem Plasma abfallende Spannung wird oberhalb der Elektrode mit einem HV-Tastkopf[17] gemessen.

4.3 Detektion

Es werden im folgenden die wichtigsten Komponenten vorgestellt, die für eine Erzeugung und Detektion des DRFWM-Signals im VUV-Spektralbereich sowie des TALIF-Signals im sichtbaren Spektralbereich benötigt werden. Der Schwerpunkt liegt wegen den damit verbunden experimentellen Schwierigkeiten auf der Detektion der DRFWM-Signale. Zuerst erfolgt eine allgemeine Beschreibung der Strahlführung. Daran schließt sich die Erläuterung des eigentlichen VUV-Detektionsaufbau in seinen beiden genutzen Varianten an.

Abb.4.8 zeigt den gesamten, für die DRFWM relevanten experimentellen Aufbau, der im wesentlichen aus dem optischen Aufbau für die Anpassung und Einkopplung der Laserstrahlen in das Vakuumgefäß, dem Vakuumgefäß

[15] ICOM IC 728
[16] MFJ 986
[17] Tektronix P6015A

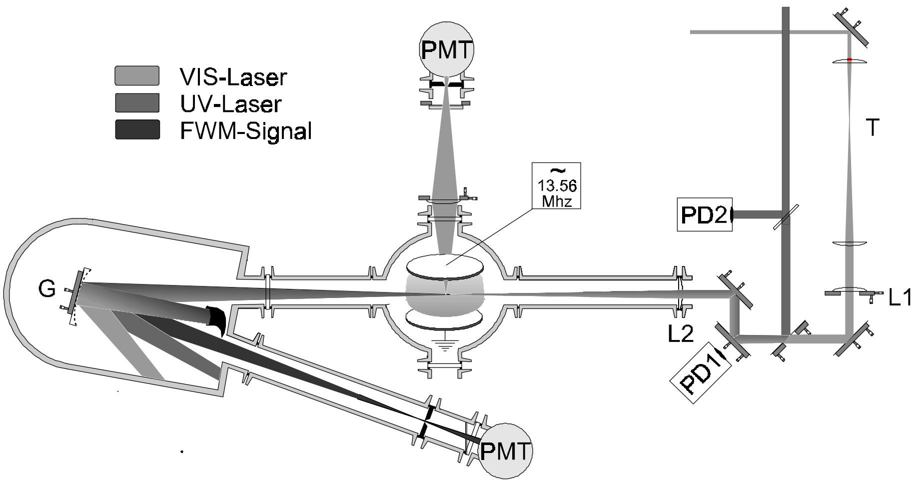

Abbildung 4.8: Experimentelle Realisierung der DRFWM. Auf der rechten Seite befindet sich die Strahleinkopplung über dichroitische Spiegel. Im Zentrum des Aufbaues steht das Vakuumgefäß mit RF-Entladung zur Erzeugung des atomaren Wasserstoffes (4.2.2). Dahinter befindet sich der TALIF-Detektionsaufbau (4.3.1), links der große VUV-Eigenbaumonochromator zur spektralen Trennung von Signal- und Pumpstrahlung und daran anschließend die Signaldetektion (4.3.2). L1,L2: Linsen. T: Teleskop. PD1,PD2: Monitor-Photodioden. G: Gitter. PMT: Photomultiplier.

selbst, der TALIF- und der DRFWM-Detektion besteht. Nicht eingezeichnet sind die Laseranlagen, die Pumpstände und die Datenerfassung in Form von Oszilloskopen und Computern.

Der VIS- und der UV-Laserstrahl treten beide in Abb.4.8 oben rechts ins Bild ein. Der VIS-Laserstrahl wird durch ein Teleskop um einen Faktor vier aufgeweitet um ihn im Querschnitt an den UV-Laserstrahl anzupassen. Hinter einem die VIS-Laserstrahlung transmittierenden Spiegel mit einer dielektrischen Beschichtung für die Reflexion im UV-Spektrum werden beide Strahlen zur Überlappung gebracht. Um die Strahlen synchron justieren zu können, erfolgt noch vor der Einkopplung in die Vakuumkammer eine zweimalige Umlenkungen über spezielle dichroitische Spiegel. Die beiden Strahlen werden in die Mitte des Vakuumgefäßes fokussiert (L2, $f_{\mathrm{UV}} = 92$ cm)[18]. Bedingt durch den großen

[18]Suprasil 1 mit $f_{\mathrm{UV}} = 92$ cm, zum Brechungsindex von Suprasil1 [142] oder die Tab.B.1.

Frequenzunterschied zwischen UV- und VIS-Laserstrahl ist die chromatische Aberation beträchtlich. Bei der hier verwendeten Linse liegen die Brennweiten über 15 cm auseinander! Die Linse L1[19] dient daher zur Anfokussierung des VIS-Laserstrahl um somit die chromatische Aberation auszugleichen. Zusätzlich ermöglicht die Montage der Linse in einem XY-Verschiebetisch senkrecht zur Strahlrichtung eine sehr genaue Justage der Überlappung der Laserfoki.

Ein Teil der UV-Strahlung wird als Referenz ausgekoppelt und von einer schnellen Photodiode (PD2) erfaßt. Eine weitere Photodiode (PD1) dient zur Kontrolle der Synchronisation der beiden Laserstrahlen.

Alle Meßwerte werden mit digitalen Speicheroszilloskopen[20] aufgenommen, die via GBIP-Schnittstelle von einem PC gesteuert und ausgelesen werden. Über PC erfolgt auch die Steuerung des Experimentes und der Laser. Die zeitliche Synchronisation aller Komponenten wird dabei über ein manuell regelbares elektronisches Verzögerungsgerät[21] eingestellt.

4.3.1 TALIF-Signal bei H_α

Die TALIF-Messungen dienen in dieser Arbeit zur Kalibrierung der DRFWM. Daher schließt sich an jede Messung zur DRFWM eine TALIF-Messung an.

Eine gleichzeitige Messung von DRFWM- und TALIF-Signalen ist praktisch nicht durchführbar, da die Fluoreszenz bei der Wellenlänge der VIS-Laserstrahlung erfolgt. Auch eine anschließende Korrektur durch Abzug des vom VIS-Laser erzeugten Streulichthintergrundes ist nicht sinnvoll, da die Intensität des Streulichtes deutlich stärker ist als die der Fluoreszenz.

Die Beobachtung des TALIF-Signals erfolgt senkrecht zum Strahlengang durch eine $f = 11$ cm Linse. In Verbindung mit dem großen Durchmesser des Beobachtungsfensters ($\phi = 50$ mm) und der geringen Entfernung zum Fokus ergibt sich ein der Detektion zugänglicher Raumwinkel von $\Omega = 6 \cdot 10^{-2}$ sr. Das bedeutet, daß ca. 0.5% aller angeregten Wasserstoffatome detektiert werden können. Die weitere Abbildung des Fluoreszenzlichts erfolgt durch eine Spaltblende und einen Interferenzfilter (FWHM=10 nm) zur Unterdrückung des Plasmahintergrundleuchtens auf die Photokathode eines gepulsten Photomultipliers.

Alle Vergleichsmessungen zur DRFWM sowie die Kalibrierungsmessungen am Strömungssystem erfolgten mit einem gepulsten Photomultiplier EMI 9658B. Für die Bestimmung des Quenchkoeffizienten stand ein Hamamatsu R3896 zur

[19] BK7, f=5 m

[20] Tektronix TDS380, Tektronix TDS640, Tektronix TDS210

[21] Eigenbau J. Leistikow, Universität GH Essen

Verfügung. Mit einer vom Hersteller angegeben Anstiegszeit von 3 ns besitzt er die erforderliche Zeitauflösung für die hier erfolgten Lebensdauermessungen.

4.3.2 DRFWM-Signal bei L_α

Die Detektion des durch die DRFWM bei 121 nm im VUV erzeugten Signalstrahls erfolgt unter experimentell schwierigen Bedingungen. Der gesamte Strahlengang muß evakuiert sein; ein einfaches Fluten mit N_2 wie in Abschnitt 4.1.1 bei 193 nm reicht in diesem Spektralbereich nicht mehr. Auch die Justage des Strahlengangs kann bei geöffnetem Rezipienten nur mit einem Justierlaser oder, um den Fehler durch die chromatische Aberration wenigstens annähernd auszugleichen, mit dem UV-Laser bei 205 nm erfolgen.

Erschwerend wirkt sich außerdem aus, daß in diesem Wellenlängenbereich nur noch wenige Festkörper eine nennenswerte Transmission haben: Als Material für Fenster und Linsen eignen sich hier nur noch LiF und unter Beachtung der doppelbrechenden Eigenschaften, MgF_2. LiF ist allerdings stark hygroskopisch. Durch in das Kristall eingeschlossene oder angelagerte H_2O-Moleküle nimmt die Transmission bei L_α dramatisch ab. Weitere Verluste können auftreten durch die Bildung von Farbzentren bei einer dauernden Belastung durch intensive UV- oder VUV-Strahlung [143, 144], sowie durch sich auf der Oberfläche ablagernde Verunreinigungen [145] wie CH-Clustern, die aus durch UV-Strahlung 'gecracktem' Pumpenöl entstehen.

Die Transmission beider Materialien beträgt im Neuzustand bei der Wellenlänge von L_α ca. 50%/mm [146], kann aber selbst innerhalb eines Einkristalls starke Schwankungen aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Transmission für verschiedene aus demselben Einkristall geschnittenen MgF_2-Fenster mit einer Deuteriumlampe gemessen. Dabei ergaben sich bei L_α Transmissionen zwischen 5% und 50%. Interessant sind in diesem Zusammenhang durchgeführte Messungen in einem FTIR-Spektrometer, die zeigen, daß eine starke Absorption im VUV mit einer schwachen Absorptionsbande bei 1000 cm^{-1} und umgekehrt eine schwache Absorption im VUV mit einer starken in Infraroten gekoppelt ist. Eventuell bietet sich hier die Möglichkeit eines schnellen Test der VUV-Tauglichkeit eines Fensters an ohne den sonst damit verbunden Aufwand eines VUV-Meßplatzes, der bei jedem Wechsel eines Fensters belüftet werden muß. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema wurden jedoch nicht durchgeführt, da sie den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten würden.

Unter Berücksichtigung der genannten Sachverhalte wurde bei der Planung des Detektionsaufbaus ein Strahlengang angestrebt, der eine räumliche Trennung von Signal- und Pumpstrahlung erlaubt, eine unter den gegebenen

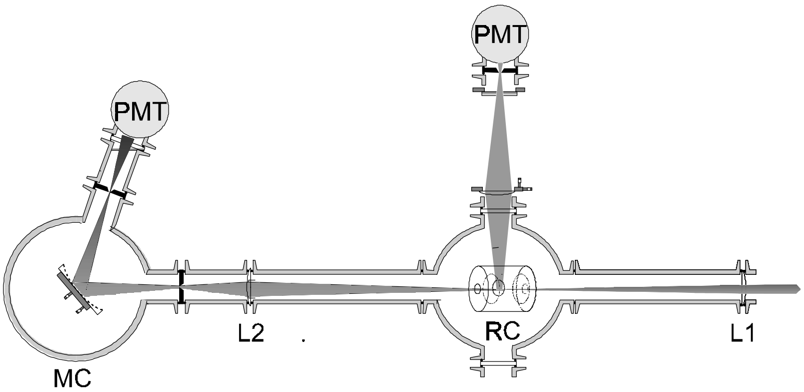

Abbildung 4.9: Erster Aufbau zur Erzeugung von Signalen im VUV durch DRFWM und deren Detektion. Nicht eingezeichnet ist die Strahleinkopplung hier noch ohne dichroitische Spiegel. Als Wasserstoffquelle diente zu diesem Zeitpunkt die Referenz-Zelle (RC). MC: VUV-Monochromator. L1,L2: Linsen. PMT: Photomultiplier.

Umständen leichte Justage ermöglicht, und nur eine minimale Anzahl optischer Komponenten benötigt. Abb.4.9 zeigt den ursprünglichen Aufbau zur Detektion von DRFWM-Signalen mit dem die ersten Messungen realisiert wurden. Dieser Aufbau wird im folgenden als Aufbau 1 bezeichnet.

Aufbau 1 Hier werden die beiden Laserstrahlen ohne die erst später eingeführten dichroitischen Spiegel kollinear mit $f_{\mathrm{UV}} = 92$ cm (L1) in die Mitte der Referenz-Zelle fokussiert. In 90 cm Entfernung befindet sich eine MgF_2-Linse mit $f_{\mathrm{VUV}} = 120$ mm (L2) , die die aus dem Fokus austretende Strahlung auf den Eintrittsspalt eines 20 cm VUV-Monochromators in Semi-Namayoka-Geometrie [147] abbildet. Der Monochromator ist mit einem holographischen 1200'er Gitter ausgestattet, womit sich eine Lineardispersion von ~ 4 nm/mm ergibt. Da das Auflösungsvermögen in dieser Arbeit zweitrangig ist, konnte zu Gunsten einer leichteren Justage der Ein- bzw. Austrittsspalt 5mm bzw. 1mm groß gewählt werden.

Nach der Trennung von Signal- und Pumpstrahlung in der ersten Gitterordnung des Monochromators erfolgt die anschließende Detektion mit einem Solarblind Photomultiplier[22]. Man entnimmt dem Datenblatt des Herstellers,

[22]EMR-Schlumberger 541G mit CsJ-Photokathode.

daß dieses Modell bei 120 nm eine Quanteneffizienz von über 10% und bei 205 nm immer noch eine Effizienz von 0.2% besitzt. Da die Intensität der Pumpstrahlung im UV mehrere Größenordnungen stärker als die des DRFWM-Signals ist, reicht dieser dem PMT inhärente Filtereffekt allein nicht aus, um das Streulicht effektiv zu unterdrücken. Es befindet sich daher ein zusätzliches L_α-Interferenzfilter[23] mit einer Halbwertsbreite von 10 nm und einer Transmission von $T_{\mathrm{VUV}} \leq 10\%$ bei 121 nm und $T_{\mathrm{UV}} = 0.18\%$ bei 205 nm zwischen Austrittsspalt und PMT sowie zusätzliche Blenden und Strahlsümpfe im Monochromator. Die Streulichtunterdrückung beträgt also über 5 Größenordnungen; dennoch ist der Betrieb des Photomultipliers nur bei kleinen Spannungen möglich, da sonst das Streulicht in die Größenordnung des zu detektierenden DRFWM-Signals kommt. Auch eine zeitliche Filterung ist nicht möglich, da das Streulicht dasselbe zeitliche Verhalten wie die Laserstrahlen und damit auch das DRFWM-Signal hat.

Probeweiser fanden auch Versuche mit einer mit einem Fenster versehen Electron Multiplier Tube (EMT)[24] statt. Durch das Fehlen einer Photokathode können diese Röhren nur Elektronen und sehr energiereiche Photonen detektieren. EMT's sind daher normalerweise fensterlos, benötigen aber ein sehr gutes Vakuum ($p < 10^{-4}$ Pa), um die Zündung einer Entladung zwischen den Dynoden und der Gefäßwand zu verhindern. Dieser geringe Enddruck läßt sich jedoch in dem hier verwendeten VUV-Spektrographen nicht realisieren. Das Problem wird durch die hier eingesetzte Spezialversion umgangen, die mit einem MgF_2-Fenster versehen ist. Bei 120 nm beträgt die Quanteneffizienz ebenfalls ca. 10%, um sich dann zu höheren Wellenlängen rasch zu verschlechtern. Bei weiteren Tests zeigte sich jedoch, daß diese anfängliche schnelle Abnahme gegen einen konstanten Wert konvergiert, so daß der EMT bei 205 nm empfindlicher ist als der oben vorgestellte Solarblind-PMT.

Nachteil von Aufbau 1, der schließlich zum verbesserten Aufbau 2 führte, ist die hohe Belastung des Gitters, bedingt durch die chromatische Aberration der MgF_2-Linse L2. Die Abbildung ist für Strahlung bei 121 nm optimiert worden, so daß das Gitter dann auf einer Fläche von ca. 0.5x1 cm^2 ausgeleuchtet wird. Für die sichtbare Strahlung beträgt die Brennweite der Linse L2[25] statt 120 mm fast 200 mm. Der Fokus für die VIS-Laserstrahlung befindet sich damit nur noch 8 cm vor dem Gitter, so daß bei Pulsenergien oberhalb einiger mJ eine Beschädigung nicht zu vermeiden ist.

[23] Acton Research 122-VN
[24] EMI D689
[25] Der Brechungsindex von MgF_2 findet sich bei [148] oder im Anhang in Tab.B.1

Dennoch konnte mit Aufbau 1 der Beweis für die experimentelle Realisierbarkeit der DRFWM erbracht werden. Die mangelnde Streulichtunterdrückung, die eine Ausdehnung der Experimente zu kleineren atomaren Dichten verhindert und die unvermeidliche Beschädigung des Gitters bei großen Laserenergien, führten dann zur Planung und Realisierung einer neuen optischen Abbildung, die hier als Aufbau 2 beschrieben wird.

Aufbau 2 Der linke Teil der Abb.4.8 zeigt den aus den mit Aufbau 1 gesammelten Erfahrungen entstandenen Aufbau 2. Mittelpunkt der optischen Abbildung ist ein 1200'er Konkavgitter mit $R = 1.5$ m, das über eine 1:1 Abbildung den Fokus auf den Solarblind-PMT abbildet. Der optische Aufbau läßt sich auch als ein 1.5m-VUV-Spektrograph in *near incidence-* Geometrie [147] beschreiben, dessen Eintrittsspalt durch die sich überlappenden Foki der Laserstrahlen bestimmt wird. Der Winkel zwischen den beiden Armen des Spektrographen wurde zur Vermeidung von Astigmatismus mit 15 Grad bewußt klein gewählt.

Das eigentliche Vakuumgefäß, in dem sich auch das über eine Vakuumdurchführung verstellbare Gitter befindet, ist mit Strahlsümpfen an den berechneten Positionen von 0'ter Ordnung und ± 1'ter Ordnung für den UV-Laserstrahl bestückt. In den Rohren zwischen Eintrittsspalt, Spektrograph und Austrittsspalt befinden sich mehrere Blenden zur weiteren Streulichtunterdrükkung. Durch diese Anordnung ist es möglich den Solarblind-PMT mit einem L_α-Filter in der höchsten Verstärkungsstufe zu betreiben. Zwischen Vakuumgefäß und Spektrographen befindet sich nur noch ein dünnes MgF_2-Fenster, um Vakuum und Entladungsatmosphäre voneinander zu trennen.

Der Spektrograph besitzt eine Lineardispersion von 0.55 nm/mm und ermöglicht durch die Wahl der Breite des Ausgangsspaltes sowohl die Möglichkeit der wellenängenabhängigen Messung des DRFWM-Signals als auch der wellenlängenunabhängigen. Bei der überwiegenden Anzahl der Messungen wurde ein 2 mm Spalt benutzt, was einer Auflösung von 1.1 nm bzw. 750 cm^{-1} entspricht. Ein Abstimmen des VIS-Lasers über die H_α-Resonanz mit mit der daran gekoppelten Verstimmung des VUV-Signals über die L_α-Resonanz kann also ohne eine Korrektur der Gitterstellung des Spektrographen gemessen werden. Wenn in einzelnen Messungen ein schmalerer Spalt zur Anwendung kam, so wird an entsprechender Stelle darauf hingewiesen.

An diesem Aufbau wurden beinahe alle im nächsten Abschnitt vorgestellten Messungen gemacht. Einzige Ausnahme stellen die Messungen zur Ausstrahlungscharakteristik in Abschnitt 5.2.1 dar.

Kapitel 5

Messungen und Ergebnisse

5.1 Vorbereitende TALIF-Messungen

Um bei einem neuen Verfahren wie der DRFWM zuverlässige Parameterabhängigkeiten angeben zu können, wird ein zweites, unabhängiges Detektionsverfahren benötigt. Nur so lassen sich die der DRFWM eigenen Effekte von äußeren Einflüssen trennen. Als Vergleich dient in dieser Arbeit die zweiphotonenangeregte laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TALIF), deren theoretische Grundlagen in Kap.2.2 besprochen wurden. Die Anregung erfolgt mit dem in Kap.4.1.1 beschriebenen UV-Laser bei einer Wellenlänge von 205,144 nm, die Beobachtung des emittierten Fluoreszenzlichtes bei der Wellenlänge von H_α mit dem in 4.3.1 beschriebenen Detektionsaufbau.

Im Mittelpunkt der hier beschriebenen TALIF-Messungen steht dabei die Absolutkalibrierung mittels eines Titrationsverfahrens, um so eine absolute Dichteabhängigkeit für die DRFWM angeben zu können sowie die untere Detektionsschwelle zu bestimmen. Desweiteren werden einige schon theoretisch behandelte Aspekte der TALIF, wie z.B. der Einfluß quenchender Stöße oder Sättigung, durch einen intensiven UV-Laser am Experiment untersucht. Nur so ist auch ein abschließender Vergleich zwischen TALIF und DRFWM möglich.

5.1.1 Kalibrierung mit dem Strömungssystem

Mit dem gemessenen TALIF-Signal sind zwar relative Angaben über die atomaren Dichten und damit auch Studien der relativen Abhängigkeiten der DRFWM möglich, aber ein wirklicher Vergleich mit den theoretischen Dichteabhängigkeiten ist nur nach einer Absolutkalibrierung der TALIF gegeben.

Im Falle der TALIF bietet es sich an, einen Zusammenhang zwischen der mit dem Oszilloskop gemessenen Spannung und der Anzahl der mit dem PMT detektierten Fluoreszenzphotonen n_{Fl} herzustellen:

$$\int U(t)\ \mathrm{d}t = n_{Fl}\eta\, G\, e\, R. \tag{5.1}$$

Dabei ist η die Quanteneffizienz und G die Verstärkung des Photomultipliers, e die Elementarladung und R der Meßwiderstand, über den die gemessene Spannung abfällt. Für die Anzahl der auf die Photokathode fallenden Photonen n_{Fl} im Verhältnis zur Gesamtanzahl der emittierten Photonen n_{Total} gilt:

$$n_{Fl} = n_{Total} T \frac{\Delta\Omega}{4\pi}, \tag{5.2}$$

mit der Transmission T der Beobachtungsoptik und dem zugänglichen Raumwinkel der Detektion $\Delta\Omega$. Mit Gl.(2.53) folgt dann der Zusammenhang zwischen gemessenem Signal und Grundzustandsdichte für den speziellen Fall des hier besprochenen TALIF-Schemas einschließlich des Korrekturterms für quenchende Stöße:

$$\int U(t)\ \mathrm{d}t = \eta\, G\, e\, R T \Delta V \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_1 W^{(2\gamma)} \Delta\tau \sqrt{\frac{2\ln 2}{\pi}} \frac{A_{32}}{\sum_i A_{3i} + \sum_q K_g N_g} \tag{5.3}$$

Theoretisch sind alle Größen bekannt, praktisch handelt es sich aber bei $T, \Delta V, \Delta\Omega, W^{(2\gamma)}, \Delta\tau$ um Meßgrößen, die mit großen Fehlern versehen sind[1].

In der Praxis erfolgt daher in der Regel eine Kalibrierung des Detektionsaufbaus über den Vergleich mit einer bekannten Dichte. Bei der Kalibrierung von Experimenten zur einphotonenangeregten LIF wird die Rayleigh-Streuung eingesetzt, die jedoch wegen der Nichtlinearität der TALIF hier keine Verwendung finden kann.

Bei [149] wird ein TALIF-Experiment am atomarem Sauerstoff über eine spektral benachbarte Zweiphotonenresonanz des Xenons mit anschließender Fluoreszenz kalibriert. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Kenntnis des Zweiphotonenabsorptionsquerschnitts und des Verzweigungsverhältnisses bei der folgenden Fluoreszenz, die aber in der Literatur nur für ausgesuchte Atome und Moleküle zu finden sind.

[1] siehe hierzu z.B. die Diskussion über die Wechselwirkungslänge in Kap.2.1.3 und die Bestimmung der Intensität in Kap.4.1.1.

Für das hier verwendete TALIF-Schema am Wasserstoff bietet sich eine Zweiphotonenresonanz des Xenons bei 206 nm an. Bei [150] wird damit die relative, räumliche spektrale Empfindlichkeit eines TALIF-Detektionsaufbaus korrigiert. Dazu wird allerdings kein Querschnitt gebraucht und daher auch nicht angegeben bzw. bestimmt. Bei dem hier vorliegenden Experiment ist zudem nachteilig, daß die verwendete Xe-Linie am äußersten Rande des Abstimmungsbereiches des hier verwendeten Lasersystems liegt. Das Verfahren wurde daher nicht angewandt; stattdessen erfolgte die Kalibrierung hier über ein Titrationsverfahren.

