

Kapitel 5

Raman-Anregung auf der fs-Zeitskala

5.1 Grundlegendes zur Raman-Anregung

Die Raman-Spektroskopie ist neben der Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie eine wichtige Methode zur Untersuchung sowohl der Schwingungs- als auch der Rotationsstruktur von Molekülen. Weiter unten werden die grundlegenden Unterschiede noch näher erläutert. Der Raman-Effekt kann als unelastische Streuung von Photonen an molekularen Strukturen aufgefasst werden. Dabei nimmt das Molekül die Energie des Photons auf, gibt sie jedoch im ersten Fall nicht vollständig ab, sondern wandelt die absorbierte Energie in Schwingungs- bzw. Rotationsenergie des Moleküls um. Die fehlende Energie ist als verschobene Linie gegenüber der eingestrahlt zu erkennen und entspricht der Vibrations- und Rotationsstruktur des Moleküls. In diesem Fall handelt es sich um die Stokes-Linien des Raman-Spektrums. Die Anregung beginnt immer im energetischen Grundzustand des Moleküls. Die Stokes-Linien müssen aus diesem Grund niederenergetischer sein als die eingestrahlte Energie des Photons. Die unverschobene Linie der elastischen Streuung wird als Rayleigh-Linie bezeichnet. Im zweiten Fall kann das Molekül bereits im angeregten Zustand sein (z.B. durch thermische Besetzung). Das gestreute Photon nimmt Energie aus dem Streuprozess auf, d.h. die im Spektrum auftretenden Frequenzen sind höherenergetisch als die eingestrahlte. Diese Linien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Die Frequenzverschiebung ist in

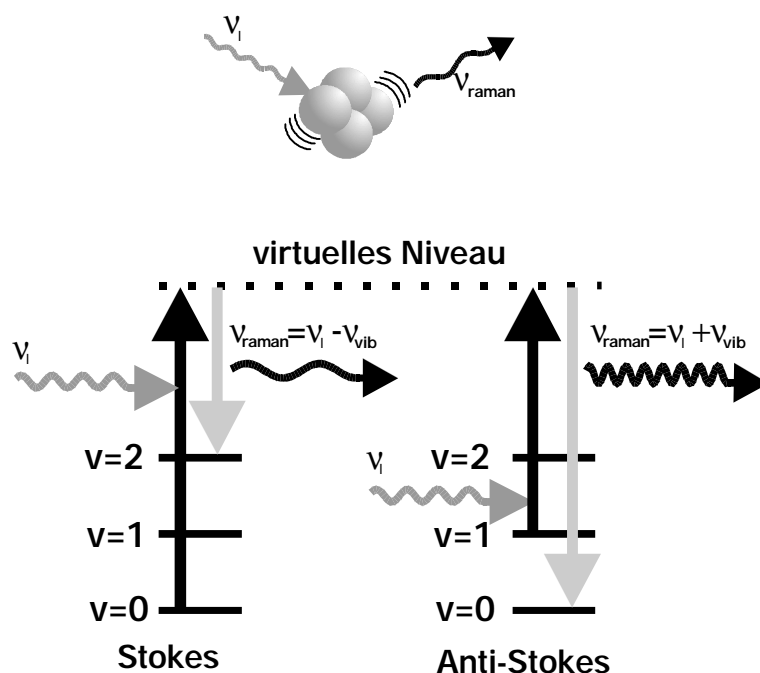


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Vibrations-Raman-Streuung. Die Stokes-Linien entstehen durch Anregung des Grundniveaus des Moleküls. Das Molekül nimmt Energie auf und wandelt einen Teil in Schwingungsenergie um. Die gestreuten Photonen haben eine geringere Energie. Anti-Stokes-Linien entstehen durch Streuung von Photonen an einem bereits angeregtem Molekül. Die gestreuten Photonen nehmen Schwingungsenergie auf und sind deshalb höherenergetischer als das eingestrahlte Photon.

beiden Fällen unabhängig von der Energie des eingestrahnten Lichts. Nur die Eigenschaften des streuenden Moleküls sind für die Frequenzverschiebung verantwortlich. In Abbildung 5.1 ist das Auftreten der Linien schematisch dargestellt.

In der nachfolgenden kurzen Betrachtung wird ein klassischer Ansatz zum Verständnis des Vibrations-Raman-Effektes vorgestellt. Damit können die Frequenzen der Raman-Linien erklärt werden, nicht jedoch die Intensitätsverhältnisse der Linien zueinander.