Bei der durchgeführten Titration in einem Strömungsreaktor wird zunächst atomarer Wasserstoff unbekannter Dichte in einer Mikrowellenentladung durch Dissoziation aus molekularem Wasserstoff erzeugt und am Ende des Strömungsreaktors durch TALIF nachgewiesen. Abb.5.1 zeigt die Prinzipskizze eines Strömungsreaktors bestehend aus einer Hauptröhre, dem Mikrowellenresonator und einer kurz vor dem Laserfokus befindlichen Titrationsröhre. Durch diesen weiteren Gaseinlaß wird ein bekannter Fluß des Titrationsgases NO_2 zugeführt. In der unmittelbar einsetzenden Reaktion

$$H \quad + \quad NO_2 \quad \rightarrow \quad NO \quad + \quad OH \tag{5.4}$$

wird der atomare Wasserstoff im Verhältnis 1:1 zum Titrationsgas vernichtet. Mit steigendem Titrationsfluß nimmt also die atomare Wasserstoffdichte und dementsprechend das Fluoreszenzsignal ab. Trägt man das Signal ge-

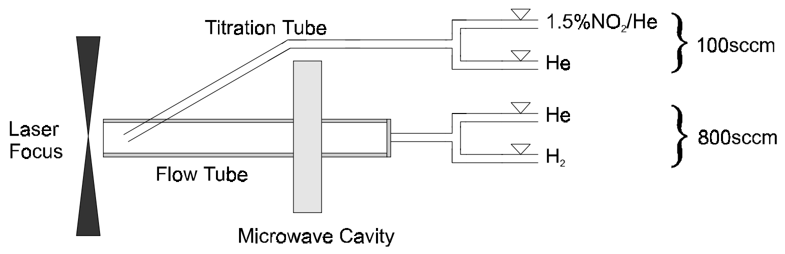

Abbildung 5.1: Prinzipieller Aufbau eines Strömungsreaktors. Rechts im Bild der Gaseinlaß für den molekularen Wasserstoff und das Trägergas Helium. In der Mitte der Mikrowellenresonator und der Gaseinlaß für das Titrationsgas NO_2 und links im Bild der angedeutete Laserfokus. Um den Gesamtfluß bei der Titration konstant halten zu können, erfolgt in der Titrationsröhre eine zusätzliche Zumischung von Helium.

gen den bekannten NO_2-Fluß auf, so folgt ein abfallender linearer Zusammenhang, die sogenannte Titrationsgerade. Durch lineare Interpolation ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse, der für die Vernichtung des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffes benötigte NO_2-Fluß und aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse das dazugehörige Fluoreszenzsignal.

Die atomare Wasserstoffdichte berechnet sich dann aus dem benötigten NO_2-Fluß durch:

$$n_H = \frac{p}{k_B T} \frac{\phi_{NO_2}}{\phi_{ges}} \tag{5.5}$$

Die wesentlichen zu beachtenden Aspekte bei der Bestimmung der Kalibrierungskonstante folgen aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen der atomaren Dichte und dem gemessenen Fluoreszenzsignal S:

$$n_H = C_K \int_{-\infty}^{\infty} \frac{S(\omega)}{E(\omega)^2} \, \mathrm{d}\omega. \tag{5.6a}$$

Die Dichte skaliert also mit der über das gesamte Linienprofil integrierten Signalamplitude, korrigiert um das Quadrat der eingestrahlten Laserenergie. Entsprechend ergibt sich die Konstante C_K aus einer Kalibrierungsmessung mit bekannter Dichte n_K und gemessenem Signal S_K durch

$$C_K = \frac{n_K}{\int \frac{S_K(\omega)}{E_K(\omega)^2} \, \mathrm{d}\omega}. \tag{5.6b}$$

Häufig wird bei TALIF-Messungen aber nur die Intensität auf der Resonanz bestimmt. Auf Grund der Abhängigkeit der Signalintensität auf der Linienmitte von der Doppler-Breite (siehe Gl.2.42) ist dann zusätzlich eine Korrektur notwendig, die die unterschiedlichen Temperaturen im Strömungsreaktor und der RF-Entladung berücksichtigt. Am zweckmäßigsten ist dann die Angabe der Kalibrierungskonstante einschließlich der gemessenen Temperatur. Die Integrale in Gl.(5.6a,5.6b) können dann entfallen. Die Puls-zu-Puls Schwankungen der Laserenergie werden durch die Division mit der quadrierten Energie korrigiert. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Messung sättigungsfrei erfolgt oder im Falle der Sättigung anstelle einer quadratischen die dann geltende funktionale Abhängigkeit eingesetzt wird.

Neben der eigentlichen Titrationsreaktion existieren zwei mögliche Sekundärreaktionen, die eine um zwei oder mehrere Größenordnungen kleinere Reaktionsrate haben, aber dennoch kurz erwähnt werden sollen [151]:

$$\begin{array}{ccccccc} OH & + & OH & \rightarrow & H_2O & + & O \\ O & + & NO_2 & \rightarrow & O_2 & + & NO \end{array} \tag{5.7}$$

sowie

$$OH \quad + H_2 \quad \rightarrow \quad H_2O \quad + \quad H \tag{5.8}$$

Bei *Bittner* [151] wird u.a durch Modellierung gezeigt, daß die obere Reaktion (5.7) erst bei einer Vernichtung von mehr als 90% der H-Atome von Bedeutung wird. Ein geringer Startwert an atomarem Wasserstoff hält die obere Reaktion ebenfalls niedrig, da sie quadratisch von der OH-Dichte abhängt. Müssen nur wenige H-Atome vernichtet werden, stehen auch nur wenige OH-Radikale für die Sekundärreaktion zur Verfügung. Ein zu niedriger Startwert führt allerdings dazu, daß die Titration innerhalb der Verweilzeit im Reaktor nicht zu Ende geführt werden kann. Für Dichten oberhalb einer Schwelle von $1 \cdot 10^{-14}$ cm^{-3} wird bei *Bittner* die Auswirkung der Reaktion als vernachlässigbar erachtet. Dieser Bereich wird auch hier erreicht, wie die Messungen zeigen. Die untere Reaktion (5.8) ist mit einer um fünf Größenordnungen kleineren Reaktionsrate vernachlässigbar klein [152]. Sie kann zusätzlich durch einen geringen molekularen Wasserstofffluß und einen hohen Dissoziationsgrad durch hohe Mikrowellenleistung, d.h konstanter atomarer Dichte bei verringerter molekularer Dichte, beeinflußt werden.

Bei der experimentellen Realisierung der Titration in einem Strömungsreaktor ist der Ort der Zumischung des Titrationsgases so zu wählen, daß einerseits eine vollständige Durchmischung des NO_2 mit dem Hauptgasstrom erfolgt, andererseits ein Verlust der übrigen Wasserstoffatome durch Rekombination an den Wänden klein gehalten wird. Der Abstand der Titrationsröhre beträgt daher typischerweise einige Zentimeter, und die Wand des Strömungsreaktors besteht an dieser Stelle aus Teflon.

Abb.5.2 zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Reaktor. Die kompakte Bauweise des Reaktors mit einer Länge von ca. 30 cm und einem durch den Mikrowellenresonator gegebenen Breite von 12 cm erlaubt einen Einsatz auch bei beschränkten Platzverhältnissen. Der Reaktor ist vakuumseitig mit einem CF35-Flansch versehen. Verbunden mit einem entsprechend vorbereiteten Deckel kann der Reaktor anstelle der oberen Elektrode in den Rezipienten eingebaut werden. Die Hauptröhre des Reaktors ist auf Höhe des Mikrowellenresonators aus Gründen der Temperaturbeständigkeit und der problemlosen Einkopplung der Mikrowellen aus Quarzglas, im unteren Teil auf Höhe der Titrationsröhre aus den obengenannten Gründen aus Teflon. Die Länge der Hauptröhre, bzw. der Abstand zum Laserfokus ist dabei so gewählt, daß durch den Rand der Röhre der zugängliche Öffnungswinkel der Beobachtungsoptik nicht beeinflußt wird. Es ist jedoch darauf zu achten, daß der Abstand von der Hauptröhre nicht zu groß eingestellt wird, da mit zunehmender Entfernung von der Hauptröhre die atomare Dichte abnimmt.

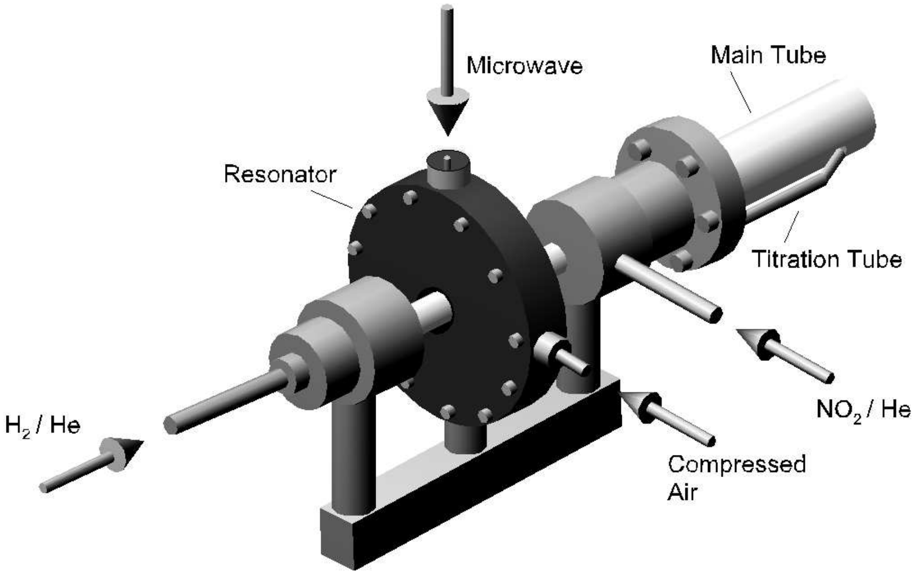

Abbildung 5.2: In dieser Arbeit verwendeter Strömungsreaktor: Durch Pfeile markiert sind die Gaseinlässe für die Hauptröhre und die Titrationsröhre, sowie die Einkopplung für die Mikrowelle und deren Kühlung durch Druckluft. Der linke Teil des Strömungsreaktors befindet sich dabei in der Atmosphäre, der rechte Teil mit der Haupt- und der Titrationsröhre im Vakuum.

Die gesamten Flüsse werden im Experiment durch Flow-Controller[2] gesteuert und überwacht. Das Mischungsverhältnis des NO_2/He -Gemisches beträgt 1.5% und ist vom Hersteller zertifiziert, wurde allerdings zusätzlich noch mittels FTIR-Absorptionsspektrometrie bestimmt und bestätigt. Die Laserenergie wird während der Messung für jeden Laserschuß durch eine Photodiode bestimmt; die Photodiode wird vor und nach jeder Messung durch einen Energiemeßkopf[3] absolut kalibriert.

Die Parameter bei den Messungen zur Bestimmung der Kalibrierungskonstante wurden unter Berücksichtigung der genannten Aspekte wie folgt gewählt. Der eingestellte Fluß durch die Hauptröhre betrug $\phi_{H_2} = 1 - 3$ sccm H_2 in $\phi_{He} = 800$ sccm He als Trägergas, der Fluß durch die Titrationsröhre insgesamt 100 sccm. Der eingestellte Gesamtfluß von 900 sccm wurde die gesamte Messung über konstant gehalten. Der über die Pumprate eingestellte Druck

[2] Tylan Serie 2900
[3] Gentec PD100

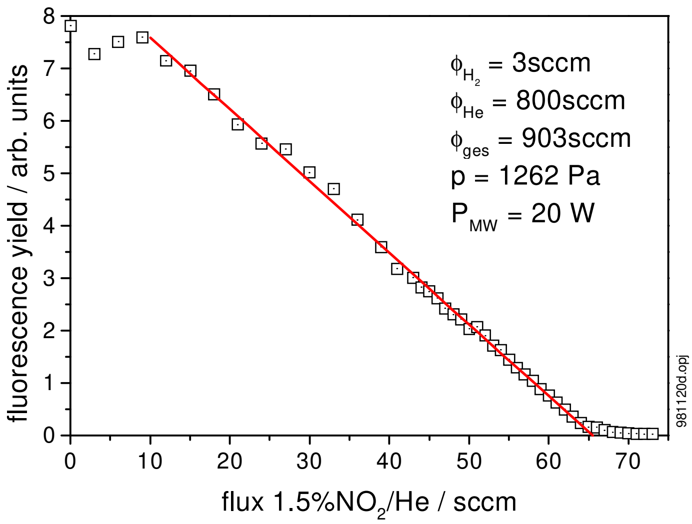

Abbildung 5.3: .Beispiel einer Titrationsgerade. Aufgetragen ist das Fluoreszenzsignal gegen den NO_2-Fluß. Ebenfalls eingezeichnet ist die Ausgleichsgerade mit der die Schnittpunkte mit der x- und y-Achse bestimmt werden.

in der Entladung betrug $p = 1200$ Pa, die eingekoppelte Mikrowellenleistung $P = 20$ W.

Abb.5.3 zeigt eine typische Titrationsgerade. Charakteristisches Merkmal ist, daß keine vollständige Titration erfolgt. Oberhalb eines gewissen Wertes für den NO_2-Fluß, der von der ursprünglichen atomaren Dichte abhängt, stehen Titration und Sekundärreaktion im Gleichgewicht. Das konstante Signal bei kleinem Titrationsfluß ist wahrscheinlich auf einen nicht vollständig geschlossenen Flußregler zurückzuführen. Die Messpunkte werden daher nicht mit in die Ausgleichsgerade miteinbezogen, sondern der Schnittpunkt mit der y-Achse interpoliert.

Mit den eingestellten Parametern ergeben sich atomare Dichten von $n_H = 1.5 - 3.5 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} bei einer aus der Doppler-Verbreiterung des Linienprofils bestimmten Temperatur von $T = 440$ ^{0}K. Für die gemittelte Kalibrierungskonstante bei Raumtemperatur folgt schließlich

$$C_{300K} = 1.1 \pm 0.3 \cdot 10^{14}(\mathrm{nVs})^{-1}(\mathrm{cm})^{-3}(\mathrm{mJ})^2. \tag{5.9}$$

Mit dieser Kalibrierungskonstante sind alle folgenden Ergebnisse, die die Angabe einer atomaren Dichte beinhalten, berechnet worden. Bei höheren Drükken reicht allerdings die Angabe der Kalibrierungskonstante allein nicht aus. Hier muß aufgrund der Abschwächung der Signalamplitude durch quenchende Stöße eine zusätzliche Korrektur erfolgen, für die der Wert des Quenchkoeffizienten k_q benötigt wird.

5.1.2 Bestimmung des Quenchkoeffizienten k_q

Stoßpartner	Arbeit	H-Quelle	$k_q[10^{-9}\ \mathrm{cm^3 s^{-1}}]$
H_2	diese	RF	3.6 ± 0.4
	[153]	RF	4.1
	[154]	EG	2.8 ± 0.1
	[110]	MW	1.99 ± 0.3
	[18]	Photodiss.	1.78 ± 0.14
Ar	[110]	MW	0.46 ± 0.05
	[18]	Photodiss.	0.38 ± 0.03
He	[110]	MW	0.0099 ± 0.005
	[18]	Photodiss.	0.053 ± 0.0005

Tabelle 5.1: Vergleich des gemessenen Stoßabregungskoeffizienten k_q mit Literaturwerten. Angegeben ist die zitierte Arbeit sowie die Art der Erzeugung des atomaren Wasserstoffs: Die Photodissoziation in [18] erfolgte durch den anregenden Laserpuls, die Messungen von [110] im Mikrowellen-Strömungsreaktor, [154] benutzt eine Elektronenkanone zur Elektronenstoßdissoziation und -anregung. Zum ergänzenden Vergleich die Quenchkoeffizienten für He und Ar als Stoßpartner.

Auf die Möglichkeit der Abschwächung eines Fluoreszenzsignals durch quenchende Stöße wurde in Abschnitt 2.2.6 hingewiesen. Dort wurde auch gezeigt, daß die Stoßabregung bei den in der hier benutzten Wasserstoff RF-Entladung herrschenden Drücken von $p \approx 50$ Pa nicht mehr zu vernachlässigen ist. In der Literatur finden sich einige Angaben zur Größe des Quenchkoeffizienten, die in der Tabelle 5.1 aufgelistet sind. Auffällig ist, daß die einzige Messung, die an einer RF-Entladung durchgeführt wurde, einen um einen Faktor zwei höheren Koeffizienten ergibt. Da die Möglichkeit für eine unabhängige Bestimmung des Quenchkoeffizienten unter denselben Bedingungen wie bei den eigentlichen TALIF-Messungen bestand, wurden dazu eigene Messungen durchgeführt.

Die Bestimmung des Quenchkoeffizienten k_q erfolgt in dieser Arbeit durch die Messung der Lebensdauer des angeregten Niveaus $n = 3$. Die Lebensdauer

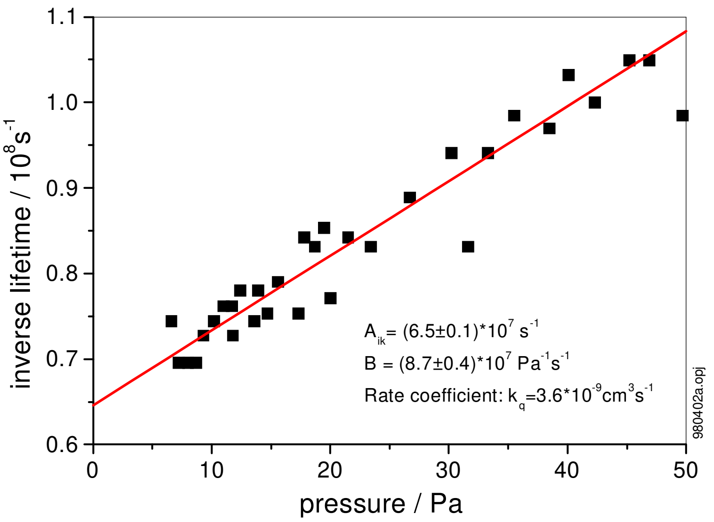

Abbildung 5.4: *Stern-Vollmer-Diagramm* für molekularen Wasserstoff als Quenchpartner. Eingezeichnet ist die Ausgleichsgerade zur Bestimmung der inversen Lebensdauer A_{32} und des Quenchkoeffizienten k_q

wird dabei aus dem zeitlichen Abfall der Fluoreszenz nach erfolgter Anregung durch einen Laserpuls ermittelt. Wie man Gl.(2.52) entnehmen kann, ist der Quenchkoeffizient k_q mit der Lebensdauer über die Beziehung $1/\tau = k_q N_q + A_{32}$ direkt verknüpft. Bestimmt man also für verschiedene Gasdrücke p des Stoßpartners die Lebensdauer τ und trägt in einem sogenannten *Stern-Volmer*-Diagramm die inverse Lebensdauer $1/\tau$ gegen den Druck p auf, so läßt sich aus der Steigung einer angepaßten Geraden der Quenchkoeffizient und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse die inverse Lebensdauer bestimmen.

Der Vorteil an dieser Form der Bestimmung des Quenchkoeffizienten gegenüber der ebenfalls möglichen Methode der zeitlichen Integration des Signals ist, daß man unabhängig von der relativen Amplitude der einzelnen Fluoreszenzsignale ist. Zum Beispiel führt in der hier betrachteten RF-Entladung in einem reinen Wasserstoffplasma die Erhöhung des molekularen Wasserstoffdruckes nicht nur zu einer größeren Stoßabregungsrate, sondern gleichzeitig zu einer Zunahme des atomaren Wasserstoffs und damit zu einer relativen Zunahme der Intensität des Fluoreszenzsignals. Davon bleibt die Lebensdauer des Fluoreszenzsignals jedoch genauso unberührt, wie von Puls-zu-Puls Schwankungen der Laserenergie. Als nachteilig erweist sich, daß bei höheren Drücken

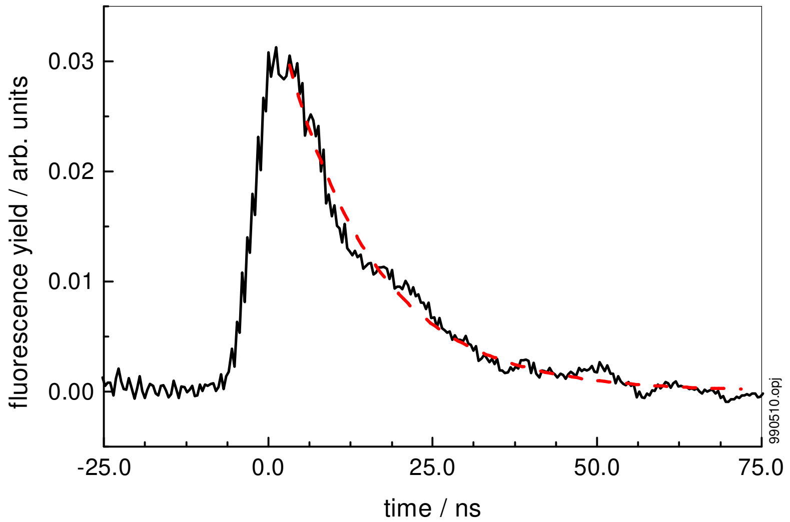

Abbildung 5.5: Typisches Fluoreszenzsignal mit angepaßter Exponentialfunktion zur Bestimmung der Lebensdauer. Die feinen Strukturen auf der Fluoreszenzlinie sind elektronische Störungen, hervorgerufen durch die starken elektrischen Felder, die mit dem Betrieb der Excimerlaser verbunden sind.

($p > 100$ Pa) die Lebensdauer des hauptsächlich angeregten $3d$-Niveaus in die Größenordnung der zeitlichen Antwortfunktion der gebräuchlichen Photomultiplier kommt. In diesem Bereich ($\tau < 10$ ns) läßt sich auch die zeitabhängige Besetzung des angeregten Niveaus durch den Laserpuls nicht mehr vernachlässigen. Lebensdauermessungen bei Atmosphärendruck des quenchenden Gases bedürfen also eines deutlich höheren experimentellen Aufwandes, wie z.B. den Einsatz eines Picosekunden-Lasersystems zur Anregung und zur Detektion des Fluoreszenzsignals eine Streakkamera [90]. Unter diesen Bedingungen bietet sich dann wieder die zeitintegrierte Messung des Fluoreszenzsignals an, die nicht auf die Zeitauflösung angeweisen ist [18].

Die Bestimmung des Quenchkoeffizienten erfolgt mit dem in Abschnitt 4 vorgestellten experimentellen Aufbau, der auch bei den vergleichenden TALIF-Messungen zur DRFWM genutzt wird. Zur Detektion des Fluoreszenzsignals wird ein schneller Photomultiplier[4] benutzt. Abb.5.5 zeigt ein typisches Fluoreszenzsignal, einschließlich einer angepaßten Exponentialfunktion. Um weitest-

[4] Hamamatsu R3896 mit gepulstem Sockel, Anstiegszeit $\tau = 3$ ns.

gehend unabhängig von Einflüssen durch die Antwortfunktion des Photomultipliers und der Laserpulsdauer zu sein, erfolgt die Anpassung zeitlich verzögert zum Laserpuls. Für jeden eingestellten Druckbereich wird die Lebensdauer aus 25 gemittelten Fluoreszenzkurven bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Anpaßroutine, der Abfolge einer Messung und ihrer Auswertung, sowie die so bestimmten Quenchkoeffizienten für Argon finden sich in [17, 53].

Trägt man die so bestimmte inverse Lebensdauer gegen den Druck in ein Stern-Vollmer-Diagramm auf und paßt eine Ausgleichsgerade an, so ergibt sich schließlich der Quenchkoeffizient k_q und die inverse Lebensdauer des ungestörten Zustandes. Abb.5.4 zeigt ein typisches Stern-Vollmer-Diagramm einschließlich der angepaßten Ausgleichsgeraden.

Aus dem Schnittpunkt der Anpassungsgeraden folgt direkt die mittlere Lebensdauer für das angeregte Niveau von $\tau = 15.5 \pm 0.4$ ns. Der Fehler ergibt sich hier aus dem Fehler in der Anpassung. Die gemessene Lebensdauer entspricht der Lebensdauer des durch die Zweiphotonenabsorption hauptsächlich angeregten $3d$- Niveaus. Bei höheren Drücken ($p > 50$ Pa) verkürzt sich die Lebensdauer auf $\tau < 10$ ns und kommt damit in die Größenordnung des zeitlichen Abfalls des Photomultipliers.

Aus den Messungen ergibt sich für k_q ein Wert von $k_q = 3.6 \pm 0.4 \cdot 10^{-9}$ cm^3 s^{-1}. Auch hier folgt der angegebene Fehler aus dem Fehler in der Anpassung der Ausgleichgeraden. Die Auswirkung der zeitlichen Antwortfunktion auf den Fehler bei der Bestimmung der Lebensdauer wird bei [17] durch numerische Simulationen bestimmt: Bei den hier vorliegenden experimentellen Parametern kann ein relativer Fehler in Höhe von ca. 20% angenommen werden.

Mit dem bestimmten Quenchkoeffizienten k_q läßt sich die Größe des Korrekturterms $1 + k_q N/A_{32}$ aus Gl.(2.53) in Abhängigkeit vom Druck berechnen. Bei kleinen Dichten zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den in [18] tabellierten, den Effekt des state mixing beinhaltenden druckabhängigen Korrekturfaktoren (Abb.5.6). Oberhalb von 200 Pa allerdings wächst die Abweichung: bei ca. 250 Pa beträgt der Fehler schon über 30 %. Die [18] und [110] entnommenen Quenchkoeffizienten, die den Einfluß des state-mixing vernachlässigen, ergeben ebenfalls einen deutlich kleineren Korrekturterm. In dem für diese Arbeit interessanten Bereich von 10-100 Pa stimmen diese Korrekturen jedoch weder gut mit den tabellierten Werten nach [18] noch mit dem eigenen und dem in [153] ebenfalls in einer RF-Entladung bestimmten Ratenkoeffizienten überein.

Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der Größe des Quenchkoeffizienten von [153] und dieser Arbeit gegenüber den Werten von [18] und [110] könnte in den unterschiedlichen Quellen des atomaren Wasserstoffs liegen. Nur

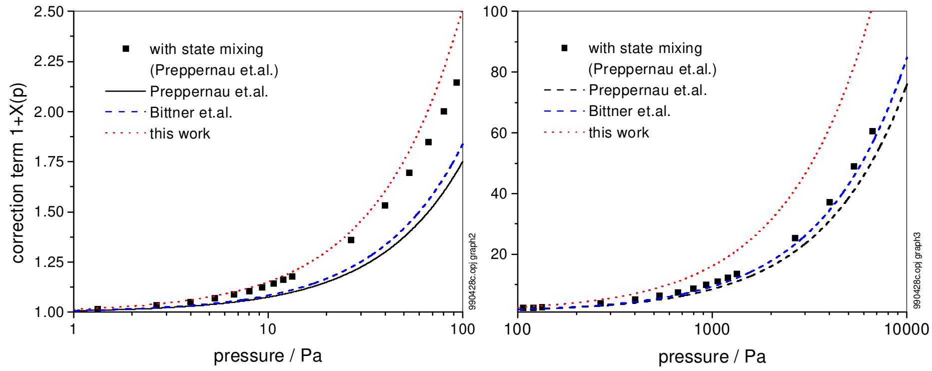

Abbildung 5.6: Vergleich des Korrekturterms $1+k_qN_q/A_{32}$, dargestellt in Abhängigkeit vom Partialdruck des quenchenden molekularen Wasserstoffs. Die diskreten Punkte entsprechen den in [18] tabellierten Werten und berücksichtigen den Einfluß des state mixing. Im Detail wird links der für diese Arbeit interessante Druckbereich von 10-100 Pa gezeigt, rechts der Hochdruckbereich bis 10000 Pa.

in [153] wird ebenfalls in einem Plasma gemessen. Denkbar wäre hier zum Beispiel, daß durch Stöße mit geladenen Teilchen ein effektives state mixing erreicht wird. Auch der Stark-Effekt, hervorgerufen durch das elektrische Feld in der Entladung, würde ebenfalls zu einer Mischung der l-Zustände führen.

Experimente an einer Ar/H_2 und einer He/H_2-Entladung zeigen bis zu einem Druck von p = 250 Pa keine Anzeichen einer Verkürzung der Lebensdauer. Dies steht in guter Übereinstimmung mit [18] und [110], die für Ar als Stoßpartner einen Koeffizienten angeben, der fast eine Größenordnung kleiner ist als für molekularen Wasserstoff. Der angegebene Quenchkoeffizient für He als Stoßpartner ist nochmals eine Größenordnung kleiner (siehe Tab.5.1).

Die in dieser Arbeit mit He bzw. Ar als Buffergas betriebenen Entladungen brennen bei einem konstanten Druck von p = 50 Pa: hier sind also quenchende Einflüsse durch das Buffergas zu vernachlässigen. Da die Entladungen, die mit einem Buffergas betrieben werden, genutzt werden, um möglichst geringe atomaren Wasserstoffdichten zu erzeugen, ist der maximale Partialdruck $p_{\max} = 10$ Pa des molekularen Wasserstoffs entsprechend klein. Der Einfluß quenchender Stöße durch molekularen Wasserstoff kann also ebenfalls vernachlässigt werden.

5.1.3 Sättigungseffekte

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde, ist bei Laserintensitäten oberhalb von einigen 10^8 Wcm^{-2} mit einer deutlichen Abweichung von der quadratischen Skalierung zu rechnen. Da die Intensität der Laserstrahlung in dieser Arbeit aber von ähnlicher Größenordnung ist, ist die Bestimmung des Sättigungsverlaufes notwendig.

Insbesondere bei der Anwendung der oben berechneten Kalibrierungskonstante ist der funktionale Zusammenhang zwischen Intensität und Signalstärke von Bedeutung ebenso wie der mit der Sättigung verbundene Linienverbreiterung und dem Vergleich von TALIF-Messungen an Deuterium und Wasserstoff.

Abb.5.7 zeigt eine gemessene Sättigungskurve und eine angepaßte Kurve, die den theoretischen Sättigungsverlauf, der sich aus der Ratengleichung Gl.(2.48b) ergibt, wiedergibt. Zum Vergleich ist mit denselben Anpassungsparametern noch die quadratische Abhängigkeit nach Gl.(2.45) eingezeichnet. Die theoretische Kurve folgt außerordentlich gut den experimentellen Werten; man

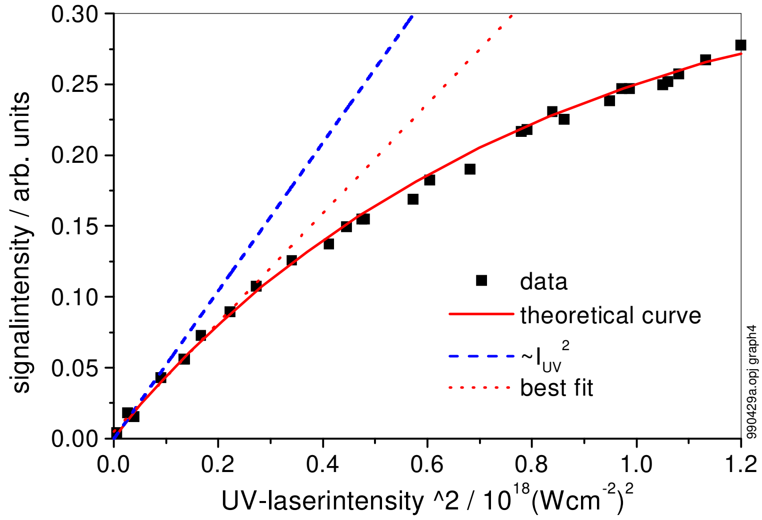

Abbildung 5.7: Sättigungskurve bei einer TALIF-Messung. Das Signal ist aufgetragen gegen das Quadrat der Intensität. Eingezeichnet sind eine angepaßte theoretische Sättigungskurve und der quadratische Verlauf nach der vereinfachten Beziehung Gl.(2.48b). Die zweite eingezeichnete Gerade entspricht einem an die Datenpunkte bei geringer Laserintensität angepaßten quadratischen Verlauf.

entnimmt der Kurve außerdem, daß die gemessene Intensität um einen Faktor 0.43 zu groß bestimmt wird. Diese Diskrepanz läßt sich mit einem stark schwankenden zeitlichen Profil, aber auch mit einem räumlich inhomogenen Fokus des UV-Lasers begründen.

Insbesondere ist aber eine deutliche Sättigung, fast über den gesamten Intensitätsbereich zu erkennen. Dieses Verhalten, das bei üblichen TALIF-Messungen zu diagnostischen Zwecken durch eine Verringerung der Laserintensität vermieden wird, muß in dieser Arbeit in Kauf genommen werden, da für die Messungen zur DRFWM die hohen Laserintensitäten benötigt werden.

Von Bedeutung für die weitere Auswertung der TALIF-Messungen ist, daß sich an die gemessenen Sättigungskurven in dem hier interessierenden Bereich, d.h. für Laserenergien zwischen $E_{\mathrm{UV}} = 0.8 - 1.8$ mJ, eine analytische Funktion der Form $y = 1 - e^{-kx}$ anpassen läßt. Mit dieser Funktion werden im folgenden alle TALIF-Signale korrigiert.

5.1.4 Die Detektion von Deuterium

Der Nachweis von atomarem Deuterium mittels TALIF-Messungen stellt prinzipiell keine anderen Anforderungen an das Experiment als der Nachweis von atomarem Wasserstoff. Die Zweiphotonenresonanz befindet sich um ca. 13 cm^{-1} verschoben bei 205.0886 nm, also innerhalb des zugänglichen Abstimmbereiches des UV-Lasers. Über die Größe des Zweiphotonenmatrixelementes $|M_{13}|$ finden sich in der Literatur keine Angaben; da aber die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ik} ähnlich sind, kann angenommen werden, daß diese Ähnlichkeit sich zumindest größenordnungsmäßig auch auf das Zweiphotonenmatrixelement bezieht. Die beobachtete anschließende Fluoreszenz erfolgt bei der Wellenlänge von D_α bei 656.1032 nm.

Einige Schwierigkeiten bereitet jedoch der Vergleich von gemessenen Wasserstoff- und Deuteriumprofilen: Verursacht wird dies durch das Abstimmprofil des UV-Lasersystems, das im oberen Teil von Abb.5.8 dargestellt ist. Die Laserenergie ist bei der spektralen Position der Zweiphotonenresonanz von Deuterium mehr als anderthalbmal so groß wie bei der von Wasserstoff. Im Hinblick auf die vorliegenden Laserintensitäten kann nicht mehr davon ausgegangen werden, daß das Fluoreszenzsignal mit dem Quadrat der Laserintensität skaliert: Eine solche Korrektur der Rohdaten ergibt ein augenscheinlich falsches Dichteverhältnis $D : H$. Der untere Teil von Abb.5.8 zeigt eine korrigierte TALIF-Messung, bei der eine Intensitätsabhängigkeit der oben vorgeschlagenen Form $S(I_{\mathrm{UV}}) = 1 - \exp(-kI_{\mathrm{UV}}^2)$ angenommen wurde.

In diesem Fall handelt es sich um eine He-Entladung, der geringe Teile von

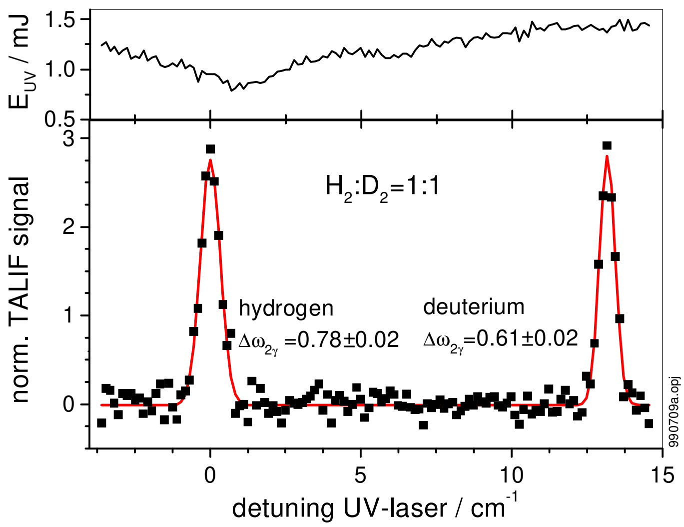

Abbildung 5.8: TALIF-Spektrum eines Wasserstoff/Deuterium-Plasmas. Bei dem Plasma handelt es sich um eine RF-Entladung, die in He mit einem 20% Zusatz des Wasserstoff/Deuterium Gemisches brennt. Im oberen Teil ist die Abstimmkurve des UV-Lasers eingetragen. Man beachte den deutlichen Unterschied in der Laserenergie bei der spektralen Position der Zweiphotonenresonanzen von Deuterium und Wasserstoff.

Wasserstoff und Deuterium im Verhältnis 1:1 zugemischt wurden. Der Gesamtdruck betrug $p = 50$ Pa, die eingekoppelte Leistung $P = 50$ W.

Aufgrund der Doppler-Verbreiterung, die mit der reziproken Wurzel der Masse skaliert, würde man also einen anderthalbfach höheren Peak bei der Deuteriumresonanz erwarten. Ein Vergleich der Integrale der angepaßten Gauß-Profile liefert ein Verhältnis von $D : H \propto 3 : 4$. Eine Erklärung hierfür wäre die unterschiedliche Pumprate für molekularen Wasserstoff und Deuterium. Die Möglichkeit eines unterschiedlichen Dissoziationsgrades als Grund für die Abweichung vom eingestellten molekularen Druck besteht nicht. In der Literatur finden sich Angaben, die von einem nur wenig stärkeren Dissoziationsgrad von Deuterium im Verhältnis zu Wasserstoff ausgehen [155].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Besonderheiten der TALIF am Deuterium nicht mehr näher untersucht. Wünschenswert wären hier tiefergehende Untersuchungen insbesondere die Größe des Zweiphotonenabsorptionsquerschnittes betreffend.

Bei den vorliegenden Laserintensitäten muß davon ausgegangen werden, daß nicht nur die Signalintensität, sondern auch die spektrale Breite der Fluoreszenzprofile durch Sättigungseffekte beeinflußt werden. Dies wird im Rahmen der Linienbreitenmessungen des UV-Lasers im nächsten Abschnitt näher untersucht.

5.1.5 Messung der Linienbreite in einem D/H-Plasma

Die Bestimmung der Linienbreite des UV-Lasers erfolgt in dieser Arbeit mangels Alternativen auf etwas unkonventionelle Weise. Bei Lasersystemen mit einem breiteren Abstimmungsbereich bietet sich die Vermessung der schon erwähnten Xe-Linie bei 206 nm an, die bei [150] zur relativen Kalibrierung benutzt wird. Die sich aus der großen Masse des Edelgases ergebende kleine Doppler-Verbreiterung ermöglicht eine genaue Bestimmung der Laserlinienbreite.

Dieses Verfahren kann hier, wegen des kleinen Abstimmbereiches des ArF-Excimerlasers nicht benutzt werden; eine Bestimmung der Linienbreite ist aber gewissermaßen als Nebenprodukt von TALIF-Messungen in H_2/D_2-Entladungen möglich.

Bei einer Zweiphotonenanregung gilt für die gemessene FWHM unter der Annahme eines Gauß-verbreiterten Spektralprofils des anregenden Lasers mit der vollen Halbwertsbreite $\Delta\omega_{\mathrm{L}}$ (siehe Abschnitt 2.2):

$$\Delta\omega^2_{2\gamma\mathrm{H}} = \frac{\Delta\omega^2_{\mathrm{DH}}}{4} + \frac{\Delta\omega^2_{\mathrm{L}}}{2} \quad . \tag{5.10}$$

Hier bedeutet $\Delta\omega_{2\gamma\mathrm{H}}$ die gemessene FWHM beim Wasserstoffprofil und $\Delta\omega_{\mathrm{DH}}$ die dazu gehörige Doppler-Verbreiterung. Gl.(5.10) läßt sich analog für Deuterium angeben.

Mit Hilfe der Beziehung $\Delta\omega_{\mathrm{DH}} = \sqrt{2}\,\Delta\omega_{\mathrm{DD}}$ zwischen den Doppler-Breiten von Wasserstoff und Deuterium[5] ergibt sich dann der folgende Ausdruck für die Laserlinienbreite:

$$\Delta\omega_{\mathrm{L}} = \sqrt{2}\sqrt{2\Delta\omega^2_{2\gamma\mathrm{D}} - \Delta\omega^2_{2\gamma\mathrm{H}}} \quad . \tag{5.11}$$

Wie im vorhergehenden Abschnitt ist auch bei der spektralen Breite der Fluoreszenzprofile der Einfluß der Sättigung zu beachten. Dies geschieht wie folgt: aus der Sättigungskurve (Abb.5.7) ergibt sich ein Korrekturfaktor für

[5] Diese Annahme gilt natürlich nur im Falle gleicher Temperaturen. Der beim Gleichsetzen der Resonanzen entstehende Fehler beträgt weniger als ein Promille.

die gemessene Intensität von 0.43. Mit dieser theoretischen Intensität läßt sich aus Abb.2.6 der Grad der Sättigungsverbreiterung abschätzen und somit eine Korrekturfaktor für die gemessenen Halbwertsbreiten angeben. Mit den korrigierten Breiten aus Abb.5.8 errechnen sich so Temperaturen von $T_D = 410 \pm 25$ °K und $T_D = 425 \pm 25$ °K . Die Übereinstimmung liegt also innerhalb der Fehlertoleranzen, die sich aus dem Fehler bei der Anpassung für die Doppler-Verbreiterung ergeben. Im Vergleich mit den Werten von ca. $T = 300$ °K bei [150] liegen die Temperaturen deutlich höher. Ein Grund für diese Diskrepanz könnte die Verwendung einer GEC-Zelle mit gekühlten Elektroden bei [150] sein.

Mit Gl.(5.11) ergibt sich eine aus mehreren Messungen gemittelte Linienbreite des UV-Lasers von $\Delta\omega_{\mathrm{L}} = 0.5 \pm 0.2$ cm^{-1}. Der Wert für die Bandbreite des Farbstofflasers von $\Delta\omega_{\mathrm{L}} = 0.3$ cm^{-1} liegt innerhalb des angegebenen Fehlers. Unter Berücksichtigung der gemachten Annahmen bzgl. der Sättigungsverbreiterung ist die Abschätzung für die Bandbreite als gut zu betrachten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Verfahren der Bestimmung der Laserbandbreite aus dem Verhältnis der Linienbreiten von Deuterium und Wasserstoff eine mögliche Alternative ist. Nachteilig sind, abgesehen von eventuellen Sättigungseffekten, die sich aber durch die Aufnahme einer Sättigungskurve vermeiden lassen, die starke Abhängigkeit des Fehlers der errechneten Linienbreite vom Fehlern der gemessenen vollen Halbwertsbreiten. Der durch Fehlerfortpflanzung berechnete maximale Fehler ist eine Größenordnung größer ist als der gemessene.

Das Verfahren erlaubt aber eine Abschätzung der zu erwartenden Laserlinienbreite.

5.2 DRFWM-Messungen

Die im folgenden Abschnitt vorgestellten Messungen und Ergebnisse sind zum überwiegenden Teil mit dem oben beschriebenen Aufbau 2 gemacht bzw. erzielt worden. Die Reihenfolge der Darstellung der Messungen orientiert sich zum einen an ihrer chronologischen Entstehung, zum anderen aber auch an der durch die im Theoriekapitel vorgegebene Gliederung.

An erster Stelle steht hier die Messung zur Abstrahlungscharakteristik, da diese ein der DRFWM eigenes Merkmal im Vergleich zur isotropen Emission der TALIF ist. Anschließend werden unterschiedliche Messungen zur Abstimmungscharakteristik des VUV-Signals gezeigt. Die Möglichkeit der Variation, d.h. das Abstimmen der VIS-Laserfrequenz oder der UV-Laserfrequenz sind hier vielfältig, wie die Diskussion in Abschnitt 3.2 zeigt.

Es folgen in Anlehnung an die theoretischen Untersuchungen (Abschnitt 3.1) Parameterstudien bzgl. der Abhängigkeit der DRFWM von der atomaren Dichte und den eingestrahlten Laserintensitäten.

Abgeschlossen wird dieser Abschnitt durch Messungen, die die Möglichkeit der DRFWM an Deuterium zeigen, und Untersuchungen zum Einfluß von quenchenden Stößen auf die Signalintensität.

5.2.1 Strahlcharakteristik

Nach der ersten Detektion von Signalen im VUV fand die Verifizierung der DRFWM in Form der Nachprüfung einfacher, sich aus der Theorie der nichtlinearen Optik ergebenden Abhängigkeiten statt.

Dazu zählt die räumliche Abstrahlungscharakteristik der DRFWM in Form eines hoch gerichteten Signalstrahls, die sich aus der Bedingung der Phasenanpassung ergibt und eines der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale zur LIF ist.

Die Messungen wurden am ersten Aufbau 1 (Kap.4.3.2, Abb.4.9) durchgeführt. Wie in Abb.5.9 skizziert, wurde dazu eine Blende mit einem 1 mm breitem Spalt in einer Entfernung von 80 cm vom Fokus, kurz vor der kollimierenden Linse L2 vor dem Monochromator mittels einer Vakuumschiebedurchführung über den Querschnitt des Verbindungsrohres geschoben. In Abhängigkeit von der Position des Spaltes läßt sich so der Querschnitt sowohl des VUV-Signalstrahls als auch der beiden Laserstrahlen bestimmen. Abb.5.10 zeigt die gemessenen Querschnitte. Der Querschnitt des Signalstrahls ist dabei von derselben Größenordnung wie die erzeugenden Laserstrahlen. Geht man von einer Strahltaille im Fokus von 100 μm aus, so ist der Querschnitt des

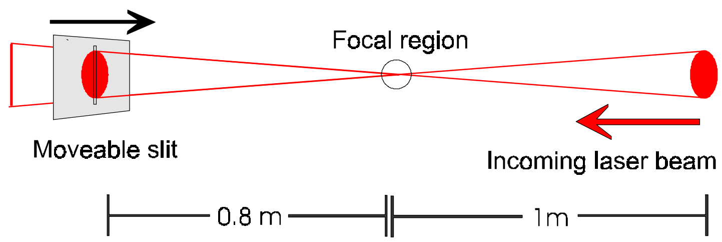

Abbildung 5.9: Aufbau für die Messung der Ausstrahlungscharakteristik. Der Spalt befindet sich kurz vor der Linse L2 in Aufbau 1 und ist an einer Vakuumdrehschiebedurchführung mit Mikrometerschraube befestigt.

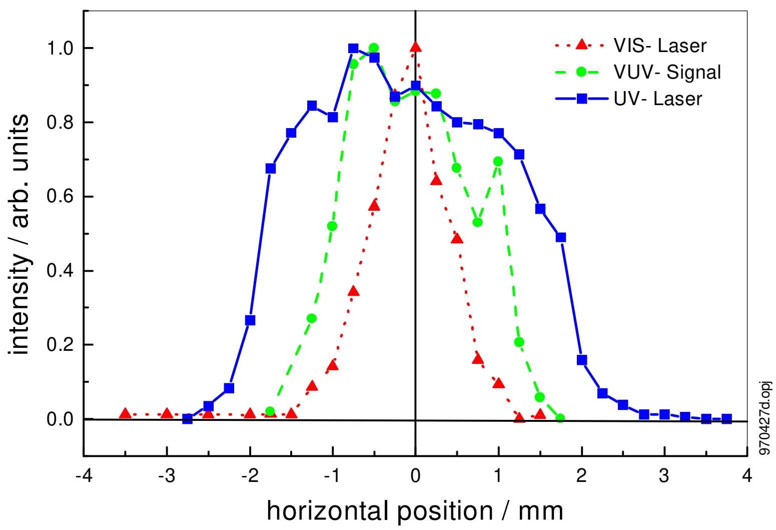

Abbildung 5.10: Querschnitte des VUV-Signals und der erzeugenden Laserstrahlen. Die Intensität der Peaks ist zum besseren Vergleich für alle Profile im Maximum auf eins normiert.

VUV-Strahls nur ca. einen Faktor drei größer als im Fall beugungsbegrenzter Gauß'scher Strahlung. Der Signalstrahl ist also hoch gerichtet und wird in seiner Charakteristik durch die einfallenden Laserstrahlen bestimmt.

Ein weiteres Merkmal, daß die DRFWM von der LIF unterscheidet, ist die Abstimmbarkeit der Signalwellenlänge z.B. vom spektralen Abstand der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz. Hier sollte man auch für große Verstimmungen von der Resonanz noch ein detektierbares Signal erwarten.

5.2.2 Abstimmbarkeit des VUV-Signals

Um die Frequenzabhängigkeit des VUV-Signals von der Verstimmung der VIS-Laserstrahlung zu messen, wird die spektrale Verschiebung des VUV-Signals $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}}$ von der L_α-Resonanz für verschiedene Verstimmungen $\Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$ gemessen. Die UV-Laserstrahlung ist dabei fest auf die Zweiphotonenresonanz ($\Delta\omega_{\mathrm{UV}} = 0$) eingestellt. Aus Gründen der Energieerhaltung ist eine Abhängigkeit der Form $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}} = -\Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$ zu erwarten.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden am Aufbau 2 ermittelt, der eine sehr viel höhere Intensität des VIS-Lasers und damit dessen Verstimmung von der H_α-Resonanz erlaubt. Um dabei die zur Bestimmung von $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}}$ nötige Auflösung des Monochromators zu erreichen, wird dieser mit einem schmaleren Spalt versehen. Mit der verwendeten Spaltbreite von 200 μm ist eine

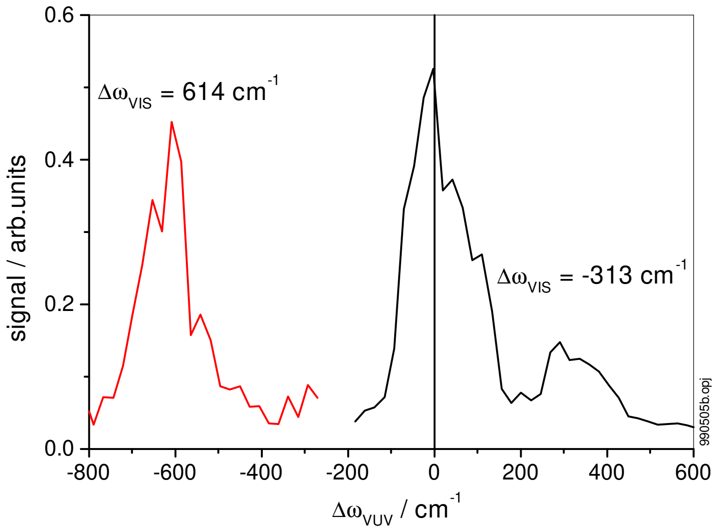

Abbildung 5.11: VUV-Spektrum für zwei verschiedene Verstimmungen des VIS-Lasers von der H_α-Resonanz bei $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}} = 0$. Man beachte im rechten Spektrum den unverschobenen Peak bei $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}} = 0$.

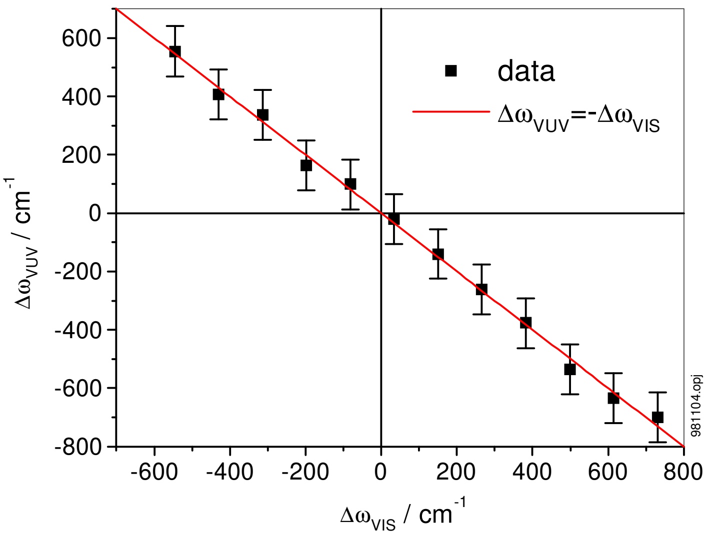

Abbildung 5.12: Abstimmung des VUV-Signal in Abhängigkeit von der Verstimmung des VIS-Lasers. Die Gerade entspricht der Energieerhaltung $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}} = -\Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$.