Ein Molekül sei vor der Streuung nicht schwingungsangeregt. Die Anregung mit einer Lichtwelle der Frequenz ν_i und der Feldstärke $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_i t)$ induziert in der Elektronenhülle ein Dipolmoment, das mit der gleichen Frequenz ν_i der einfallenden Welle schwingt. D.h. für das Dipolmoment gilt

$$p(t) = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_l t)$$

mit der Polarisierbarkeit α . Schwingt das Molekül bereits mit einer Eigenfrequenz ν_{vib} , so wird das durch die eingestrahlte Welle induzierte Dipolmoment mit dieser Frequenz moduliert. Die Taylorentwicklung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten Q des Kernabstandes lautet dann

$$\alpha(Q) = \alpha(Q_0) + \frac{d\alpha}{dQ}(Q - Q_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\alpha}{dQ^2}(Q - Q_0)^2 + \dots$$

Für kleine Schwingungsamplituden des Kernabstands lässt sich dieser durch eine harmonische Bewegung beschreiben

$$Q(t) = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t).$$

Zusammen mit der Entwicklung der Polarisation bis zum linearen Glied ergibt sich daraus

$$p(t) = \alpha E = \left[\alpha(Q_0) + \frac{d\alpha}{dQ} Q \cos(2\pi\nu_{vib}t) \right] E_0 \cos(2\pi\nu_l t)$$

bzw.

$$p(t) = \alpha(Q_0) E_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) + \frac{d\alpha}{dQ} E_0 Q [\cos(2\pi(\nu_l + \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu_l - \nu_{vib})t)].$$

Dadurch entstehen im Streulicht Seitenbänder mit den Frequenzen $\nu_l \pm \nu_{vib}$. Unter Berücksichtigung der höheren Glieder der Reihenentwicklung, also der Anharmonizität der Schwingung, lässt sich auch die Entstehung der Linien mit den Frequenzen $\nu_l \pm n\nu_{vib}$ ($n = 2, 3, \dots$) erklären. Ein Molekül ist also ramanaktiv, wenn der Term mit $\frac{d\alpha}{dQ}$ (bzw. höhere Ordnungen) nicht verschwindet. Die Polarisierbarkeit des Moleküls muß sich mit der Kernschwingung ändern. Bei zweiatomigen Molekülen ist das immer der Fall. Für diese sind optische Übergänge der Schwingung im Infraroten aus Symmetriegründen verboten. Dagegen ist z.B. die asymmetrische Streckerschwingung von CO_2 ramaninaktiv, da sich hierbei das Dipolmoment nicht ändert.

Das bisher beschriebene bezieht sich auf den **linearen Raman-Effekt**. Das Dipolmoment folgt dem E-Feld linear. Wird das anregende E-Feld genügend intensiv, muss die Polarisation zusätzlich nach dem Feld entwickelt werden. Die Entwicklung (5.1) entspricht der in Gleichung (2.2) (S. 6)

$$\vec{p} = \underbrace{\vec{\mu} + \alpha \cdot \vec{E}}_{\text{linearer Ramaneffekt}} + \underbrace{\beta : \vec{E} \cdot \vec{E} + \gamma : \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots}_{\text{nichtlinearer Ramaneffekt}} \quad (5.1)$$

Die Vorfaktoren der E-Felder sind bedeutungsgleich mit den Suszeptibilitäten in Gleichung (2.2). Die parametrische Wechselwirkung der Laserstrahlung mit den Stokes- bzw. Anti-Stokes-Frequenzen ermöglicht einen Energieaustausch zwischen Laserwelle als Pumpwelle und der Stokes bzw. Anti-Stokes-Welle. Das Ergebnis ist eine starke gerichtete Strahlung auf den Frequenzen $\nu_l \pm \nu_{vib}$. Dieser Typ der Raman-Streuung wird als induzierter (stimulierter) Raman-Effekt beschrieben [GEc66] [NBl67]. Es handelt sich also im wesentlichen um einen sog. $\chi^{(3)}$ -Effekt, abhängig von den Symmetrieeigenschaften des Mediums. Dabei können unterschiedliche Schemata zur Anregung der stimulierten Raman-Streuung angewandt werden. Bei der quasistationären Wechselwirkung mit langen Laserpulsen werden die ramanaktiven Moden des Moleküls mit einem Laser angeregt und ein weiterer Laser auf die Frequenz der Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linie, die beobachtet werden soll, abgestimmt [NBl67]. Untersuchungen der letzten zwei Jahrzehnte zeigen bei der Anregung des Mediums mit ps-Pulsen und sub-ps-Pulsen weitere Effekte, die die physikalische Beschreibung komplexer werden lässt. Dazu zählen Dispersion, nichtlineare Effekte, wie die Selbstphasenmodulation und transiente Effekte [JFR96]. Bei der Anregung des Moleküls mit ultrakurzen, d.h. spektral breitbandigen Laserpulsen, enthält das Spektrum bereits die anregenden spektralen Anteile und die Frequenzen der zu beobachtenden Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linien. Die Laserpulsdauer ist dabei kürzer als die Schwingungsrelaxationszeit [LKa78]. Diese beiden Schemata sind in Abbildung 5.2 skizziert.