Auflösung von 0.11 nm oder 75 cm^{-1} möglich. Die Halbwertsbreite der gemessenen Spektren entspricht daher also nicht der tatsächlichen Bandbreite des DRFWM-Signals, sondern dem Apparateprofil des Monochromators. Das Gitter wird mit einem computergesteuerten Schrittmotor gedreht und erlaubt so die rechnergestützte Messung. Um bei großen Verstimmungen ein maximales Signal zu erhalten, wird die Energie des VIS-Lasers ebenso maximiert ($E_{max} \leq 4$ mJ) wie die atomare Wasserstoffdichte. Durchgeführt wurden die Messungen an der RF-Entladung mit einer eingekoppelten Leistung von $P_{RF} = 100$ W bei einem Druck von $p_{H_2} = 100$ Pa, entsprechend einer atomaren Dichte von einigen 10^{13} cm^{-3}. Aufgrund der großen Verstimmung von der H_α-Resonanz ist jedoch trotz der hohen VIS-Intensitäten mit keiner meßbaren Beeinträchtigung der spektralen Abhängigkeit durch den AC-Stark-Effekt zu rechnen. Eine Verschiebung der Resonanzen könnte mit der vorhandenen Auflösung des Monochromators auch nicht nachgewiesen werden.

Abb.5.11 zeigt beispielhaft zwei VUV-Spektren für unterschiedliche Verstimmungen des VIS-Lasers. Die Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung von der L_α-Resonanz. Aufällig ist beim Spektrum für den rotverschobenen VIS-Laser die unverschobene Komponente, die sogar deutlich höher ist als das eigentliche DRFWM-Signal. Sie wird vermutlich verursacht durch den hohen ASE-Anteil der VIS-Laserstrahlung, da bei dieser großen Verschiebung der Rand des Abstimmbereiches des verwendeten Farbstoffes erreicht wird. Das Maximum der Abstimmkurve des verwendeten Farbstoffs befindet sich in der Nähe der H_α-Resonanz bei 658 nm, so daß der bei H_α anfallende ASE-Anteil recht hoch ist. Nimmt man an, daß die ASE innerhalb des vom Hersteller definierten Abstimmbereich einer Gauß-Verteilung folgt und nimmt weiter einen ASE-Anteil von 10% entsprechend einer Energie von 400 μJ an, so ergibt sich auf der H_α-Resonanz immer noch eine spektrale Energiedichte von ca. 1 μJ/cm^{-1}. Dies reicht aus, um bei den hier vorliegenden hohen Dichten ein unverschobenes Signal auf der Resonanz zu erzeugen.

In Abb.5.12 ist die gemessene Verschiebung des VUV-Signals gegen die Verstimmung des VIS-Lasers aufgetragen. Die Punkte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der zum Vergleich eingetragenen Gerade $\Delta\omega_{\mathrm{VUV}} = -\Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$. Die hier gezeigten Messungen entsprechen einer Verstimmung des VIS-Lasers von der Resonanz von über 30 nm, wobei die Grenzen der Abstimmung nicht durch ein zu kleines oder nicht mehr meßbares VUV-Signal bestimmt sind, sondern einzig durch den Abstimmbereich des verwendeten Farbstoffes.

5.2.3 Verstimmung des UV-Laser von der 2γ-Resonanz

Wie gezeigt wurde, ist die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}$ auch für große Verstimmungen der UV-Laserstrahlung groß, wenn die VIS-Laserstrahlung so verstimmt ist, daß das VUV-Signal resonant zum L_α-Übergang ist[6]. Experimentell läßt sich diese Situation dadurch realisieren, daß die Frequenz des UV-Lasers von der Zweiphotonenresonanz um $\Delta\omega_{\mathrm{UV}}$ verstimmt und die VIS-Laserstrahlung über die Einphotonenresonanz abgestimmt wird. Für die Verschiebung der Frequenz des VIS-Lasers von der H_α-Resonanz muß dabei wieder die Energieerhaltung gelten: $\Delta\omega_{\mathrm{VIS}} = 2 * \Delta\omega_{\mathrm{UV}}$.

Im Experiment wurde die VIS-Laserenergie bei $\Delta\omega_{\mathrm{UV}} = 0$ für eine optimale VUV-Signalerzeugung auf $E_{\mathrm{VIS}} = 150$ μJ eingestellt und danach nicht mehr variiert; die UV-Laserenergie betrug im Mittel $E_{\mathrm{UV}} = 1.5$ mJ. Der atomare Wasserstoff wurde in der RF-Entladung erzeugt ($P_{RF} = 50$ W, $p_{H_2} = 50$ Pa), was einer Dichte von ca. 10^{13} cm^{-3} entspricht.

Abb.5.13 zeigt beispielhaft für zwei Verstimmungen der Frequenz des UV-Lasers die entsprechenden Spektren beim Abstimmen der VIS-Laserstrahlung über die Einphotonenresonanz. Der senkrechte Strich entspricht der spektralen

[6] Dies entspricht in den dimensionslosen Variablen von Abschnitt 3.2.3 einem $y \neq 0$ und $x = 0$.

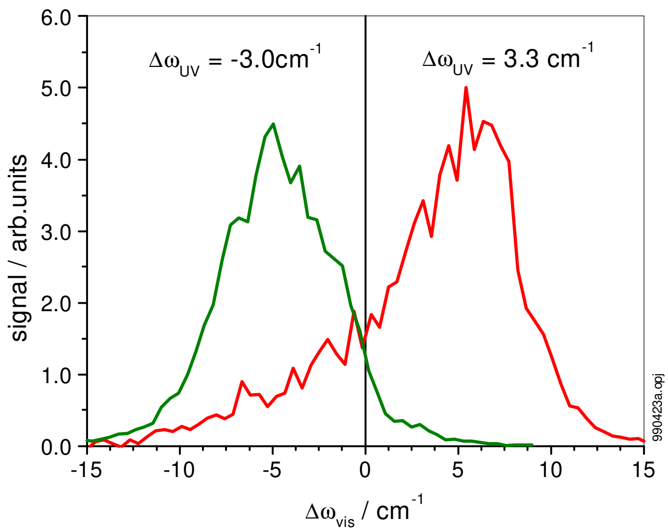

Abbildung 5.13: Spektrales Profil beim Abstimmen der Frequenz des VIS-Lasers über die H_α-Resonanz für zwei verschiedene Verstimmungen der UV-Laserstrahlung von der Zweiphotonenresonanz.

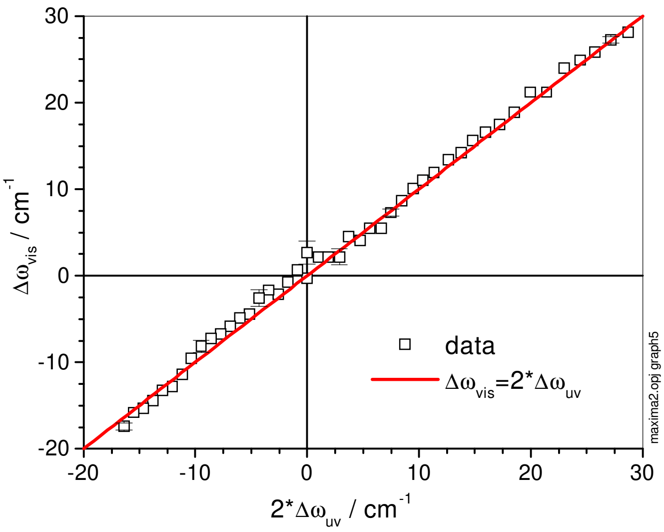

Abbildung 5.14: Verstimmung der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz in Abhängigkeit von der Verstimmung der UV-Laserstrahlung von der Zweiphotonenresonanz. Die Gerade entspricht der Energieerhaltung $\Delta\omega_{\mathrm{VIS}} = 2\Delta\omega_{\mathrm{UV}}$.

Position der H_α-Resonanz. Trägt man den spektralen Abstand des Maximums der gemessenen Spektren von der H_α-Resonanz gegen die eingestellte Verschiebung der UV-Laserstrahlung von der Zweiphotonenresonanz auf, so ergibt sich der in Abb.5.14 gezeigte Verlauf. Die Punkte passen sich im Rahmen einiger beispielhaft eingezeichneter Fehlerbalken, die sich aus der Bestimmung der Position des Maximums ergeben, gut an die eingezeichnete Gerade $\Delta\omega_{\text{VIS}} = 2 * \Delta\omega_{\text{UV}}$ an. Speziell bei kleinen Verstimmungen der UV-Laserstrahlung ist wegen der damit verbundenen Verbreiterung der gemessenen Linienprofile die einwandfreie Bestimmung der Position des Maximums schwierig, was zu den gezeigten größeren Abweichungen in der Nähe der Resonanz führt.

Die maximale, gemessene Verstimmung von der Zweiphotonenresonanz, die hier durch eine verschwindende Signalintensität gegeben ist, ist deutlich kleiner als die oben gezeigte mögliche Verstimmung von der Einphotonenresonanz. Dies ergibt sich als Konsequenz aus der Gestalt der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$, wie in Abschnitt 3.2.3 und Abb.3.18 gezeigt. Durch Erhöhen der atomaren Dichte ist dieser Abstimmbereich sicherlich noch zu vergrößern, was aber bei den hier vorliegenden Messungen nicht geschah. In der Anwendung ist die Möglichkeit einer breiten Abstimmung des VUV-Signals durch Verstimmen der UV-Laserfrequenz wegen der schnell abfallenden Signalintensität auch nicht von großem Interesse.

Um die bei nichtlinearen Prozessen immer vorhandenen starken Schwankungen der Signalintensität zu filtern, wurde jeder Datenpunkt über 100 Laserschüsse, bei großem $\Delta\omega_{\text{UV}}$ sogar über 200 Schüsse, gemittelt. Da ein Spektrum aus 50 Datenpunkten besteht, war es nicht möglich im Laufe einer Messung alle Verschiebungen zu bestimmen. Die Messung der Blau- und Rotverschiebungen fanden daher an zwei aufeinanderfolgenden Tagen statt, so daß sich dadurch wahrscheinlich die unterschiedlichen Breiten des gemessenen Abstimmbereichs des UV-Lasers von der Zweiphotonenresonanz erklären lassen.

5.2.4 Verstimmung des VIS-Laser von der 1γ-Resonanz

In Abschnitt 3.2.3 wurde gezeigt, daß sich aus der Gestalt von $\chi^{(3)}_{\text{FWM}}$ bei einem Abstimmen der UV-Laserstrahlung für feste Verstimmungen der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz zwei Maxima ergeben (Abb.3.14). Diese Maxima lassen sich durch die Zweiphotonenresonanz der UV-Laserfrequenz und die Einphotonenresonanz des VUV-Signals erklären. Während also in Abschnitt 5.2.2 das Signal durch die Zweiphotonenresonanz und in Abschnitt 5.2.3 durch die Einphotonenresonanz verstärkt wurde, wird hier die gleichzeitige Messung beider Resonanzen gezeigt. Für den Abstand zwischen den Maxima muß wieder

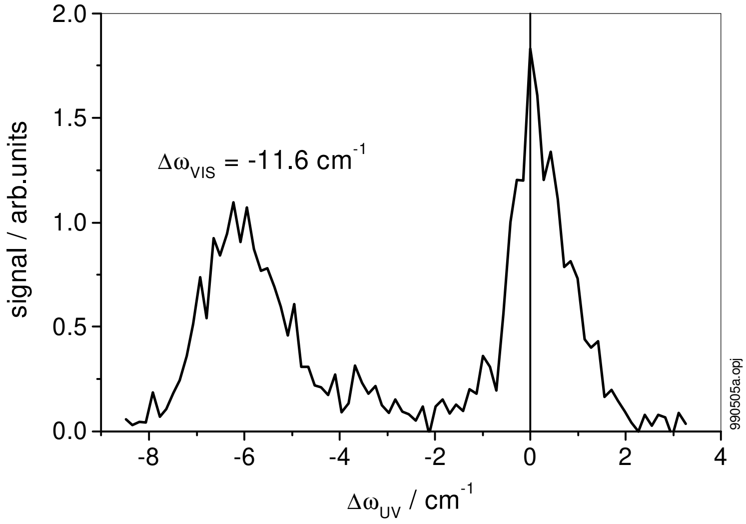

Abbildung 5.15: Abstimmung der UV-Laserstrahlung über die Zwei- und die Einphotonenresonanz für eine feste Verstimmung der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz.

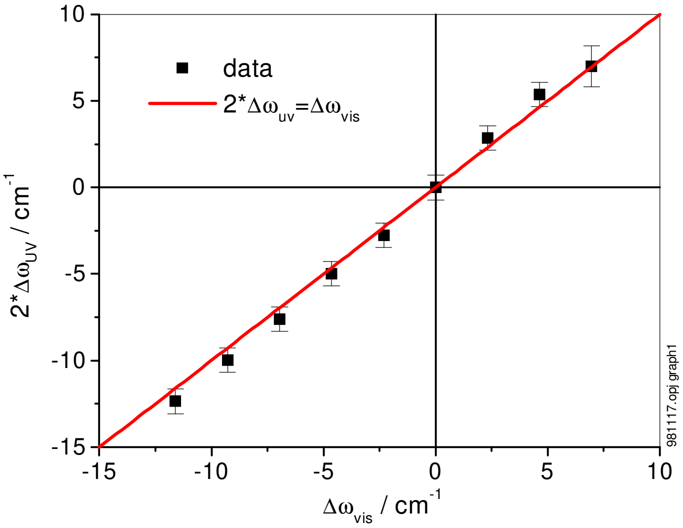

Abbildung 5.16: Verstimmung der UV-Laserstrahlung von der Zweiphotonenresonanz in Abhängigkeit von der Verstimmung der Frequenz des VIS-Lasers von der H_α-Resonanz. Die Gerade entspricht der Energieerhaltung $2\Delta\omega_{\mathrm{UV}} = \Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$.

die Energierhaltung $2\Delta\omega_{\mathrm{UV}} = \Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$ gelten.

Auch diese Messungen wurden an der RF-Entladung bei Dichten um $n_H \approx 10^{13}$ cm^{-3} durchgeführt. Die verwendeten Laserenergien betrugen $\mathrm{E_{UV}} = 1.5$ mJ und $\mathrm{E_{VIS}} = 50$ μJ.

Abb.5.15 zeigt die Aufspaltung in die zwei erwarteten Maxima für den Fall einer rotverstimmten VIS-Laserstrahlung. Trägt man die Verschiebung der Eingegen die Zweiphotonenresonanz auf, so ergibt sich der in Abb.5.16 gezeigte Verlauf, der sich gut an die Gerade $2\Delta\omega_{\mathrm{UV}} = \Delta\omega_{\mathrm{VIS}}$ anpaßt.

Die mögliche Verstimmung der UV-Laserstrahlung ist kleiner als man nach dem vorherigen Abschnitt erwarten würde: Da das Maximum, verursacht durch die Zweiphotonenresonanz, aber in Abhängigkeit von der Verschiebung der VIS-Laserstrahlung in der Intensität nicht so schnell nachläßt, wie das Maximum verursacht, durch die Einphotonenresonanz, verändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Maximas in Abhängigkeit von der Verschiebung. Will man gleichzeitig beide Peaks messen, kann das Experiment nicht für eine Messung der verschobenen Einphotonenresonanz optimiert werden: dies hätte bei der dann eingestellten Spannung am Photomultiplier ein Übersteuern bei der starken, unverschobenen Zweiphotonenresonanz zur Folge. Die maximal möglich Verstimmung ist hier also durch die mögliche Dynamik der Meßwerterfassung begrenzt.

5.2.5 Abhängigkeit von den Laserintensitäten

Die lineare Abhängigkeit des DRFWM-Signals von der VIS-Laserintensität ist durch die nichtlineare Sättigung nicht mehr gegeben. Stattdessen gilt jetzt die komplexe Abhängigkeit nach Gl.(3.17) von einer normierten Intensität, die wiederum von der atomaren Dichte und der Verstimmung von der Resonanz beeinflußt wird. Bei einer entsprechend großen Rabi-Frequenz wird die Abhängigkeit der normierten Intensität noch zusätzlich durch den AC-Stark-Effekt bestimmt.

Abb.5.17 zeigt die experimentelle Abhängigkeit des VUV-Signals von der Energie des VIS-Lasers für eine Verstimmung der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz von 11.6 cm^{-1} und eine atomare Dichte von $5 \cdot 10^{12}$ cm^{-3}. Die Frequenz des UV-Lasers ist dabei fest auf die Zweiphotonenresonanz eingestellt. Interessant für künftige Experimente ist dabei die geringe benötigte Energie der VIS-Laserstrahlung. Man entnimmt der Abbildung, daß das maximale VUV-Signal bereits bei einer Energie von wenigen 100 μJ erreicht wird. Die Konsequenzen sollen im folgenden Abschnitt 6 diskutiert werden.

Eine Anpassung des analytischen Zusammenhanges nach Gl.(3.17), d.h. unter Vernachlässigung von Phasenfehlanpassung und linearer Absorption sowie

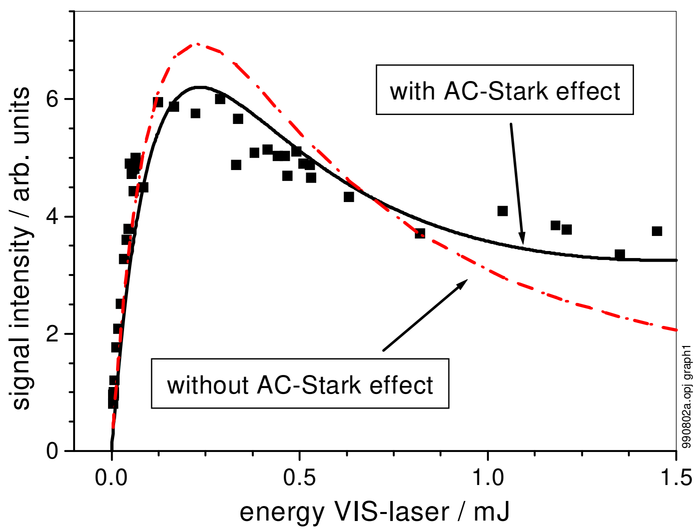

Abbildung 5.17: VUV-Intensität aufgetragen gegen die Energie der VIS-Laserstrahlung. Angepaßt ist die analytische Abhängigkeit nach Gl.(3.17) für den Fall der nichtlinearen Sättigung mit und ohne Beachtung des AC-Stark-Effektes.

ohne Berücksichtigung des AC-Stark-Effektes, liefert für die im Experiment eingestellten Werte die eingezeichnete Kurve. Die dabei eingesetzte Intensität der VIS-Laserstrahlung ist einhalbmal kleiner als die aus den experimentellen Parametern berechnete. Insbesondere zu höheren Energien, oberhalb von 0.5 mJ ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten schlecht. Aber bereits bei einer Energie von 1 mJ ist die Größe der Rabi-Frequenz von derselben Ordnung wie die eingestellte Verstimmung der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz. Der Einfluß des AC-Stark-Effektes auf die Lage der Niveaus und damit auch auf die frequenzabhängige normierte Intensität kann also nicht mehr vernachlässigt werden.

Unter Berücksichtigung einer Niveauverschiebung nach Gl.(3.56) ergibt sich die durchgezogene Kurve, die nun auch für höhere Laserintensitäten eine gute Übereinstimmung zeigt. Einschränkend muß gesagt werden, daß die gerechnete Kurve nur mit einer deutlich kleineren Niveauverschiebung, entsprechend einem fünftel der eigentlichen Verschiebung, eine sinnvolle Anpassung ermöglicht. Dies entspricht ebenfalls dem Faktor, um den die Intensität aus den experimentellen Parametern zu hoch abgeschätzt wird. Allgemein wird also die Abhängigkeit

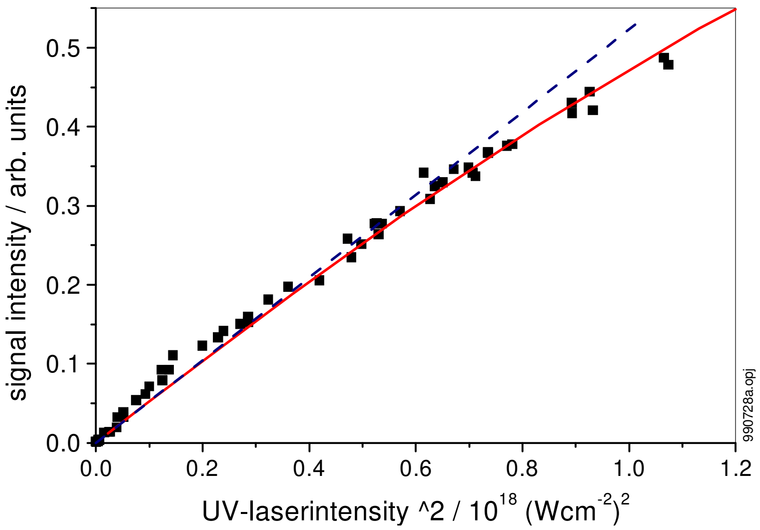

Abbildung 5.18: VUV-Intensität aufgetragen gegen die quadrierte UV-Laserintensität. Angepaßt ist das theoretische Sättigungsverhalten für den Fall der linearen Dichteabhängigkeit. Die gestrichelte Gerade gibt eine quadatische Intensitätsabhängigkeit wieder. Die Intensität wurden wie in Abb.5.7 mit einem Faktor 0.43 korrigiert.

von der VIS-Laserintensität zu hoch eingeschätzt.

Im Rahmen des verwendeten einfachen Modells zur Beschreibung des AC-Stark-Effektes kann die Größe des Korrekturfaktors als befriedigend bezeichnet werden.

Daß die DRFWM ebenso wie die TALIF bei hohen UV-Laserintensitäten einer Sättigung unterliegen kann, wurde in Abschnitt 3.2.7 gezeigt. Als Ursache wurde eine Entleerung des Grundzustandes durch eine resonante 3γ-Photoionisation angenommen, die aber erst bei deutlich höheren Intensitäten eintritt als die bei der TALIF u.a. zur Sättigung führende 2+1 Photoionisation.

Experimentell wurde die Abschwächung der UV-Laserstrahlung wie bei der Bestimmung des Sättigungsverlaufes bei der TALIF durch ein Verringern der Ladespannung des ArF-Excimerverstärkers realisiert. Abb.5.18 zeigt die experimentellen Daten: Entsprechend der Sättigungskurve für die TALIF (Abb.5.7) werden die aus den gemesssenen Laserenergien berechneten Intensitäten mit einem Faktor 0.43 multipliziert. An die Daten ist eine Kurve angepaßt, die die

Intensitätsabhängigkeit der DRFWM im Falle optimaler Signalerzeugung nach Gl.(3.52a), d.h. den Fall einer linearen Dichteabhängigkeit, beschreibt.

Man entnimmt der Abb.5.18, daß die DRFWM über einen großen Bereich einer quadratischen Intensitätsabhängigkeit folgt. Erst bei Intensitäten, die gleichzeitig die maximal mögliche Intensität des UV-Lasersystems darstellen, zeigt sich eine Abweichung, die dem theoretischen Verlauf unter Berücksichtigung der 3γ-Photoionisation folgt. Für den Bereich dieser kleinen Abweichungen von der quadratischen Abhängigkeit, in dem es zu keiner größeren Änderung der Grundzustandsdichte kommt, gibt das Modell also eine gute Beschreibung. Zu noch höheren Intensitäten, die in diesem Experiment aber nicht zu realisieren sind, ist damit zu rechnen, daß die Signalintensität dann aufgrund einer durch die Entleerung des Grundzustandes erfolgenden N^2-Abhängigkeit rascher abfällt und dem Verlauf der Kurve in Abb.5.18 nicht mehr folgt.

5.2.6 Dichteabhängigkeit

In Abschnitt 3.1.5 wurde gezeigt, daß durch die nichtlineare Sättigung die ursprüngliche quadratische Dichteabhängigkeit nach Gl.(3.6a) verloren geht. Im Falle optimaler Signalerzeugung skaliert die DRFWM nach Gl.(3.52a) wie gezeigt linear mit der Dichte, um schließlich bei einer weiteren Erhöhung unabhängig von der Dichte zu werden. Die Dichteabhängigkeit wird dabei durch die Gl.(3.20) und die normierte Intensität n beschrieben, die durch die Definition über den Imaginärteil der nichtlinearen Sättigungsuszeptibilität analog zur normierten Intensität auch durch den AC-Stark-Effekt beeinflußt wird. Eine vollständige Beschreibung der Sättigung muß also auch hier die Stark-Effekt-Verschiebung beinhalten.

In Abb.5.19 sind für zwei verschiedene Verstimmungen der VIS-Laserstrahlung von der H_α-Resonanz Sättigungskurven dargestellt. Die Frequenz des UV-Laser wurde dazu resonant auf den Zweiphotonenübergang eingestellt; um die benötigten hohen Dichten zu ereichen, wurde eine Wasserstoffentladung bei Drücken zwischen 10 und 1000 Pa und mit einer Leistung von 50 Watt betrieben.

Der linke Teil der Abb.5.19 zeigt, daß in dem hier vorliegenden Dichtebereich von ungefähr 10^{14} cm^{-3} bei einer Verstimmung von 23 cm^{-1} eine Sättigung der DRFWM eintritt: Die quadratische Abhängigkeit geht in eine lineare über. Zu höheren Intensitäten wird die weitere Zunahme der Signalintensität immer geringer. Verringert man den Abstand von der Resonanz (Abb.5.19, rechts) so wird der Einfluß der Sättigung immer stärker, und die Signalintensität wird schließlich unabhängig von der Dichte. Die in Abb.5.19 an die ex-

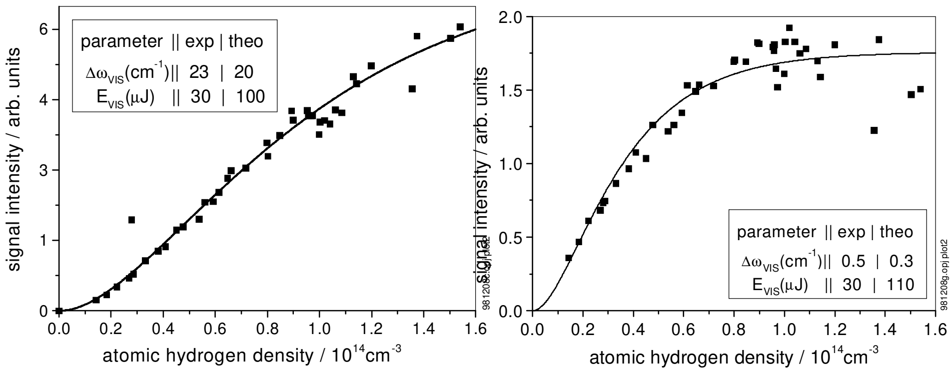

Abbildung 5.19: Erzeugte VUV-Intensität in Abhängigkeit von der atomaren Dichte für zwei unterschiedliche Verstimmungen der VIS-Laserstrahlung von der Einphotonenresonanz. Der qualitative Verlauf der angepaßten Kurven ergibt sich aus Gl.3.20 unter Berücksichtigung der Stark-Verschiebung für die angegebenen Parameter. Im Vergleich dazu die im Experiment eingestellten Werte.

perimentellen Daten angepaßten Kurven entsprechen Gl.(3.20) unter Berücksichtigung der durch den AC-Stark-Effekt verursachten Niveauverschiebung. Als Startparameter für die Anpassung wurden die im Experiment eingestellten Werte benutzt. Es zeigt sich, daß nur kleine Variationen notwendig sind, um zu einer befriedigenden Übereinstimmung zu gelangen. Die Abweichung in der Energie bzw. Intensität des VIS-Lasers um einen Faktor drei liegt dabei innerhalb der Meßtoleranz, die sich auf der Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung der Intensität begründet[7], die Abweichungen für die Verschiebungen sind minimal.

Der Vergleich mit Kurven, die unter Vernachlässigung des AC-Stark-Effektes berechnet werden, zeigt, daß das Verhalten fern der Resonanz bei den hier vorliegenden Dichten allein durch die nichtlineare Sättigung bestimmt wird. Das in der rechten Abbildung gezeigte Verhalten für kleine Verstimmungen von der H_α-Resonanz kann hingegen nur durch eine Einbindung des AC-Stark-Effektes befriedigend erklärt werden.

Um zu kleineren Dichten zu gelangen, wird eine Helium-Entladung mit geringen Teilen Wasserstoff betrieben. Im vorliegenden Fall betrug die eingekoppelte Leistung $P = 50$ W, der Druck $p = 50$ Pa. Ein Nachweis von Was-

[7]siehe dazu die Abschnitte 4.1.1, 4.1.2.

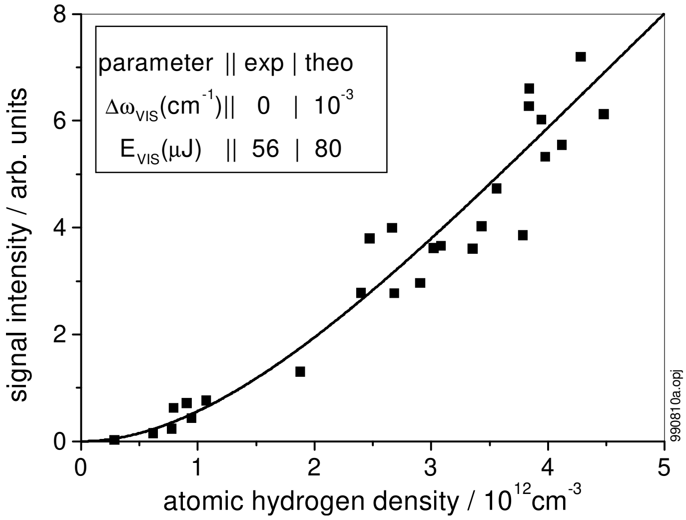

Abbildung 5.20: Sättigungsverlauf an der Detektionsgrenze. Beide Laser strahlen dabei resonant ein. Die RF-Entladung brennt in He mit geringen Zusätzen H_2 bei einer Leistung von 50 Watt und einem Druck von 50 Pa.

serstoff ist bei den erwarteten geringen Dichten nur noch bei resonanter VIS-Laserstrahlung möglich. Wie Abb.5.20 zeigt, ist das Signal in diesem Fall fast von Anfang an gesättigt: eine quadratische Abhängigkeit ist noch in Ansätzen nachweisbar. Die eigentliche Existenz eines Signals ist dabei nur durch den AC-Stark-Effekt erklärbar: da die hier vorliegenden VIS-Laserintensität die Sättigungsintensität im Falle der resonanten Einstrahlung von einigen 10 Wcm^{-2} weit übersteigt, würde entsprechend der Abhängigkeit des VUV-Signals von der normierten Intensität nach GL.(3.17) die DRFWM vollständig gesättigt. Als Folge würde kein Signal mehr erzeugt. Die Übereinstimmung der gerechneten Kurve nach Gl.(3.20) ist sehr gut, und auch der Vergleich der eingesetzten theoretischen Werte mit den am Experiment eingestellten ist zufriedenstellend. Die starke Streuung der Signale ist hier u.a dadurch bedingt, daß auch die TA-LIF, die für die Dichtekalibrierung benutzt wird, sich an ihrem Detektionslimit befindet und dementsprechend starke Signalschwankungen aufweist.

Ausgehend von Abb.5.20 ergibt sich für den Aufbau 2 eine untere, experimentell noch nachweisbare atomare Wasserstoffdichte von einigen 10^{11} cm^{-3}.

5.2.7 Einfluß von Quenchen?

Der Einfluß von quenchenden Stößen auf TALIF-Messungen wurde ausgiebig behandelt. In der Anwendung der TALIF ist diese Einschränkung allerdings oft von nicht so großer Bedeutung wie vielleicht erwartet. Hält man die Dichte des quenchenden Gases konstant und variert nur die atomare Dichte, so erfährt das Fluoreszenzsignal zwar eine Abschwächung, die relativen Abhängigkeiten bleiben aber erhalten. Die Abschwächung des Signals muß dann allerdings bei der Absolutkalibrierung entsprechend beachtet werden. Kritisch ist der Fall, in dem eine Änderung der atomaren Dichte einhergeht mit der Änderung der Dichte des quenchenden Gases, wie es z.B. in dieser Arbeit bei einer reinen Wasserstoffentladung der Fall ist.

Da die DRFWM zu keiner Besetzung des angeregten Niveaus führt, sollten quenchende Stöße keine Auswirkung auf die Signalintensität haben. Um dies zu verifizieren, wurde eine RF-Entladung in Wasserstoff bei Drücken bis zu $p = 1000$ Pa betrieben. Eine weitere Druckerhöhung ist nicht möglich, da die Entladung oberhalb von 1000 Pa zusammenbricht. Die eingekoppelte Lei-

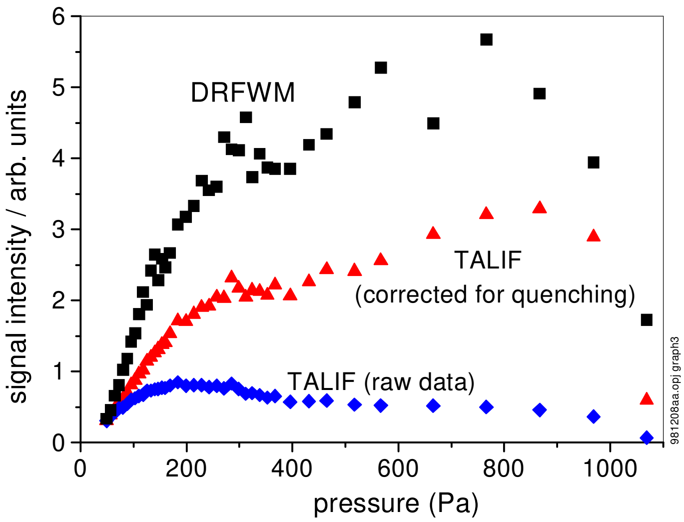

Abbildung 5.21: TALIF-Signal in Abhängigkeit vom Druck in einer Wasserstoffentladung. Die untere Kurve zeigt die gemessenen Rohdaten, die mittlere Kurve die durch die Korrektur mit einem Quenchkoeffizienten gewonnene Abhängigkeit und die obere Kurve die Abhängigkeit der DRFWM.

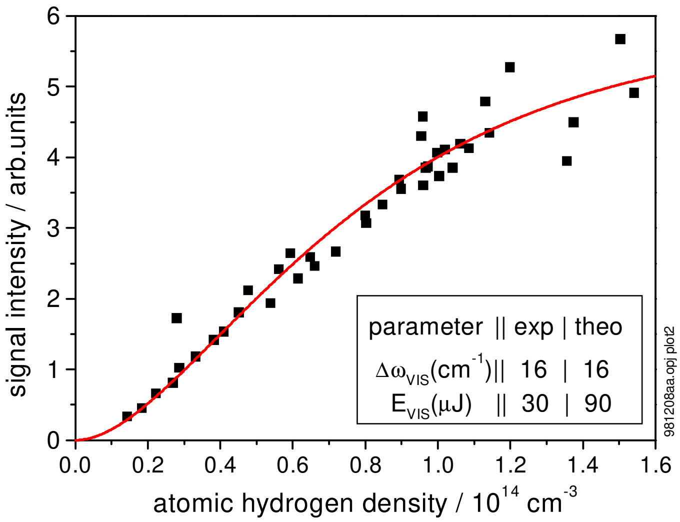

Abbildung 5.22: DRFWM-Signal aus Abb.5.21 aufgetragen gegen die atomare Dichte. Die Parameter der angepaßten Kurve zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell eingestellten Parametern.

stung betrug 50 Watt, die erzeugte Wasserstoffdichte maximal $1.5 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}. Ein endgültiger Beweis für die Quenchfreiheit der DRFWM kann in dieser Arbeit nicht erbracht werden, da eine Vergrößerung der Dichte des quenchenden Gases, hier molekularer Wasserstoff gleichzeitig zu einer Vergrößerung der atomaren Dichte führt. Dies erschwert die Interpretation der Ergebnisses der DRFWM-Messungen, da nur schwer zwischen Sättigungs- und Quencheffekten unterschieden werden kann.

Abb.5.21 zeigt im Vergleich eine TALIF- und eine DRFWM-Messung. Die TALIF-Signale werden durch quenchende Stöße stark abgeschwächt. Schon bei 150 Pa erfolgt keine weitere Intensitätszunahme, obwohl die molekulare und damit auch die atomare Dichte weiter anwächst. Die mit dem in Abschnitt 5.1.2 bestimmten Quenchkoeffizienten korrigierte TALIF-Messung zeigt dagegen noch eine deutliche Dichtezunahme bis 800 Pa. Es ist deutlich erkennbar, daß der Dissoziationsgrad oberhalb von ca. 300 Pa stark abnimmt.

Unter identischen Bedingungen wurden ebenfalls DRFWM-Messungen durchgeführt. Um eine bei diesen Dichten mögliche vollständige Sättigung zu vermeiden, ist die Frequenz des VIS-Lasers um 16 cm^{-1} von der H_α-Resonanz verstimmt, die Energie beträgt ca. 30 μJ. Die Abhängigkeit der DRFWM vom Druck in der Entladung ist sehr ähnlich zu der korrigierten TALIF-Kurve: Der kleine 'Dip' bei 300 Pa findet sich in beiden Messungen, ebenfalls der erneute Anstieg der Signalintensität bei 550 Pa.

Um eine mögliche Abschwächung der VUV-Intensität durch Quenchen von ebenfalls möglichen Sättigungseffekten zu trennen, wird das DRFWM-Signal gegen die atomare Dichte aufgetragen und die theoretische Abhängigkeit nach Gl.(2.48b) unter Einbeziehung des AC-Stark-Effektes, der in dem hier vorliegenden Fall aber nur eine vernachlässigbare Wirkung hat, angepaßt. Da quenchende Stöße kein Bestandteil der Theorie sind und die experimentellen und theoretischen Parameter, wie Abb.5.22 zeigt, innerhalb der Fehlertoleranzen übereinstimmen, kann eine Abschwächung der Signalintensität durch Stöße mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der im Kontext mit Gl.(3.51) diskutierte Einfluß der homogenen Linienbreite auf die VUV-Intensität. Eine Vergrößerung der homogenen Liniebreite durch Stöße sollte nach Gl.(3.52a,3.52c) wegen der Abschwächung der nichtlinearen Absorption sogar zu einer Vergrößerung der Signalintensität führen, die allerdings ebenfalls nicht beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend kann eine Quenchfreiheit der DRFWM nicht bewiesen, aber mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

5.2.8 Vergleich mit simulierten Linienprofilen

Den Abschluß dieses Kapitels bildet der qualitative Vergleich von gerechneten Linienprofilen nach Gl.(3.30) unter Einbeziehung der Laserlinien- und Doppler-Breiten mit gemessenen Linienprofilen. Die theoretischen Profile sind dabei in ihrer Amplitude angepaßt worden, da im Experiment keine Absolutmessung der Signalintensitäten erfolgte.

Gezeigt werden die beiden möglichen spektralen Profile die sich zum einen durch die Verstimmung der VIS-Laserstrahlung, zum anderen durch die Verstimmung der Frequenz des UV-Lasers über die entsprechenden Ein- bzw. Zweiphotonenresonanzen ergeben. Die Gestalt des spektralen Profils des VUV-Signals wird dabei durch drei Faktoren bestimmt: die Erzeugung des VUV-Signals nach Gl.(3.6a) in Abhängigkeit von der frequenzabhängigen Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\mathrm{FWM}}$, die Abschwächung nach Gl.(3.6b), die durch die ebenfalls frequenzabhängige Suszeptibilität $\chi^{(3)}_{\mathrm{TPA}}$ und die Intensität der VIS-Laserstrahlung bestimmt wird, und der von der Frequenz und der Intensität der VIS-Laserstrahlung abhängige AC-Stark-Effekt, der durch die Verschiebung der Niveaus nach

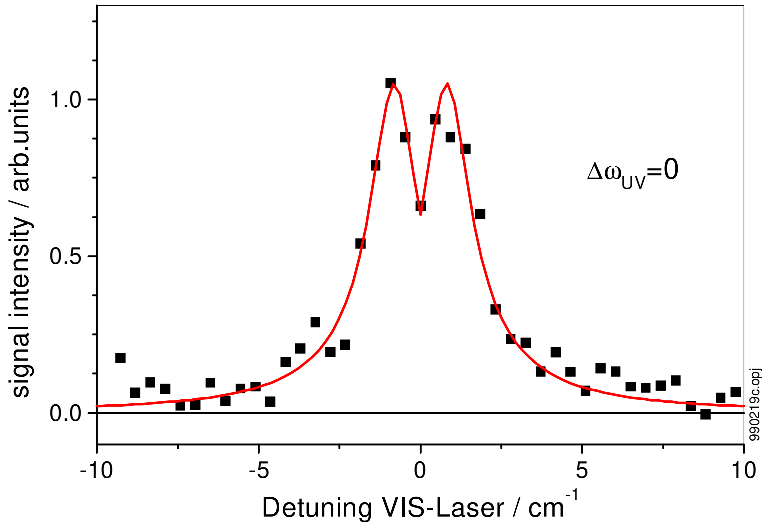

Abbildung 5.23: Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Spektren beim Abstimmen der Frequenz der VIS-Laserstrahlung über die H_α-Resonanz. Parameter der Entladung: $p = 50$ Pa, $P = 50$ W.

Gl.(3.56) die frequenzabhängigen Suszeptibilitäten und damit die Größe der Signalintensität beeinflußt. Wegen der Problematik der exakten Bestimmung der Laserintensitäten werden daher für die Anpassung der simulierten an die gemessenen Spektren die Größe der durch den AC-Stark-Effekt verursachten Verschiebung (Gl.(3.56)) sowie die Amplitude der nichtlinearen Absorption (Gl.(3.12)) als freie Anpassungsparameter verwendet. Eine Abschwächung durch lineare Absorption und Phasenfehlanpassung wird im folgenden vernachlässigt.

Abb.5.23 zeigt den Vergleich zwischen Simulation und gemessenem Spektrum für die Abstimmung der Frequenz des VIS-Lasers über die H_α-Resonanz. Die RF-Entladung wurde dazu in reinem Wasserstoff betrieben; die eingestellten Parameter entsprechen einer atomaren Wasserstoffdichte von $N = 5 \cdot 10^{12}$ cm^{-3}. Die Energie der VIS-Laserstrahlung betrug 20 μJ, die UV-Laserstrahlung wurde resonant zum Zweiphotonenübergang eingestrahlt. Die Doppler-Breite wird aus TALIF-Messungen mit 1.4 cm^{-1} abgeschätzt.

Mit den gewählten freien Anpassungsparametern für die relative Größe der nichtlinearen Sättigung bzw. für die AC-Stark-Effekt-Verschiebung von 0.025

bzw. 0.8 ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen gemesenem und berechneten Profil. Der kleine Vorfaktor von 0.025 für die nichtlineare Absorption zeigt die Überschätzung der Sättigung durch die natürliche Linienbreite γ_{21} : Wie die Diskussion in Abschnitt 3.2.5 zeigt, ist mit den im Experiment eingestellten Werten eine Vergrößerung der homogenen Linienbreite um eine Größenordnung leicht möglich. Die Abschwächung der Auswirkung des AC-Stark-Effektes um einen Fakor 0.8 ist im Rahmen des hier vorliegenden Modells sicherlich vertretbar und läßt sich wiederum auf die Unsicherheit bei der Bestimmung der Laserintensität zurückführen.

Ein Beweis, daß die Anpassungsparameter durchaus einen physikalischen Hintergrund haben, zeigt in Abb.5.24 der Vergleich zwischen simulierter und gemessener Kurve für die Abstimmung der UV-Laserstrahlung über die Zweiphotonenresonanz bei einer fest eingestellten Verstimmung der VIS-Laserstrahlung von $\Delta\omega_{\text{VIS}} = 2.7\ \text{cm}^{-1}$ bzgl. der H_α-Resonanz. Das gezeigt Experimente wurde an einer RF-Entladung in He mit geringen Zuflüssen von Wasserstoff und Deuterium durchgeführt. Simultanen TALIF- Messungen entnimmt man dabei ein Verhältnis der atomaren Dichten von $N_H : N_D \simeq 2 : 1$, bei einer atomaren Wasserstoffdichte von $N_H = 2 \cdot 10^{12}\ \text{cm}^{-3}$.

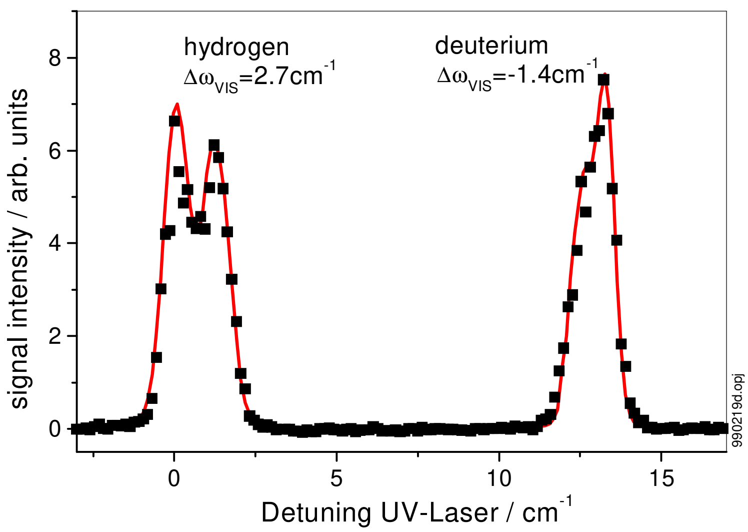

Abbildung 5.24: Vergleich zwischen Simulation und Experiment bei Abstimmung der Frequenz des UV-Lasers über die Zweiphotonenresonanz von Wasserstoff und Deuterium. Parameter der Entladung: $p = 50$ Pa, $P = 50$ W.

Mit den im Experiment eingestellten Werten ergeben sich für die Anpassung am atomaren Wasserstoff die freien Fitparameter zu 0.028 für die nichtlineare Sättigung und 0.6 für die Verschiebung durch den AC-Stark-Effekt. Die Größe der relativen Amplituden ist also nahezu identisch zu der obigen Anpassungen für die Verstimmung der VIS-Laserstrahlung. Diese Übereinstimmung liegt auch bei der simultanen Anpassung an das Linienprofil für Deuterium vor. Mit einem $\Delta\omega_{\text{VIS}} = -1.4$ cm^{-1} ergibt sich das angepaßte Profil: Einziger noch freier Anpassungsparameter ist hier das Dichteverhältnis zwischen Deuterium und Wasserstoff, das zu $N_H : N_D \simeq 2.1 : 1$ bestimmt wird.

Die Übereinstimmung der relativen Amplituden für die beiden deutlich verschiedenen Fälle der beiden möglichen Verstimmungen[8] zeigt die prinzipielle Richtigkeit des benutzten Modells.

Hier wurde außerdem der simultane Nachweis von Deuterium durch die DRFWM gezeigt. Eine spektrale Trennung ist bei dem hier verwendeten Nachweisschema problemlos möglich, während bei fester Frequenz der UV-Laserstrahlung entsprechend der Mitte beider Zweiphotonenresonanzen und Verstimmung der VIS-Laserstrahlung über die H_α- bzw. D_α-Resonanz nicht empfehlenswert ist. Die beiden Resonanzen lassen sich wegen ihrer spektralen Nähe und den sehr breiten Abstimmprofilen (siehe Abb.5.23) nur unzureichend voneinander trennen. Erschwerend wirkt sich außerdem die große spektrale Entfernung der UV-Laserstrahlung von den Zweiphotonenresonanzen aus, die dazu führt, daß ein Signal nur noch bei hohen Dichten nachweisbar ist.

Zusammenfassend zeigt sich, daß auch mit diesem vom Ansatz her relativ einfachen theoretischen Modell gute Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielt werden können. Dies wird ebenfalls deutlich bei den Messungen zur Dichte- und Intensitätsabhängigkeit. Die Vergleiche zeigen auch, daß auf eine Einbindung des AC-Stark-Effektes nicht verzichtet werden kann. Trotz seiner eher phänomenologischen Einbindung in die Theorie ist die Übereinstimmung mit dem Experiment gut. Dabei kann grob zwischen zwei verschiedenen Parameterbereichen unterschieden werden, in denen die Erzeugung der VUV-Intensität entweder durch den AC-Stark-Effekt oder durch die nichtlineare Sättigung bestimmt wird.

Die untere Detektionsschwelle für den Nachweis von atomarem Wasserstoff ist in dieser Arbeit zu einigen 10^{11} cm^{-3} bestimmt worden und ist damit vergleichbar mit der Detektionsgrenze der TALIF.

Basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen der ersten experimentellen

[8] Hauptunterscheidungsmerkmal ist, daß sich im Falle der Verstimmung der Frequenz des VIS-Lasers die Größe der AC-Stark-Effekt-Verschiebung kontinuierlich ändert, während sie im Falle der Verstimmung der UV-Laserstrahlung konstant ist.

Realisierung der DRFWM ergeben sich weitere Überlegungen zur Variation dieses Meßverfahrens, die nun im letzten Abschnitt dieser Arbeit u.a. dargestellt werden.

Kapitel 6

Ausblick und Zusammenfassung

6.1 Mögliche Variationen der DRFWM

Auffälliges experimentelles Unterscheidungsmerkmal der DRFWM gegenüber der TALIF am atomaren Wasserstoff ist neben der Detektion des Signals im VUV die notwendige Existenz eines zweiten Lasersystems für die Erzeugung der Strahlung im sichtbaren Spektralbereich. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, bedarf es wegen der geringen benötigten Leistungen dazu nicht notwendigerweise eines aufwendigen Systems. Ein einstufiger Farbstofflaser, der mit einem Bruchteil der Pumpenergie des UV-Lasersystems betrieben wird, reicht für die zur Erzeugung von DRFWM-Signalen notwendigen wenigen μJ sichtbarer Laserstrahlung aus. Eventuell kann sogar auf ein aufwendiges Oszillatordesign zugunsten eines einfachen Prismas verzichtet werden, da, wie man dem Ausdruck Gl.(3.52c) entnimmt, die VUV-Intensität mit der Bandbreite des VIS-Lasers skaliert. Diese *Breitband*-DRFWM bedarf aber sicherlich einer weiteren experimentellen Erprobung, weswegen ihre Möglichkeit hier nur angedeutet werden soll.

Eine weitere vereinfachende Alternative, die auf die Existenz eines zweiten Lasersystems völlig verzichtet, ergibt sich bei der Benutzung eines kommerziell erhältlichen Lasersystems zur Erzeugung von abstimmbarer UV-Strahlung bei 205 nm. Bei diesen leistungsstarken Systemen wird ein im roten Spektralbereich bei 615 nm arbeitender Farbstofflaser durch einen frequenzverdoppel-

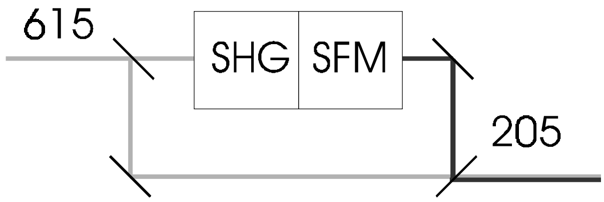

Abbildung 6.1: Prinzipskizze einer vereinfachten DRFWM mit einem einzigen Lasersystem. Die Laserstrahlung bei 615 nm wird verdoppelt (SHG) und anschließend mit der fundamentalen Strahlung gemischt (SFM). Vor der Verdreifachung wird ein Teil der Farbstofflaserstrahlung ausgekoppelt und hinter der Mischereinheit wieder mit der erzeugten UV-Strahlung zur Überlappung gebracht. Die weitere experimentelle Realisierung könnte dann entsprechend dem Aufbau 2 dieser Arbeit erfolgen.

ten Nd:YAG-Laser gepumpt. Die Farbstofflaserstrahlung wird in einem KDP-Kristall verdoppelt und anschließend mit der fundamentalen Farbstofflaserstrahlung in einem BBO-Kristall gemischt. In der Summe der Prozesse handelt es sich also um eine Frequenzverdreifachung. Es können somit Energien bis zu 3 mJ mit einer Bandbreite von 0.14 cm^{-1} im UV erzeugt werden [150].

Wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde, konnte in dieser Arbeit das Signal im VUV über den gesamten Abstimmbereich des VIS-Lasers nachgewiesen werden. Die kürzeste, experimentell zugängliche Wellenlänge beträgt bei dem hier verwendeten Farbstoff 625 nm. Es gibt dabei keinen Grund, warum das Verfahren bei entsprechenden Laserenergien und Wasserstoffdichten nicht auch bei einer Wellenlänge des VIS-Lasers von 615 nm arbeiten sollte. Entsprechend der Prinzipskizze 6.1 würde dann nur noch ein Lasersystem benötigt werden. Dieses Verfahren der *nicht ganz doppeltresonanten Vierwellenmischung* (NT-DRFWM), das im folgenden Vergleich als ein eigenständiges Verfahren behandelt werden soll, ist wegen seiner deutlich verringerten Empfindlichkeit weniger eine Alternative zur DRFWM als vielmehr zur Zweiphotonenresonanten-Entarteten Vierwellenmischung (TP-DFWM), wie es von *Gray und Trebino* [7] für die Detektion von atomarem Wasserstoff vorgeschlagen wurde. Dort wird die Zweiphotonenresonanz aus dem Grundzustand nach $n = 2$ bei 2×243 nm genutzt und atomarer Wasserstoff in einer Flamme zwischen 4000 Pa und Atmosphärendruck nachgewiesen. Ebenfalls denkbar wäre eine TP-DFWM, bei der auch in dieser Arbeit benutzten L_β-Resonanz bei 2×205 nm.

Mit dem in dieser Arbeit benutzten Formalismus lassen sich die vier Verfahren in ihrer Effizienz leicht abschätzen. Ausgehend von einer vereinfachten

Version von Gl.(3.6a) unter Vernachlässigung aller Phänomene wie Phasenfehlanpassung, linearer und nichtlinearer Absorption sowie der Auswirkung des AC-Stark-Effektes und unter der Annahme, daß die erzeugende Laserstrahlung dieselbe Intensität hat, läßt sich die zu erwartende Signalintensität für alle vier Verfahren auf einen Ausdruck reduzieren, der nur noch die Frequenz der erzeugten Strahlung und die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ enthält.

Die Suszeptibilität für die entartete Vierwellenmischung ist identisch mit der für die Absorption von zwei Photonen nach Gl.(2.32). Die Matrixelemente finden sich für beide Übergänge bei *Tung et al.* [102][1]. Für die DRFWM und die NT-DRFWM wird die einfache Form der Suszeptibilität nach Gl.(3.24) ohne Berücksichtigung des Doppler-Effektes benutzt. Vernachlässigt man noch die homogene Linienbreite, so läßt sich das Verhältnis der erzeugten Intensitäten auf ein Verhältnis zwischen Matrixelementen und Frequenzen reduzieren:

$$\begin{aligned} I_{243} &\propto \omega_{243}|M_{12}|^4 && \text{(DFWM)} \qquad (6.1) \\ I_{\mathrm{VUV}} &\propto \omega_{\mathrm{VUV}}|M_{13}|^2\frac{|\mu_{32}|^2|\mu_{21}|^2}{(\hbar\epsilon_0)^2}\frac{1}{\Delta\omega_{\mathrm{VIS}}} && \text{(DRFWM)} \end{aligned}$$

Tab.6.1 zeigt die zu erwartende Photonenanzahl der einzelnen Verfahren im Verhältnis zueinander. Die mit dem L_β-Übergang resonante, entartete Vierwellenmischung läßt die geringste Photonenausbeute erwarten. Die TP-DFWM resonant zum L_α-Übergang ergibt eine um den Faktor drei höhere Ausbeute. Die NT-DRFWM erzeugt, trotz der spektralen Entfernung der sichtbaren Laserstrahlung von fast 1000 cm^{-1} von der H_α-Resonanz, gut drei Größenordnungen mehr Photonen. Zum Vergleich ist der Ertrag für die DRFWM angegeben: hier wurde eine Verstimmung des VIS-Lasers von 10 cm^{-1} angenommen, um einen unsinnig großen Ausdruck zu vermeiden, der sich ergibt, wenn der Abstand zur in diesem vereinfachten Fall ungedämpften Resonanz zu klein gewählt wird.

Als Vergleich zu diesen einfachen Abschätzungen sind in Tab.6.1 auch experimentelle untere Detektionsschwellen angegeben. Der Wert für die NT -DRFWM ist aus den Messungen in dieser Arbeit für eine Einstrahlung bei 625 nm geschätzt worden, der Wert für die DRFWM entspricht der ermittelten unteren Detektionsgrenze in dieser Arbeit. Für die TP-DFWM bei 243 nm ist bei [7] eine untere Grenze angeben, die TP-DFWM bei 205 nm wurde bisher experimentell noch nicht erprobt. Nach der obigen Abschätzung gibt es dafür

[1] siehe die Tabelle im Anhang B.2. Hier ist zu beachten, daß die angegebenen Matrixelemente sich auf die Absorption aus einem Laserstrahl beziehen. Die entartete Vierwellenmischung kann jedoch nur in Form eines Box-Aufbaus bzw. eines dopplerfreien Pump/Probe-Schemas mit gekreuzten Strahlen betrieben werden. Die Matrixelemente sind dann mit einem Faktor vier zu multiplizieren.

	TP-DFWM 205 nm	TP-DFWM 243 nm	NT-DRFWM 615 nm	DRFWM 656 nm
relative Photonenanzahl	1	3	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^7$
N_H [cm^{-3}]	-	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{11}$

Tabelle 6.1: Vergleich der zu erwartenden relativen Photonenausbeute, normiert auf die Anzahl für die TP-DFWM bei 205 nm, sowie der experimentellen unteren Detektionschwelle.

auch kein Argument, da eine um den Faktor drei schlechtere Signalintensität zu erwarten ist und die Erzeugung von Strahlung bei 205 nm ungleich aufwendiger ist als bei 243 nm.

Die Diskrepanz zwischen der hohen Photonenausbeute der NT-DRFWM und der dazu zwei Größenordnungen schlechteren unteren Detektionsgrenze im Verhältnis zur TP-DFWM bei 243 nm läßt sich durch die hohen Verluste bei der spektralen Trennung von VUV-Signal und Laserstrahlen erklären, die bei der TP-DFWM nicht auftreten. Dennoch ist die NT-DRFWM empfindlicher als die TP-DFWM und benötigt wie diese nur ein Lasersystem. Wegen der großen Entfernung zur H_α-Resonanz ist trotz der relativ hohen benötigten Intensitäten der sichtbaren Laserstrahlung bei geringen Dichten der Einfluß des AC-Stark-Effektes zu vernachlässigen: Selbst bei einer Energie von $E_{\mathrm{VIS}} = 10$ mJ ist die Rabi-Frequenz fast zwei Größenordnungen kleiner als die Verstimmung von der Resonanz. Eine denkbare Anwendung in der Plasmaphysik wäre z.B. in Mikrowellenplasmen möglich. Hier werden leicht atomare Wasserstoffdichten oberhalb von 10^{14} cm^{-3} erreicht.

6.2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die experimentelle Realisierung eines neuen Verfahrens zur Detektion von atomarem Wasserstoff mittels DRFWM gezeigt. Dazu wurde eine einfache auf einem störungstheoretischen Ansatz basierende Theorie entwickelt, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt und eine Vorhersage über Parameterabhängigkeiten und die Angabe einer unteren Detektionsgrenze ermöglicht. Unter Berücksichtigung der Laserlinienbreite berechnete Linienprofile zeigen bei Parametern, die sich nur wenig von den im Experiment eingestellten Werten unterscheiden, gute Übereinstimmung mit den gemessenen. Bei fast allen Vergleichen zwischen Theorie und Experiment zeigt sich, daß die experimentell bestimmten Laserintensitäten zu hoch abgeschätzt werden. Dies dürfte insbesondere auf Strahlinhomogenitäten im Querschnitt der Laserfoki und Pulsschwankungen zurückzuführen sein.

Eine Erweiterung der Theorie durch eine rigorose Behandlung des AC-Stark-Effektes unter Berücksichtigung der Feinstrukturaufspaltung wäre für die Zukunft wünschenswert. Auch die Einführung Gauß'scher Strahlen statt des jetzt verwendeten Formalismus der ebenen Wellen läßt eine weiteren Annäherung von Theorie und Experiment erwarten.

Der in Kap.4 vorgestellte Aufbau 2 ermöglicht eine Detektion auch geringer emittierter VUV-Intensitäten, entsprechend einer Wasserstoffdichte von einigen 10^{11} cm^{-3}. Dies entspricht in etwa auch einer theoretischen Abschätzung einer unteren Detektionsschwelle. Eine Verbesserung der Strahlqualität der beteiligten Laser, insbesondere durch ein Ersetzen des momentan genutzten UV-Lasers z.B. durch ein wie in [150] benutztes System, läßt sicherlich eine weitere Verschiebung zu kleineren Dichten zu, da die Detektionschwelle empfindlich von den Parametern der Laserfoki abhängt.

Auf der Detektionsseite wäre eine weitere Unterdrückung des Streulichtes der UV-Laserstrahlung durch Blenden oder einen anderen Photomultiplier möglich. Wäre in diesem Fall sogar ein Verzicht auf das L_α-Filter möglich, könnte eine Größenordnung an Empfindlichkeit gewonnen werden. Ebenso ist mit den jetzt vorhandenen Erfahrungen der Aufbau einer *folded Box*-Geometrie denkbar, der eine effektive Streulichtunterdrückung ermöglicht.

Zusammenfassend kann also unter optimalen Bedingungen eine untere Grenze für eine minimal noch zu detektierende Dichte von einigen 10^{10} cm^{-3} erwartet werden.

Die Auswirkung der starken Schwankungen der Signalintensität lassen sich durch den Einsatz eines hochrepetierenden Lasersystems einschränken; desweiteren besteht die Möglichkeit, statt wie in dieser Arbeit die Laserintensität als Monitorsignal zu beobachten, einen Bruchteil der Laserstrahlung in eine mit einem Edelgas gefüllte Hochdruckzelle zu lenken. Dort wird durch nichtresonante Vierwellenmischung ein Signal erzeugt, daß nicht nur die Intensitätsschwankungen beider Laser, sondern auch räumliche Schwankungen im Überlappungsvolumen der Laserfoki beinhaltet. Sättigungserscheinungen, die auf der Nähe zu einer Resonanz beruhen, können so natürlich nicht korrigiert werden. Dieses Verfahren hat sich bei CARS-Messungen bewährt [63, 64].

Die Kalibrierung der DRFWM via TALIF-Messungen ist in der aktuellen

Form nicht befriedigend. Wünschenswert wäre ein Umgehen der TALIF, um auf diese Weise zusätzliche Fehlerquellen zu vermeiden und die Eigenständigkeit der DRFWM zu demonstrieren. Hier bieten sich alternative Titrationsverfahren an, die auf den Einsatz des absorbierenden NO_2 und seiner Folgeprodukte verzichten. Eine Alternative wäre z.B. die Titration von molekularem Wasserstoff mit atomarem Sauerstoff [156].

Eine Radiofrequenz-Entladung ist sicherlich nicht das künftige Einsatzgebiet der DRFWM. Sie diente in dieser Arbeit als *proof of principle* der Anwendung der DRFWM an einem Plasma. Aufgrund ihrer gerichteten Ausstrahlung ist die DRFWM an stark strahlenden Plasmen bei einem nur wenig geringeren experimentellen Mehraufwand eine interessante Alternative zur TALIF. So ist z.B. der Einsatz an einer stark strahlenden Bucket-Source, wie sie als Quelle von negativen Ionen in der Fusionsforschung eingesetzt wird, denkbar. Auch in einer dielektrisch-behinderten Entladung wäre ein Einsatz möglich, insbesondere da die DRFWM trotz der herrschenden hohen Drücke nicht durch Stoßprozesse abgeschwächt wird. Bei den herrschenden hohen Dichten ist sogar die Variante in Form der oben vorgestellten, einfacheren NT-DRFWM denkbar. Auch im stark strahlenden Divertor-Bereich eines Tokamakplasmas wäre eine Anwendung vorstellbar.

Die doppeltresonante Vierwellenmischung bietet sich also bei allen bzgl. des Plasmahintergrundleuchtens oder der Zugänglichkeit des Entladungsgefäßes kritischen Anwendungen als eine Alternative an. Mit den vorgeschlagenen Erweiterungen des theoretischen Modells sollten bei genauer Kenntnis der übrigen experimentellen Parameter zuverlässige Vorhersagen über die Signalskalierung in Abhängigkeit von der atomaren Dichte möglich sein. Im Rahmen einer Anwendung ist es dann denkbar, durch sorgfältige Wahl von Verstimmung und Intensität der VIS-Laserstrahlung die DRFWM in einem engen Bereich, der in etwa eine Größenordnung in der atomaren Dichte überstreichen kann, linear skalieren zu lassen und somit aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Zusammenfassend zeigen die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit, daß die Methode der doppeltresonanten Vierwellenmischung eine echte Alternative zu bestehenden Nachweismethoden für atomaren Wasserstoff in Plasmaentladungen darstellt.

Anhang A

Die Suszeptibilitäten

A.1 Lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$

Zur exakten Berechnung der linearen Suszeptibilität aus Gl.(2.18) wird zuerst ein Ausdruck für die Zeitentwicklung der einzelen Matrixelemente des Dichteoperators in Abwesenheit von Störungen benötigt [81, 82]:

$$\left(\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t}\right)_{\text{relax}} = -\gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{\text{GW}}). \tag{A.1}$$

γ_{nm} beschreibt dabei die Zerfallsrate, mit der die Besetzungdichte ρ_{nm} auf ihren Wert im thermischen Gleichgewicht ρ_{nm}^{GW} relaxiert.

Mit der Beziehung für den Kommutator des ungestörten Systems:

$$[\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{nm} = \hbar\omega_{nm}\rho_{nm} \tag{A.2}$$

kann die Integration in Gl.(2.18) durchgeführt werden:

$$\rho_{nm}^{(n)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int\limits_{-\infty}^{t} \left[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(n-1)}\right]_{nm} e^{(i\omega_{nm}+\gamma_{nm})(t'-t)}\, dt'. \tag{A.3}$$

Für die Zeitentwicklung des ungestörten Zustandes wird die stationäre Lösung gewählt:

$$\rho_{nm}^{(0)} = \rho_{nm}^{\text{GW}} \tag{A.4a}$$

$$\rho_{mn}^{\text{GW}} = 0 \quad \text{für} \quad n \neq m \tag{A.4b}$$

In der Bedingung $n \neq m$ kommt dabei die Unmöglichkeit der Existenz gemischter, kohärenter Zustände durch thermische Besetzung zum Ausdruck.

Die lineare Suszeptibilität $\boldsymbol{\chi}^{(1)}$ wird durch das erste Entwicklungsglied $\rho_{nm}^{(1)}(t)$ nach Gl.(A.3) berechnet. Das Einsetzen des Hamiltonoperators für die Dipolwechselwirkung Gl.(2.16) und das Zerlegen der Felder in ihre Fourierkomponenten ermöglicht die Lösung des noch verbliebenden Integrals in Gl.(A.3):

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar}(\rho_{nn}^{(0)} - \rho_{mm}^{(0)}) \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu_{nm}} \boldsymbol{\mathcal{E}}_i}{(\omega_{nm} - \omega_i) - i\gamma_{nm}} e^{-i\omega_i t} \tag{A.5}$$

Die Berechnung des Erwartungswertes des Dipoloperators und der Vergleich nach Gl.(2.19) liefert schließlich einen allgemeinen Ausdruck für die lineare Suszeptibilität. Unter der Annahme, daß sich die gesamte Population im Grundzustand $|g\rangle$ befindet, ergibt sich für die Komponenten der linearen Suszeptibilität bei der Frequenz ω_s:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_s) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sum_n \left[\frac{\mu_{gn}^i \mu_{ng}^j}{(\omega_{ng} - \omega_s) - i\gamma_{ng}} + \frac{\mu_{ng}^i \mu_{gn}^j}{(\omega_{ng} + \omega_s) + i\gamma_{ng}} \right]. \tag{A.6}$$

Man entnimmt Gl.(A.6), daß nur der erste Term resonant werden kann: Der zweite Term wird daher häufig auch als antiresonanter Term bezeichnet. In vielen Fällen ist $|\omega_{ng} - \omega_s| << |\omega_{ng} + \omega_s|$, so daß der antiresonante Term gegenüber dem resonanten vernachlässigt werden kann.

Als erste Anwendung kann mit dem Ausdruck Gl.(A.6) der frequenzabhängige Brechnungsindex nach Gl.(2.8a) und die Absorption nach Gl.(2.8b) berechnet werden: Dazu betrachtet man ein isotropes Medium, in dem die lineare Suszeptibilität nur noch ein Skalar ist. In der Nähe einer Resonanz ω_0 können alle Summanden einschließlich der anti-Resonanzterme gegen den Resonanzterm als klein angenommen werden. Das Einsetzen in (2.8a) und (2.8b) liefert dann die folgenden Ausdrücke für den Brechungsindex und den Absorptionsquerschnitt (Abb.A.1):

$$n = 1 + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon_0}{\hbar} |\mu_0|^2 \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \tag{A.7a}$$

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{N\epsilon_0}{\hbar} |\mu_0|^2 \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \tag{A.7b}$$

Diese Ausdrücke sind identisch mit denjenigen, die sich aus dem klassischen Lorentzmodell ergeben, wenn die Matrixelemente durch Oszillatorenstärken ersetzt werden [79].

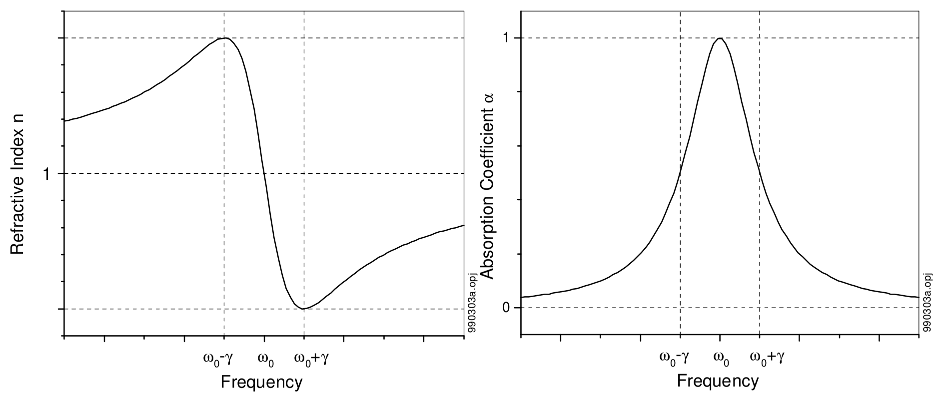

Abbildung A.1: Normierter, frequenzabhängiger Brechungsindex (anomale Dispersion) und Absorption in der Nähe einer Resonanz nach (A.7a) und (A.7b). Die Dämpfungskonstante γ entspricht der halben Halbwertsbreite des Lorentz-förmigen Absorptionsprofils.

A.2 Nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$

Die Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ ist langwierig: Über die rekursive Definition der Entwicklungsglieder der Dichtematrix Gl.(2.18) erfolgt durch Integration zuerst die Bestimmung von $\rho^{(3)}_{nm}$. Analog zur Herleitung der linearen Suszeptibilität erfolgt anschließend die Berechnung des Erwartungswertes des elektrischen Dipoloperators und darüber schlußendlich die Bestimmung der nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$. Für eine detaillierte Darstellung sei daher auf die Literatur verwiesen [81]. Dort wird auch ein Ausdruck für $\chi^{(3)}$ für drei positive, unterschiedliche Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ und $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ angegeben.

Hier allerdings soll $\chi^{(3)}$ für den speziellen Fall der DRFWM bestimmt werden, d.h. $\omega_{\mathrm{VUV}} = \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}} + \omega^{(2)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VIS}}$[1]. Die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ besteht, wie Gl.(A.8a-h) zeigt, aus 8 Termen, die die möglichen unterschiedlichen Anordnungen der Resonanzen und Antiresonanzen untereinander beschreiben. Der Asterix bei der UV-Frequenz beschreibt dabei die Unterscheidbarkeit der

[1] Durch die Indizes soll die Unterscheidbarkeit der Frequenzen der beiden an der Vierwellenmischung beteiligten UV-Photonen zum Ausdruck kommen: Damit bleibt die Allgemeingültigkeit des Ausdruckes z.B auch bei Verwendung von zwei Laserstrahlen erhalten. Die Diskussion wird an anderer Stelle fortgeführt (siehe 2.2).

$$\chi^{(3)}_{kjih}(\omega_{\mathrm{VUV}} = \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}} + \omega^{(2)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VIS}}) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^3} \mathcal{P} \sum_{123}$$

$$\times \quad \left\{ \frac{\mu^k_{g1}\mu^j_{12}\mu^i_{23}\mu^h_{3g}}{[(\omega_{1g} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} + \omega_{\mathrm{VIS}}) - i\gamma_{1g}][(\omega_{2g} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} - i\gamma_{2g}][(\omega_{3g} - \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{3g}]} \right. \tag{A.8a}$$

$$+ \quad \frac{\mu^h_{g1}\mu^k_{12}\mu^j_{23}\mu^i_{3g}}{[(\omega_{21} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} + \omega_{\mathrm{VIS}}) - i\gamma_{21}][(\omega_{31} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} - i\gamma_{31}][(\omega_{1g} + \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) + i\gamma_{1g}]} \tag{A.8b}$$

$$+ \quad \frac{\mu^i_{g1}\mu^k_{12}\mu^j_{23}\mu^h_{3g}}{[(\omega_{21} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} + \omega_{\mathrm{VIS}}) - i\gamma_{12}][(\omega_{13} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}}) + i\gamma_{13}][(\omega_{3g} - \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{3g}]} \tag{A.8c}$$

$$+ \quad \frac{\mu^h_{g1}\mu^i_{12}\mu^k_{23}\mu^j_{3g}}{[(\omega_{32} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} + \omega_{\mathrm{VIS}}) - i\gamma_{32}][(\omega_{2g} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}}) + i\gamma_{2g}][(\omega_{1g} - \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{1g}]} \tag{A.8d}$$

$$+ \quad \frac{\mu^j_{g1}\mu^k_{12}\mu^i_{23}\mu^h_{3g}}{[(\omega_{12} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VIS}}) + i\gamma_{12}][(\omega_{2g} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{2g}][(\omega_{3g} - \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{3g}]} \tag{A.8e}$$

$$+ \quad \frac{\mu^h_{g1}\mu^j_{12}\mu^k_{23}\mu^i_{3g}}{[(\omega_{23} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VIS}}) + i\gamma_{23}][(\omega_{31} - 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{31}][(\omega_{1g} + \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) + i\gamma_{1g}]} \tag{A.8f}$$

$$+ \quad \frac{\mu^i_{g1}\mu^j_{12}\mu^k_{23}\mu^h_{3g}}{[(\omega_{23} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VIS}}) + i\gamma_{23}][(\omega_{13} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}}) + i\gamma_{13}][(\omega_{3g} - \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{3g}]} \tag{A.8g}$$

$$+ \quad \left. \frac{\mu^h_{g1}\mu^i_{12}\mu^j_{23}\mu^k_{3g}}{[(\omega_{3g} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}} - \omega_{\mathrm{VIS}}) + i\gamma_{3g}][(\omega_{2g} + 2\omega^{(*)}_{\mathrm{UV}}) + i\gamma_{2g}][(\omega_{1g} + \omega^{(1)}_{\mathrm{UV}}) - i\gamma_{1g}]} \right\} \tag{A.8h}$$

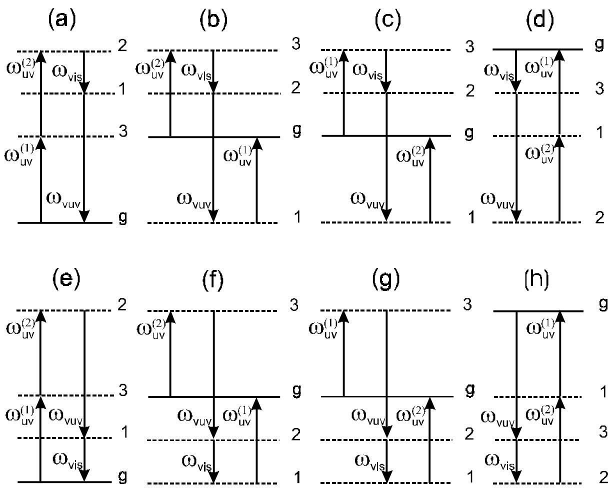

Abbildung A.2: Die möglichen Zweiphotonenresonanzen von $\chi^{(3)}$ einschließlich aller möglichen Antiresonanzterme nach (A.8). Durch die Vertauschbarkeit von ω_{UV} gibt es insgesamt 16 mögliche Zweiphotonenresonanzen. Allerdings sind nur in (a) und (e) keine Antiresonanzterme enthalten und wiederum nur in (a) die für die DRFWM notwendige Einphotonenresonanz.

beiden UV-Wellen und wurde aus Platzgründen gewählt: $\omega_{\mathrm{UV}}^{(1)} + \omega_{\mathrm{UV}}^{(2)} = 2\omega_{\mathrm{UV}}^{(*)}$. Zur Veranschaulichung sind die unterschiedlichen Terme in Form ihrer korrespondierenden Energieniveaudiagramme in Abb.A.2 dargestellt .

Der Index g bezeichnet dabei den Grundzustand, der als einziges Niveau eine Besetzung aufweist, und die Zahlen $1, 2, 3$ kennzeichnen die anderen beteiligten Niveaus, die aber nicht notwendigerweise resonant sein müssen, wie durch die gestrichelten Linien angedeutet!

Der vollständige Ausdruck beinhaltet zusätzlich zu den acht dargestellten Termen noch die möglichen Permutationen der Frequenzen untereinander. Begründen läßt sich die Permutation aus einer Analyse der Fourierdarstellung der Relation Gl.(2.4) zwischen Polarisation und den erzeugenden Feldern: Bei der Aufsummierung der Felder müssen die unterschiedlichen Linearkombinationen der Fourier-Komponenten, die in ihrer Summe der Frequenz der induzierten Polarisation entsprechen, berücksichtigt werden. Diese Summation über die möglichen Linearkombinationen wird durch den Permutationsoperators $\mathcal{P}_I$ symbolisiert: Im Falle von drei unterscheidbaren Frequenzen $\omega_{\mathrm{UV}}^{(1)}, \omega_{\mathrm{UV}}^{(2)}, \omega_{\mathrm{VIS}}$ sind also pro Summant sechs Permutationen möglich, so daß $\chi^{(3)}$ insgesamt aus 48 Termen besteht!

Die hohe Anzahl der Terme ist durch die Form der Herleitung erklärbar: Durch die Möglichkeit, im Rahmen des Dichtematrixformalismus die Suszeptibilität auch auf einer Resonanz berechnen zu können, ergeben sich Terme, die in einem nichtresonanten Bild nicht unterscheidbar wären. Zusätzlich kann im Rahmen der Entwicklung der Dichtematrix die zeitliche Abfolge der elementaren Wechselwirkung zwischen den Feldern und den Atomen unterschieden werden, die zu einer Modifikation der Wellenfunktion führen. Dies wird besonders deutlich im Falle eines Vergleiches der acht Summanden (A.8a-h) mit Hilfe von Feynman-Graphen, die eine Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Systems ermöglichen [81]. Ein Beispiel dafür sind die Paare (b),(c),(e) und (d),(f),(g) in Abb.A.2 . Leitet man $\chi^{(3)}$ über die Schrödinger-Gleichung für ein einzelnes Atom her, wären diese Paare für unterscheidbare positive Frequenzen nicht zu unterscheiden. Bei der DRFWM ist die Situation noch überraschender: Hier existieren die Fälle (b),(c) und (f),(g) nicht.

Als Tensor vierter Stufe hat $\chi^{(3)}$ $3^4 = 81$ Elemente. Diese sind jedoch, in Abhängigkeit der Symmetrien der verwendeten Materialien häufig identisch null. In isotropen Medien existieren insgesamt 21 nichtverschwindende Komponenten, von denen wiederum nur drei physikalisch nicht identisch sind:

$$\begin{array}{lcccccccccc}
yyzz & = & zzyy & = & zzxx & = & xxzz & = & xxyy & = & yyxx \\
yzyz & = & zyzy & = & zxzx & = & xzxz & = & xyxy & = & yxyx \\
yzzy & = & zyyz & = & zxxz & = & xzzx & = & xyyx & = & yxxy \\
\text{sowie} & & & & & & & & & & \\
xxxx & = & yyyy & = & zzzz & = & xxyy & + & xyxy & + & xyyx.
\end{array} \tag{A.9}$$

Da für isotrope Medien $\chi^{(2)}$ aus Symmetriegründen verschwindet, sind die Prozesse dritter Ordnung die niedrigsten von nichtlinearer Ordnung in Gasen überhaupt. Über die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ wird also nicht nur die DRFWM, sondern auch die Zweiphotonenabsorption beschrieben. Sind alle beteiligten Wellen linear und in derselben Ebene polarisiert, so reicht die Angabe einer Komponente von $\chi^{(3)}$; die weitere Rechnung kann dann 1-dimensional erfolgen.

Anhang B

Tabellen

B.1 Brechungsindex der verwendeten Gläser und Kristalle

Die folgende Tabelle enthalten die Brechungsindizes, der in dieser Arbeit verwendeten optischen Materialien. Dies sind zum einen die bis ins tiefe VUV transparenten Kristalle MgF_2 und LiF, sowie das UV transparente Suprasil und schließlich das nur für den sichtbaren Spektralbereich taugliche BK7. Beim Design einer optischen Abbildung ist, insbesondere im UV und VUV, die Kenntnis des Brechungsindex nötig, da hier die Näherung $f = 2r$ für die Berechnung der Brennweite f einer Linse aus ihrem Radius r nur unzureichende Ergebnisse liefert. Man entnimmt der Tabelle, daß für BK7 und Suprasil im sichtbaren Spektralbereich die Näherung nur einen geringfügigen Fehler verursacht. Im tiefen VUV muß aber die Linsenformel $f = 1/(n-1)r$ angewandt werden.

Da in der Literatur keine zusammenhängende Auflistung der wellenlängenabhängigen Brechungsindizes gefunden wurde, erfolgt hier eine komplette Darstellung für den Bereich von 120 nm bis 1 μm[1].

Die Wert sind den folgenden Stellen entnommen worden: MgF_2 und LiF für eine Wellenlänge bis 200 nm nach [148], oberhalb von 200nm nach [157], Suprasil1 nach [142], BK7 nach [158]. Zusätzliche Information über Transmission oder absorbierende Farbzentren entnimmt man [143, 144, 145, 146].

[1] Unter *www.korth.de* finden sich die Transmissionskurven der meisten gebräuchlichen Kristalle sowie Hinweise auf weiterführende Literatur. Desweiteren besteht dort die Möglichkeit für die Berechnung des Brechungsindex für jede gewünschte Wellenlänge!

MgF_2		LiF	
λ[nm]	n-1	λ[nm]	n-1
113.7	0.7805	104.35	1.006
114.55	0.753	104.65	0.984
114.9	0.742	105.25	0.949
115.65	0.7235	106	0.913
116.75	0.7	106.95	0.835
119.8	0.651	108.15	0.833
121.53	0.6275	109.4	0.797
125.1	0.5915	110.25	0.777
127.5	0.573	111.42	0.751
130.15	0.5565	112.65	0.73
135	0.5285	114.55	0.7
140	0.5095	116.25	0.677
145	0.4945	117.85	0.66
150	0.48	119.8	0.641
155	0.4715	121.53	0.624
160	0.461	122.85	0.615
165	0.4535	124.9	0.6
170	0.4475	127.6	0.583
175	0.4435	130.15	0.569
178	0.43975	132.5	0.559
180	0.439	135	0.546
185	0.43424	137.7	0.537
190	0.4305	140	0.528
195	0.426	145	0.514
		150	0.501
		155	0.491
		160	0.482
		170	0.47
		180	0.458
		190	0.449
		193.5	0.445
200	0.422	200	0.442
213.86	0.41566	254	0.41792
296.73	0.39345	486.1	0.3948
508.58	0.37954	500	0.39435
643.85	0.37682	700	0.39023
794.76	0.37512		

Suprasil 1		BK7	
λ[nm]	n-1	λ[nm]	n-1
190	0.56572		
200	0.55051		
210	0.53836		
220	0.52845		
230	0.52024		
240	0.51333		
250	0.50745		
260	0.50239		
270	0.498		
280	0.49416		
290	0.49079		
300	0.48779		
320	0.48274		
340	0.47865		
360	0.47529		
365.48	0.47447		
380	0.47248		
400	0.47012	413	0.5292
404.65	0.46962	442	0.52607
435.83	0.46669	457.9	0.52461
450	0.46557	488	0.52224
486.13	0.46313		
500	0.46233	514.5	0.52046
546.07	0.46008	527	0.51975
550	0.45991	532	0.51947
587.56	0.45846	590	0.5167
600	0.45804	620	0.51554
650	0.45653	632.8	0.51508
656.27	0.45637	647	0.51462
		676.4	0.51373
		694.3	0.51323
700	0.45529	755	0.51173
750	0.45424	780	0.51119
800	0.45332	800	0.51078
850	0.4525	820	0.51039
		850	0.50984
900	0.45175	940	0.50838
		980	0.50779

Tabelle B.1: Brechungsindizes für MgF_2, LiF, Suprasil und BK7 im VIS, UV und VUV-Spektralbereich

B.2 Atomare Kenngrößen

	$1s \rightarrow 2s$	$1s \rightarrow 3s$	$1s \rightarrow 3d$
$\lvert M_{1x}\rvert^2[10^{-46}\mathrm{cm}^6]$	2.139	0.185	1.205

Tabelle B.2: Matrixelemente (Gl.2.32) für die Absorption von zwei Photonen aus einem Laserstrahl nach *Tung et al.* [102] in SI-Einheiten.

	$1s \rightarrow 2p$	$2p \rightarrow 3s$	$2p \rightarrow 3d$
$\lvert\mu_{xy}\rvert^2[10^{-59}\mathrm{C}^2\mathrm{m}^2]$	3.97	0.7	35.9

Tabelle B.3: Dipolmatrixelemente der für diese Arbeit wichtigen Dipolübergange. Berechnet aus den Oszillatorenstärken nach *Wiese et al.* [117].

	$n = 2$	$n = 3$		$n = 1$
$\sigma^{PI}[10^{-19}\mathrm{cm}^2]$	28.1	3.7	$\sigma^{3\gamma PI}[10^{-73}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^2]$	1.79

Tabelle B.4: Photoionisationsquerschnitte für atomaren Wasserstoff nach Gl.(2.47), sowie der Querschnitt für die 3γ-Photoionisations nach Gl.(3.61) für Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 205 nm.

	ω_{32} (H_α)	ω_{21} (L_α)	Ω_{31} (L_β)	$\omega_{2\gamma}$
Wasserstoff [cm^{-1}]	15237	82259	97492	48746
Deuterium [cm^{-1}]	15241	82282	97519	48759

Tabelle B.5: An der DRFWM beteiligten Übergänge in Wellenzahlen nach *Striganow et al.* [159].

B.3 Verwendete Symbole

Tabelle der in dieser Arbeit verwendeten Symbole, sowie ihre Bedeutung. Soweit es sich um physikalische Grösen handelt, ist die jeweilige Einheit und im Falle physikalischer Konstanten auch ihre Größe angegeben.

Variable	Bedeutung	Einheit
α	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
A	Querschnittsfläche des Fokus	m^2
A_{ik}	Übergangswahrscheinlichkeit $i \to k$	s^{-1}
c	Lichtgeschwindigkeit	$2.9979 \cdot 10^8\ \mathrm{ms}^{-1}$
$\chi^{(1)}$	lineare Suszeptibilität	-
$\chi^{(n)}$	nichtlineare Suszeptibilität n'ter Ord.	$\mathrm{C}^{n-1}\mathrm{m}^{n-1}\mathrm{J}^{1-n}$
Δk	Phasen(fehl)anpassung	m^{-1}
$\Delta\tau$	Länge Laserpuls	s
$\Delta\omega_{\mathrm{D}}$	Dopplerbreite	s^{-1}
$\Delta\omega_{\mathrm{xxx}}$	Verstimmung xxx-Laser von Resonanz	s^{-1}
Δ_{VIS}	Bandbreite VIS-Laser	s^{-1}
ΔV	Fokusvolumen	m^{-3}
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	$8.85 \cdot 10^{-12}\mathrm{C}^2\mathrm{J}^{-1}\mathrm{m}^{-1}$
$\mathcal{E}$	Feldstärke	$\mathrm{JC}^{-1}\mathrm{m}^{-1}$
E_{xxx}	Energie xxx-Laser	J
f	Brennweite	m
γ_{ik}	homogene Linienbreite eines dipolerlaubten Überganges	s^{-1}
Γ_{ik}	homogene Linienbreite eines dipolverbotenen Überganges	s^{-1}
$\mathcal{G}(x,\gamma)$	normiertes Gauss-Profil bei x mit FWHM γ	$[\gamma^{-1}]$
$G^{(2)}$	Photonenstatistischer Faktor	-
$\hbar$	Plank'sches Wirkungsquantum	$1.05 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{Js}^{-1}$
I_{xxx}	Intensität des xxx-Lasers	$\mathrm{Js}^{-1}\mathrm{m}^{-2}$
$\hat{H}$	Hamiltonoperator	J
k	Wellenvektor	m^{-1}
k_B	Boltzmann Konstante	$1.38 \cdot 10^{-23}\mathrm{JK}^{-1}$
k_q	Quench-Koeffizient	$\mathrm{m}^3\mathrm{s}^{-1}$

Variable	Bedeutung	Einheit
$\mathcal{L}(x,\gamma)$	normiertes Lorentz-Profil bei x mit FWHM γ	$[\gamma^{-1}]$
L	Länge des Wechselwirkungsbereiches	m
μ_{ik}	Dipolmatrixelement	Cm
m_H	Masse Wasserstoffatom	$1.673 \cdot 10^{-27}$kg
M_{ik}	Zweiphotonenmatrixelement	m^6
n	Brechungsindex	-
N	(atomare) Dichte	m^{-3}
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}
ω_{xxx}	Kreisfrequenz des xxx-Lasers	s^{-1}
ω_{ik}	Dipol erlaubter Übergang $i \to k$	s^{-1}
Ω_{ik}	Dipol verbotener Übergang $i \to k$	s^{-1}
Ω_R	Rabi-Frequenz	s^{-1}
Ω'	verallgemeinerte Rabi-Frequenz	s^{-1}
$P^{(n)}$	Polarisierbarkeit n'ter Ordnung	Cm^{-2}
ψ	Wellenfunktion des Elektrons	$\mathrm{m}^{-3/2}$
$\hat{\rho}$	Dichtematrix	-
r_0	Radius Laserstrahl	m
$\sigma^{(n)}$	n-Photonen Absorptionsquerschnitt	$\mathrm{m}^{2n}\mathrm{s}^{n-1}$
Θ	Divergenz	rad
T	Temperatur	°K
w	Radius Gauss'scher Strahl	m
W	Rate	s^{-1}

Tabelle B.6: Verwendete Symbole. Alle Maße in SI- oder daraus abgeleiteten Einheiten.

B.4 Verwendete Abkürzungen

Tabelle der in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen. Bis auf wenige Ausnahmen handelt es sich hier um aus der Literatur übernommene Abkürzungen, die im entsprechenden Kontext als bekannt angenommen werden können.

Abkürzung	Bedeutung
ASE	amplified spontaneous emission
CARS	coherent anti-Stokes Raman scattering
CRS	cavity ringdown spectroscopy
DFWM	degenerated four-wave mixing
DRFWM	double-resonant four-wave mixing
FTIR	Fouriertransform infrared spectrometer
FWHM	full width at half maximum
FWM	four-wave mixing
GEC	gaseous electronics conference
H_x	Spektrallinie der Balmer-Serie
ICLAS	intracavity laser spectroscopy
L_x	Spektralinie der Lyman-Serie
LIF	laser induced fluorescence
MW	microwave
OES	optical emission spectroscopy
NT-DRFWM	not total double-resonant four-wave mixing
RECARS	resonance enhanced CARS
RF	radio frequency
PMT	photo-multiplier tube
SFM	sum frequency mixing
SHG	second harmonic generation
TALIF	two-photon absorption laser induced fluorescence
THG	third harmonic generation
TPA	two-photon absorption
UV	ultraviolet
VIS	visible
VUV	vacuum ultraviolet

Tabelle B.7: Verwendete Abkürzungen

Literaturverzeichnis

[1] A. Unsöld. *Physik der Sternatmosphäre.* Springer-Verlag, Berlin, 2 edition, 1968.

[2] K. Muraoka, K. Miyazaki, U.Czarnetzki, T. Kajiwara, K. Uchino, H. Takenaga, T. Okada, M. Maeda, T. Yamauchi, and T. Shoji. Diagnostics for the spatial distribution of hydrogen atoms around the divertor region. *J. Nucl. Mat.*, **220**:563, (1995).

[3] D. Voslamber and W. Mandl. Determination of the D/T fuel mixture using two-photon laser induced fluorescence in combination with neutral beam injection. *Rev. Sci. Instrum.*, **69**:1702, (1998).

[4] K. Grützmacher, A. Steiger, C. Seiser, M. de la Rosa, and U. Johannsen. Quantitative measurements of hydrogen isotope densities by 2γ-L-alpha at PSI-1 as a proof for tokamak diagnostics. In *Proc. of the 8th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, LAPD 8*, Doorwerth, Niederlande, 1997.

[5] U. Czarnetzki, D. Luggenhölscher, and H. F. Döbele. Sensitive electric field measurement by fluorescence-dip spectroscopy of Rydberg states of atomic hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:4592, (1998).

[6] U. Czarnetzki, D. Luggenhölscher, and H. F. Döbele. Space and time resolved electric field measurements in helium and hydrogen RF-discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**:230, (1999).

[7] J. Gay and R. Trebino. Two-photon-resonant four-wave-mixing spectroscopy of atomic hydrogen in flames. *Chem. Phys. Lett.*, **216**:519, (1993).

[8] R. Dux, K. Grützmacher, M. I. de la Rosa, and B. Wende. Absolute determination of local ground-state densities of atomic-hydrogen in

nonlocal-thermodynamic-equilibrium environments by 2-photon polarization spectroscopy. *Phys. Rev. E*, **51**:1416, (1995).

[9] U. Czarnetzki and H. F. Döbele. Novel scheme for atomic hydrogen detection by double-resonant four-wave mixing. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**:588, (1995).

[10] U. Czarnetzki and H. F. Döbele. Generation of vacuum-ultraviolett radiation in H_2 by nonlinear optical processes near the EF- and B-state resonances. *Phys. Rev. A*, **44**:7530, (1991).

[11] V. Helbig. Starkeffekt-Verbreiterung von Balmerlinien bei mittleren Elektronendichten. *Contr. Plasma Phys.*, **31**:183, (1991).

[12] W. Neumannn. *Ergebnisse der Plasmaphysik und Gaselektronik*, volume 1, chapter Spektroskopische Methoden der Plasmadiagnostik. Akademie-Verlag, Berlin, 1967.

[13] K. Behringer and U. Fantz. Spectroscopic diagnostics of glow discharge plasmas with non-maxwellian electron energy distributions. *J. Phys. D*, **27**:2128, (1994).

[14] K. Behringer. Diagnostics and modelling of ECRH microwave discharges. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **33**:997, (1991).

[15] S. A. Astashkevich, M. Käning, E. Käning, N. V. Kokina, B. P. Lavrov, A. Ohl, and J. Röpcke. Radiative charakteristics of $3p\ \Sigma, \Pi$; $3d\ \Pi^-, \Delta^-$ states of H_2 and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **56**:725, (1996).

[16] J. W. Coburn and M. Chen. Optical emission spectroscopy of reactive plasma: A method for correlating emission intensities to reactive particle intensities. *J. Appl. Phys.*, **51**:3134, (1980).

[17] A. Francis. *Bestimmung von Stoßabregungskoeffizienten an Argon mittels zweiphotonenangeregter Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie*. Diplomarbeit, Universität GH Essen, 1997.

[18] B. L. Preppernau, K. Pearce, A. Tserepi, E. Wurzberg, and T. A. Miller. Angular momentum stat mixing and quenching of n=3 atomic hydrogen fluorescence. *Chem. Phys.*, **196**:371, (1995).

[19] V. Schulz von der Gathen and H. F. Döbele. Critical comparison of emission spectroscopic determination of dissociation in hydrogen RF discharges. *Plasma Chem. Plasma Process*, **16**:461, (1996).

[20] L. St.-Onge and M. Moisan. Hydrogen atom yield in RF and microwave hydrogen discharges. *Plasma Chem. Plasma Process*, **14**:87, (1994).

[21] V. N. Ochkin, S. Y. Savinov, S. N. Tskhai, U. Czarnetzki, V. Schulz von der Gathen, and H.F. Döbele. Nonlinear optics for plasma diagnostics. *IEEE Transaction on plasma science*, **26**:1502, (1998).

[22] D. Pagnon, J. Amorin, J. Nahorny, M. Touzeau, and M.Vialle. On the use of actinometry to measure the dissociation on O_2 DC glow discharges: determination of the wall recombination probability. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**:1856, (1995).

[23] J.-P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly, and N. Sadeghi. Absolute radical densities in etching plasmas determination by broadband UV-absorption spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **7**:423, (1998).

[24] W. Y. Fan, P. B. Davies, J. Röpcke, and M. Käning. IR laser diagnostics of $CH_4/H_2/O_2$ plasmas. In *Proc. Frontiers in low temperature plasma physics II*, Bad Honnef, Germany, 1997.

[25] M. W. Hemerik, G. M. W. Kroesen, and F.J. de Hoog. IRLAS measurements on a silane plasma. In *Proc. Frontiers in low temperature plasma physics II*, Bad Honnef, Germany, 1997.

[26] J. Röpcke, M. Känning, J. Anders, F. G. Wienhold, D. Nelson, and M. Zahniser. 'IRMA' a tunable infrared multi-component acquisition system for plasma diagnostik. In *Proc. Frontiers in low temperature plasma physics III*, Saillon, Schweiz, 1999.

[27] G. C. Stutzin, A. T. Young, A. S. Schlachter, J. W. Stearns, K. N. Leung, W. B. Kunkel, G. T. Worth, and R. R. Stevens. Atomic hydrogen density measurements in an ion source plasma using VUV absorption spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, **59**:1479, (1988).

[28] D. Wagner, B. Dikmen, and H. F. Döbele. Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy in the spectral interval of Lyman-alpha of atomic hydrogen and deuterium in an ion source plasma. *Rev. Sci. Instr.*, **67**:1800, (1996).

[29] D. Wagner, B. Dikmen, and H. F. Döbele. Comparison of atomic and molecular densities and temperatures of deuterium and hydrogen plasmas in a magnetic multipole source. *Plasma Source Sci.Tech.*, **7**:462, (1998).

[30] J. U. White. *J. Opt. Soc. Am*, **32**:285, (1942).

[31] D. R. Harriot and H. J. Schulte. *Appl. Optics*, **4**:883, (1965).

[32] K. Niemi. *Laserdiodenabsorptionsspektroskopie am Wasserstoff in einer magnetischen Multipol-Plasmaquelle.* Diplomarbeit, Universität GH Essen, 1997.

[33] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon. Cavity ring down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, **59**:2544, (1988).

[34] E. Quandt, I. Krämer, and H. F. Döbele. Measurements of negative ion densities by cavity-ringdown spectroscopy. *Europhys. Lett.*, **45**:2394, (1998).

[35] M. G. H. Boogarts, A. H. M. Snets, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Schram. Cavity ring down spectroscopy of neutral hydrogen atoms and negative ions in plasmas. In *Proc. Frontiers in low temperature plasma physics III*, Saillon, Schweiz, 1999.

[36] M. J. Lipp and James J.O'Brien. H_α (Balmer) spectral profiles obtained from H_2 RF plasma discharges studied by intracavity laser spectroscopy. *Chem. Phys.Lett*, **227**:1, (1994).

[37] M. J. Lipp and James J. O'Brien. Temperature and population measurements of n=2 hydrogen atoms in H_2 RF discharges from H_α (Balmer) spectral profiles obtained by intracavity laser spectroscopy. *Chem. Phys.*, **192**:355, (1995).

[38] P. Mertens. *Nachweis von atomarem Wasserstoff und Kohlenstoff im vakuum-ultravioletten Spektralbereich mit einem frequenzverdreifachten Laser.* Dissertation, Kernforschungsanlage Jülich Nr.2154, (1987).

[39] Ph. Mertens and M. Silz. Radial profiles of atomic deuterium measured in the boundary of TEXTOR 94 with laser-induced fluorescence. *J. Nuc. Mat.*, **241**:842, (1997).

[40] U. Czarnetzki. Application of non-linear optical methods to plasma diagnostics. *J. Phys. IV france*, **7**:C4–175, (1997).

[41] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, **7**:118, (1961).

[42] P. Lokai, B. Burghardt, D. Basting, and W. Mückenheim. Typ-I-Frequenzverdopplung und Frequenzmischung in β-BaB_2O_2. *Laser und Optoelektronik*, **3**:296, (1987).

[43] A.Borsutzky, R. Brünger, C. Huang, and R. Wallenstein. Harmonic and sum-frequency generation of pulsed laser radiation in BBO, LBO and KDP. *Appl. Phys. B*, **52**:55, (1991).

[44] C. R. Vidal. *Tunable Lasers*, volume 59 of *Topics in Applied Physics*, chapter Four-Wave Frequency Mixing in Gases. Springer-Verlag, Berlin, 1987.

[45] V. I. Glaushchak, S. A. Moshkalev, G. T. Razdobarin, and E. Y. Shreider. Coherent sources of vacuum ultraviolett radiation. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **31**:855, (1986).

[46] R. Hilbig, G. Hilber, A. Timmermann, and R. Wallenstein. *Laser techniques in the extreme UV*, chapter Broadly tunable VUV radiation generated by frequency mixing in gases.

[47] V. Schulz von der Gathen, T. Bornemann, V. Kornas, and H. F. Döbele. VUV-generation by high-order CARS. *IEEE Jour. Quantum Electron.*, **26**:739, (1990).

[48] A. Z. Grasyuk, L. L. Losev, A. P. Lutsenko, and S. N. Sazonov. Raman parametric generation of anti-stokes radiation under conditions of amplification of an external stokes signal. *Sov. J. Quantum Electron*, **20**:529, (1990).

[49] M. Spaan, A. Goehlich, V. Schulz von der Gathen, and H. F. Döbele. Experimental test of a novel Raman cell for vacuum ultraviolett generation to below Lyman-α. *Appl. Optics*, **33**:3865, (1994).

[50] A. Goehlich, U. Czarnetzki, and H. F. Döbele. Increased efficiency of vacuum ultraviolet generation by stimulated anti-Stokes Raman scattering with Stokes seeding. *Appl. Optics*, **37**:8453, (1998).

[51] H. F. Döbele, M. Hörl, and M. Röwekamp. Detection of atomic oxygen by laser-induced fluorescence spectroscopy at 130 nm. *Appl. Phys. B*, **39**:91, (1986).

[52] M. Röwekamp, A. Goehlich, and H. F. Döbele. Diagnostics of sputtering process of carbon and carbides by laser-induced fluorescence spectroscopy in the VUV at 166nm. *Appl. Phys. A*, **54**:61, (1992).

[53] A. Francis, U. Czarnetzki, H. F. Döbele, and N. Sadeghi. Quenching of the 750.4 nm argon actinometry line by H_2 and several hydrocarbo molecules. *Appl.Phys.Lett.*, **71**:3796, (1997).

[54] J. D. Buck, D. C. Daniel, A. P. Hickman, D. J. Bamford, and W. K. Bischel. Two-photon excitation and excited-state absorption cross sections for H_2 $E, F,{}^1\Sigma_g(\nu = 6)$: Measurement and calculations. *Phys. Rev. A*, **39**:3932, (1989).

[55] M. Göppert-Meyer. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Ann. d. Phys.*, **9**:273, (1931).

[56] W. Kaiser and C. G. B. Garret. Two-photon excitation in CaF_2:Eu^{2+}. *Phys. Rev. Lett.*, **7**:229, (1961).

[57] J. E. M. Goldsmith. Resonant multiphoton optogalvanic detection of atomic hydrogen in flames. *Optics Letters*, **7**:437, (1982).

[58] M. Aldén, A. L. Schawlow, S. Svanberg, W. Wendt, and P.-L. Zhang. Three-photon-excited fluorescence detection of atomic hydrogen in an atmospheric-pressure flame. *Optics Letters*, **9**:211, (1984).

[59] J. Bokor, R. R. Freeman, J. C. White, and R. H. Storz. Two-photon excitation of the n = 3 level in H and D atoms. *Phys. Rev. A*, **24**:612, (1981).

[60] K. Miyazaki, T. Kajiwara, K. Uchino, K. Muraoka, T. Okada, and M. Maeda. Detection of hydrogen atoms in silane plasmas using laser-induced fluorescence by Lyman-alpha two-photon and simultaneous Balmer-alpha excitations. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**:149, (1997).

[61] K. E. Bertagnolli and R. P. Lucht. Atomic hydrogen concentration profile measurements in stagnation.flow diamond-forming flames using three-photon exctation laser-induced fluorescence. *J. Appl. Phys.*, **83**, (1998).

[62] U. Czarnetzki, K. Miyazaki, T. Kajiwara, K. Muraoka, M. Maeda, and H. F. Döbele. Comparison of various two-photon excitation schemes for laser-induced fluorescence spectroscopy in atomic hydrogen. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**:2155, (1994).

[63] S. Hädrich, B. Pfelzer, T. Doerk, P. Jauernik, and J. Uhlenbusch. Temperature and concentration profiles in a low pressure methane process plasma. *J. Phys. D*, **78**:1297, (1995).

[64] T. Doerk, J. Ehlbeck, P. Jauernik, J. Stanco, J. Uhlenbusch, and T. Wottka. Diagnostics of microwave CO_2 laser discharge by means of narrowband BOXCARS. *J. Phys. D*, **26**:1015, (1993).

[65] W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald, and A. B. Harvey. A review of the theory and application of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS). *Appl. Spectrosc.*, **31**:253, (1977).

[66] T. Bornemann, V. Kornas, V. Schulz von der Gathen, and H. F. Döbele. Temperature and concentration measurements of molecular hydrogen in a filament discharge by coherent anti-stokes raman spectroscopy (CARS). *Appl. Phys. B*, **B51**:307, (1990).

[67] T. Doerk. *Untersuchungen am CH-Radikal in mikrowellenangeregten Prozeßplasmen mittels resonanzverstärkter kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung.* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Verlag Dr. Köster, Berlin, 1996.

[68] J. Voigt. *Experimentelle und theoretische Behandlung von CARS- und RECARS-Messungen am Indiumjodid* . Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998.

[69] E. Konz, V. Fabelinsky, G. Marowsky, and H. G. Rubahn. DFWM spectroscopy as a tool to detect products from low-density discharges and nozzle expansion. *Chem. Phys. Lett*, **247**:522, (1995).

[70] D. J. Rakestraw, R. L. Farrow, and T. Dreier. Two-dimensionale imaging of OH in a flames by using degenerate four-wave mixing. *Optics Lett.*, **15**:709, (1990).

[71] K. Nyholm. Two-dimensionale imaging of OH in a flame by using degenerate four-wave mixing in a forward geometry. *Appl. Phys. B*, **64**:707, (1997).

[72] D. Voelkel, Y. L. Chuzakov, J. Marquez, S. N. Orlow, Y. N. Polivanov, V. V. Smirnov, and F. Huisken. Infrared degenerate four-wave mixing and resonance-enhanced stimulated raman scattering in molecular gases and free jets. *Appl. Phys. B*, **65**:93, (1997).

[73] P. Ewart, P. Snowdon, and I. Magnusson. Two-dimensional phase-conjugate imaging of atomic distributions in flames by degenerate four-wave mixing. *Optics Lett.*, **14**:563, (1989).

[74] Y. J. Picard, F. Grisch, B. Attal-Tretout, and S. Le Boiteux. Atomic oxygen detection using two-photon degenerate four-wave mixing. *Z. Phys. D*, **39**:49, (1997).

[75] E. Konz, G. Marowsky, and H.-G. Rubhahn. Two-photon four-wave mixing as a new probe for oxygen atoms. *Optics Communication*, **134**:75, (1997).

[76] R. Konz, R. Grzeszik, G. Marowsky, V. Akimov, L. Rusin, and H. G. Rubahn. Detection of oxygen atoms in a high pressure surfatron microwave discharge via two-photon four-wave mixing. *Appl. Phys. B*, **64**:613, (1997).

[77] P. Gassner, K. Iskra, J. Fliesser, A. Morozov, P. Vorotnev, and T. Neger. Plasmadiagnostik am wandstabilisierten Lichtbogen mittels entarteter Vierwellenmischung. In *Verhandlungen DPG 99*, Frühjahrstagung der Deutsche Physikalische Gesellschaft, Heidelberg, 1999.

[78] K. Nyholm, R. Fritzon, and M. Alden. Single-pulse two-dimensionale temperature imaging in flames by dgenerate four-wave mixing and polarization spectroscopy. *Appl. Phys. B*, **59**:37, (1994).

[79] W. Demtröder. *Laserspektroskopie.* Springer-Verlag, Berlin, 2 edition, 1991.

[80] L. L. Connell, J. W. Flemming, H. N. Chu, D. J. Vestyck, E. Jensen, and J. E. Butler. Spatially resolved atomic hydrogen concentrations and molecular hydrogen temperature profile in the chemical-vapour deposition of diamond. *J. Appl. Phys.*, **78**:3622, (1995).

[81] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics.* Academic Press, San Diego, 1992.

[82] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics.* John Wiley & Sons, New York, 1984.

[83] P. Meystre and M. Sargent III. *Elements of Quantum Optics.* Springer-Verlag, 2 edition, 1991.

[84] D. L. Mills. *Nonlinear Optics.* Springer-Verlag, Berlin, 2 edition, 1998.

[85] D. C. Hanna, M. A. Yuratich, and D. Cotter. *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules.* Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1979.

[86] J. F. Ward and G. H. C. New. Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam. *Phys. Rev*, **185**:57, (1969).

[87] G. C. Bjorklund. Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media. *IEEE J. Quantum. Electron*, **QE-11**:287, (1975).

[88] H. Moosmüller, S. B. Anderson, and C. Y. She. Generation of four-wave mixing and stimulated Raman signals in focused gaussian beams. *Phys. Rev. A*, **40**:6977, 1979.

[89] C. V. Raman. *Indian J. Phys.*, **2**:1, (1929).

[90] S. Agrup, F. Ossler, and M. Aldén. Measurements of collisional quenching of hydrogen in an atmospheric-pressure hydrogen oxygen flame by picosecond laser-induced fluorescence. *App. Phys. B.*, **61**:479, (1995).

[91] U. Czarnetzki, K. Miyazaki, T. Kajiwara, K. Muraoka, T. Okada, M. Maeda, A. Suzuki, , and A. Matsuda. Two-photon laser-induced fluorescence measurements of absolute atomic hydrogen densities and powder formation in a silane discharge. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**:831, (1994).

[92] I. J. Wysong and J. A. Pobst. Quantitative two-photon laser-induced fluorescence of hydrogen atoms in a 1kW arcjet thruster. *Appl. Phys. B*, **67**:193, (1998).

[93] D. P. Dowling, T. P. O'Brien, E. M. Davitt, K. Donnely, T. C. Kelly, H. F. Döbele, V. Kornas, W. G. Graham, R. Cheshire, M. Higgins, and T. Morrow. The effect of atomic hydrogen on diamond-like carbon film production. *Diamond and Related Materials*, **3**:702, (1994).

[94] G. C. Bjorklund, R. R. Freeman, and R. H. Storz. Selective excitation of Rydberg levels in atomic hydrogen by three photon absorption. *Optics Communication*, **31**:47, (1979).

[95] G. C. Bjorklund, C. P. Ausschnitt, R. R. Freeman, and R. H. Storz. Detection of atomic hydrogen and deuterium by resonant three-photon ionization. *Appl. Phys. Lett.*, **33**:54, (1978).

[96] C. P. Ausschnitt, G. C. Bjorklund, and R. R. Freeman. Hydrogen plasma diagnostics by resonant multiphoton optogalvanic spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **33**:851, (1978).

[97] M. Hercher. Laser-induced damage in transparent media. *J. Opt. Soc. Am*, **54**:563, (1964).

[98] K. D. Bonin and T. J. McIlrath. Two-photon electric-dipole selection rules. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1**:52, (1984).

[99] R. P. Saxon and J. Eichler. Theoretical calculation of two-photon absorption cross section in atomic oxygen. *Phys. Rev. A*, **34**:199, (1986).

[100] R. Loudon. *The quantum theory of light.* Clarendon Press, Oxford, 2 edition, 1983.

[101] W. M. Huo and R. L. Jaffe. Ab initio calculation of the two-photon absorption cross section of the $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow (E,F)^1\Sigma_g^+$ in H_2. *Chem. Phys. Lett.*, **101**:463, (1983).

[102] J. H. Tung, A. Z. Tang, G. J. Salamo, and F. T. Chan. Two-photon absorption of atomic hydrogen from two light beams. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**:837, (1986).

[103] Y. Gontier and M. Trahin. On the multiphoton absorption in atomic hydrogen. *Phys. Letters*, **36A**:463, (1971).

[104] B. R. Marx, J. Simmons, and L. Allen. The effect of laser linewidth on two-photon absorption rates. *J. Phys. B*, **11**:L273, (1978).

[105] H. R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy.* Cambridge monographs on plasma physics. Cambrigde University Press, Cambridge, 1997.

[106] W. Z. Park, M. Tanigawa, T. Kajiwara, K. Muraoka, M. Masuda, T.Okada, M. Maeda, A. Suzuki, and A. Matsuda. Effect of laser-induced dissociation during measurements of hydrogen atoms in silane plasmas using two-photon-excited laser-induced fluorescence. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**:2917, (1992).

[107] R. K. Wunderlich, W. R. Garret, R. C. Hart, M. A. Moore, and M. G. Payne. Nonlinear optical processes near the sodium $4D$ two-photon resonance. *Phys. Rev. A*, **41**:6345, (1990).

[108] L. Tomasini, A. Rousseau, G. Barvian, G. Gousset, and P. Leprince. Laser induced stimulated emission for hydrogen atom density measurements in a hydrogen pulsed microwave discharge. *Appl. Phys. Lett.*, **69**:1553, (1996).

[109] J. Amorin and G. Baravian. Treshhold determination for two-photon absorption laser induced stimulated emission onset: Modelling and experiment. In *Proc. of the 9th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, LAPD 9*, Lake Tahoe, Californien, USA, 1999.

[110] J. Bittner, K. Kohse-Höinghaus, U. Meier, and Th. Just. Quenching of two-photon-excited H(3s,3d) and O(3p^{3}P$_{2,1,0}$) atoms by rare gases and small molecules. *Chem.Phys.Letters*, **143**:571, (1988).

[111] U. Czarnetzki. *Anwendung ausgewählter Methoden der nichtlinearen Optik zur Plasmadiagnostik*. Habilitationschrift, Universität GH Essen, 1999.

[112] A. C. Eckbreth. BOXCARS: crossed-beam phase matched CARS generation in gases. *Appl. Phys. Lett.*, **32**:421, (1978).

[113] Y. Prior. Three-dimensional phase matching in four-wave mixing. *Appl. Optics*, **19**:1741, (1980).

[114] D. A. Greenhalgh. Comments on the use of BOXCARS for gas-phase CARS spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **14**:150, (1983).

[115] U. Czarnetzki. *Untersuchung nichtlinearer optischer Prozesse am molekularen Wasserstoff nahe der EF- und B-Resonanzen*. Dissertation, Universität GH Essen, 1991.

[116] R. W. Boyd, M. S. Malcuit, D. J. Gauthier, and K. Rzazewski. Comparison between amplified spontaneous emission and the four-wave-mixing process. *Phys. Rev. A*, **35**:1648, (1987).

[117] W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glennon. *Atomic Transition Probabilities*, volume 1, Hydrogen through Neon. National Bureau of Standarts, Washington, 1966.

[118] M. A. Yuratich. Effects of laser linewidth on coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *Mol. Phys.*, **38**:625, (1979).

[119] R. E. Teets. Accurate convolutions of coherent anti-Stokes Raman spectra. *Opt. Lett.*, **9**:226, (1984).

[120] T. H. Stix. *Waves in Plasmas.* American Institut of Physics, New York, (1992).

[121] V. N. Faddyeva and N. M. Terentev. *Tables of the Probability Integral for Complex Arguments.* Pergamon Press, Oxford, 1961.

[122] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipies in C.* Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 1992.

[123] A. Cabral-Prieto, H. Jiménez-Domínguez, L. González-Tovany, S. Galindo, H. Flores-Llamas, and M. Torres-Valderrama. Deconvolution of the Gaussian-convoluted Lorentz EPR lineshape. *Jour. Magnet. Resonance*, **89**:568, (1990).

[124] A. K. Hui, B. H. Armstrong, and A. A. Wray. Rapid computation of the Voigt and complex error functions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19**:509, (1978).

[125] F. Schreier. The Voigt and complex error function: a comparison of computational methods. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**:743, (1992).

[126] S.M. Autler and C. H. Townes. *Phys. Rev.*, **78**:340A, (1995).

[127] R. W. Boyd, M. G. Raymer, P. Narum, and D. J. Harter. Four-wave parametric interactions in a strongly driven two-level system. *Phys. Rev. A*, **24**:411, (1981).

[128] S. E. Harris, J. E. Field, and A. Imanoglu. Nonlinear optical processes using electromagnetically induced transparency. *Phys. Rev. Lett.*, **64**:1107, (1990).

[129] G. Z. Zhang, M. Katsuragawa, K. Hakuta, R. I. Thompson, and B. P. Stoicheff. Sum-frequency generation using strong-field coupling and induced transparency in atomic hydrogen. *Phys. Rev. A*, **52**:1584, (1995).

[130] H. F. Döbele, M. Hörl, and M. Röwekamp. Tuning ranges of KrF and ArF excimer laser amplifiers and of associated vacuum ultraviolet Anti-Stokes Raman lines. *Appl. Phys. B*, **42**:67, (1987).

[131] C. Schulz, B. Yip, V. Sick, and J. Wolfrum. A laser-induced fluorescence scheme for imaging nitric oxide in engines. *Chem. Phys. Lett.*, **242**:259, (1995).

[132] G. Grünefeld, H. Schlüter, P. Andresen, and E. W. Rothe. Operation of KrF and ArF tunable excimer lasers without Cassegrain optics. *Appl. Phys. B*, **62**:241, (1996).

[133] E. W. Rothe and P. Andresen. Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics: a review. *Appl. Optics*, **36**:3971, (1997).

[134] A. D. Sappey and D. J. Funk. Simultaneous detection of atomic and molecular hydrogen using a tunable ArF excimer laser. *Appl. Phys. B*, **56**:229, (1993).

[135] M. Ackerman and F. Biaume. Structure of the Schumann-Runge bands from the 0-0 to the 13-0 band. *J. Mol. Spectrosc.*, **35**:73, (1970).

[136] G. W. Faris and M. J. Dyer. Raman-shifting ArF excimer laser radiation for vacuum-ultraviolett multiphoton spectroscopy. *J.Opt.Soc.Am.B*, **10**:2273, (1993).

[137] G. E. Moore and F. C. Unterwald. Thermal dissociation of hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **40**:2639, (1964).

[138] F. Jansen, I. Chen, and M. A. Machonkin. On the thermal dissociation of hydrogen. *J. Appl. Phys.*, **66**:5749, (1989).

[139] H. F. Döbele and V. Kornas. 6-month report to the project BRITE BE 4647: The development of a novel hydrogen probe for plasma charakterisation and control during diamond film deposition. Technical report, Universität GH Essen, (1993).

[140] P. J. Hargis et al. The Gaseous Electronics Conference radio-frequency reference cell: A defined parallel-plate radio-frequency system for experimental and theoretical studies of plasma-processing dicharges. *Rev. Sci. Instr.*, **65**:140, (1994).

[141] J. K. Olthoff and K. E. Greenberg. The Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell - An introduction. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **100**:327, (1995).

[142] Heraeus Quarzglas GmbH, Hanau. *Quarzglas für die Optik- Daten und Eigenschaften*, 1984.

[143] P. Warnecke. LiF-color-center formation and UV transmission losses from argon and hydrogen discharges. *J. Opt. Soc. Am.*, **55**:921, (1965).

[144] R. F. Blunt and M. I. Cohen. Irradiation-induced color-centers in magnesium fluoride. *Phys. Rev.*, **153**:1031, (1967).

[145] P. J. Key and R. C. Preston. Magnesium fluoride windowed deuterium lamps as radiance transfer standarts between 115 and 370 nm. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **13**:866, (1980).

[146] Korth Kristalle GmbH, Kiel. *Datenblätter*, 1997.

[147] J. A. R. Samson. *Techniques of Vacuum Ultraviolett Spectroscopy.* John Wiley & Sons, New York, 1967.

[148] P.Laporte, J. L. Subtil, M. Courbon, M. Bon, and L. Vincent. Vacuum-ultraviolet refractive index of LiF and MgF_2 in the temperature range 80-300 k. *J. Opt.Soc. Am.*, **73**:1063, (1983).

[149] A. Goehlich, T. Kawetzki, and H. F. Döbele. On absolute calibration with xenon of laser diagnostic methods based on two-photon absorption. *J. Chem. Phys.*, **108**:9362, (1998).

[150] L. Cherigier, U. Czarnetzki, D. Luggenhölscher, V. Schulz von der Gathen, and H. F. Döbele. Absolute atomic hydrogen densities in a radio frequency discharge measured by two-photon laser induced fluorescence imaging. *J. Appl. Phys.*, **85**:696, (1999).

[151] J. Bittner. Dissertation, Universität Heidelberg, 1989.

[152] M. A. A. Clyne and W. S. Nip. *Reactive intermediates in the gas phase*, chapter Generation and Measurement of Atom and Radical Concentrations in Flow Systems. Academic Press, New York, 1979.

[153] F. Tochikubo, T. Makabe, S. Kakuta, and A.Suzuki. Study of the structure of radio frequency glow discharge in CH_4 and H_2 by spatiotemporal optical emission spectroscopy. *J.Appl.Phys.*, **71**:2143, (1992).

[154] M. L. Burshtein, B. P. Lavrov, and V. N. Yakovlev. Quenching of excited hydrogen atoms by H_2 molecules. *Opt. Spectrosc.*, **62**, (1987).

[155] P. Bowe, R. W. O'Neill, P. J. M. van der Burgt, J. A. Slevin, A. Raczynski, J. Zaremba, and S. Chwirot. Two-colour intensity suppression of multiphoton ionisation of atomic deuterium. *J. Phys. B*, **31**:1003, (1998).

[156] P. B. Bemand and M. A. A. Clyne. Atomic resonance fluorescence for rate constants of rapid bimolecular reactions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2*, **73**:394, (1977).

[157] Optovac. *Optical crystal*, 1982.

[158] Laser Components GmbH. *Katalog*, 1982.

[159] A. R. Striganow and N. S. Sventitskii. *Tables of spectral lines of neutral and ionised atoms.* Plenum, New York, 1968.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen, die mir geholfen haben, diese Arbeit durchzuführen und schlußendlich zu einem glückliche Ende zu bringen, herzlichst bedanken.

An erster Stelle geht hier der Dank an Herrn Prof. H. F. Döbele für die herzliche Aufnahme eines Nordlichtes in seine Arbeitsgruppe, der Anteilnahme und dem Interesse an dieser Arbeit und schlußendlich für die bewundernswerte Fähigkeit, mir dann doch wieder eine Vertragsverlängerung zu verschaffen, so daß ich nicht unter der Brücke schlafen mußte.

Alle anderen mögen mir verzeihen, daß sie hier, um jegliche nicht beabsichtigte Wertung auszuschließen, ganz profan in alphabetischer Reihenfolge erscheinen.

Mein Dank geht an:

A meine Lebensgefährtin Karin Ardelt, die es mit viel Liebe verstanden hat, mir den Ruhrpott als neue Heimat schmackhaft zu machen.

AF meine Kollegin und Freundin Dipl.Phys. Anne Francis, die mich fast vom ersten Tag durch mein Essener Laborleben begleitete und so beinahe alle Höhen und Tiefen (der Wasserstände) miterlebt hat.

AG alle ehemaligen und jetzigen Mitglieder der AG Döbele für die warmherzige Aufnahme und die stetige Hilfsbereitschaft. Es würde zu weit führen jeden einzelnen aufzuzählen. Aber wahrscheinlich steckt von jedem ein klein bißchen auch in dieser Arbeit.

Cz Dr. Uwe Czarnetzki, der nicht nur die merkwürdige Idee mit der DRFWM hatte, sondern auch noch soviel Chuzpe besaß, sie mit mir in die Tat umsetzen zu wollen. Seine vielen Ideen haben das Experiment aus manch einer Sackgasse geführt.

EF die Kollegen aus dem E-Feld Dipl.Phys. Dirk Luggenhölscher und Dipl.Phys.Ing. Rainer Führer, die immer für ein Schwätzchen, einen Kaffee und etwas zum Ausleihen zu haben waren.

FL Carola Fischer und Jürgen Leistikow. Sie sind das wahre Herz der Arbeitsgruppe. Über die Qualität ihrer Arbeit ein Wort zu verlieren hieße Eulen nach Athen zu tragen.

Go Dr. Andreas Goehlich für die geduldige Beantwortung vieler Fragen, die ich sonst niemandem zu stellen gewagt hätte.

Gr Prof. K. Grützmacher von der PTB-Berlin für die freundliche Überlassung des Electron Multipliers.

H Prof. V. Helbig von der CAU-Kiel für sein immer noch vorhandenes Interesse an meiner Arbeit.

KK die Kellerkinder aus dem SFB. Sie mögen mir verzeihen, daß ich sie an dieser Stelle nicht alle aufzählen kann. Aber ohne sie wäre das Institutsleben bedeutend trauriger.

MFO die mechanische, feinmechanische und optische Werkstätten der Uni. Mein besonderer Dank geht dabei an Frank Mathes für seine Schweißkünste und Lecksuchtätigkeiten. Sein Interesse und sein Basteltalent haben nicht unerheblich dazu beigetragen, daß das Unternehmen *excimer refurbishment* nicht in einem Debakel endete.

NN meinen Labornachbarn und Leidenskollegen im Zusammenschreiben Dipl.Phys. Norbert Niemöller für ebendiese Nachbarschaft, seine *starke* Hilfsbereitschaft („Schraubstock!“) und für manch gutes Gespräch.

SvdG Dr. Volker Schulz-von der Gathen für seine guten Nerven beim Erhalt der vierteljährlichen Abrechnung für Flüssigstickstoff und manch verständnisvolles Wort in depressiven Phasen.

Wa Dr. Dag Wagner, der mich in die Geheimnisse der Farbstofflaserjustierung einwies: „Gib ihm die Brust!“

WG meine alte WG: Die drei Jahre Zusammenleben auf dem Land haben trotz Dauerbaustelle auf dem Hof auch viel Spaß gemacht.

Last, but not least möchte ich mich bei all meinen alten und neuen Freunden für ihre Unterstützung und ihre Treue bedanken, insbesondere Claudia, Kerstin, Frank, Norbert L., Marco und meinem alten Sandkastenfreund Rainer.