Im Fall der ultrakurzen Laserpulsanregung, d.h. mit einer Pulsdauer die kürzer ist als die Schwingungsperiode T_V

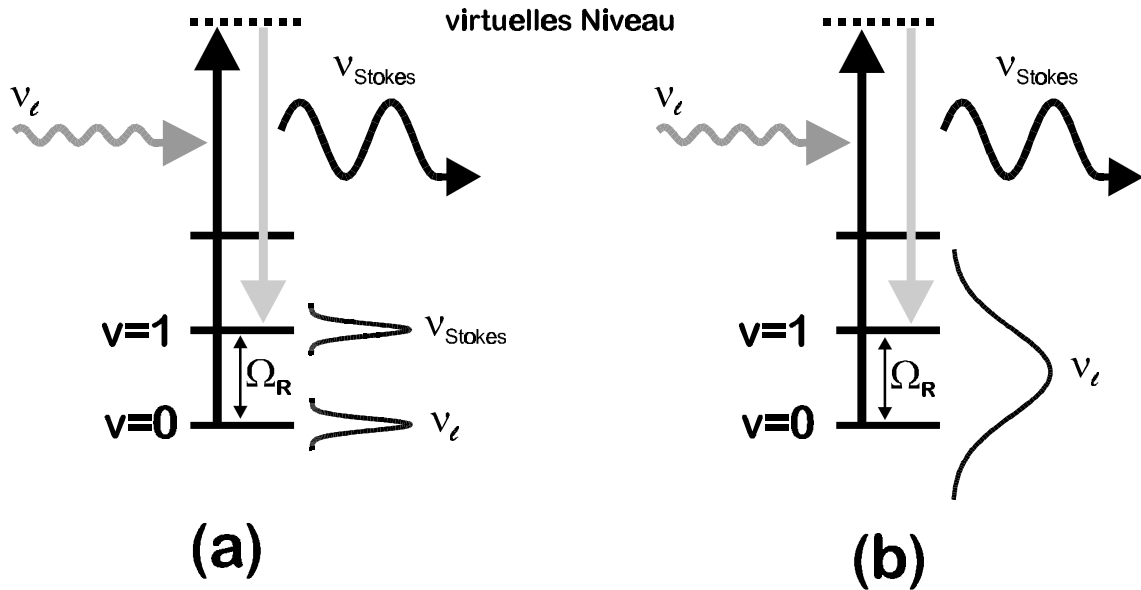


Abb. 5.2: (a) traditionelle stimulierte Ramananregung mit zwei schmalbandigen Laserfrequenzen. (b) Anregung mit ultrakurzem Laserpuls, der bereits die Frequenzkomponenten der Stokes-Linien enthält. Ω_R entspricht dem Frequenzabstand der Schwingungsanregung des Moleküls.

$$\tau_p < T_V = \frac{2\pi}{\Omega_V} \quad (5.2)$$

wird die stimulierte Ramananregung als **impulsive Ramananregung** bezeichnet [YGN85]. Im nächsten Abschnitt werden die experimentellen Aufbauten und Ergebnisse zur impulsiven Ramananregung an einem Modellgas vorgestellt und diskutiert.

5.2 Impulsive Raman-Anregung von SF₆

Um ein möglichst einfaches Modellsystem analysieren zu können, dessen angeregte Schwingungsperiode nicht kleiner als die Laserpulsdauer ist, wird im Rahmen dieser Arbeit SF₆ gewählt, dessen A_{1g}-Schwingungsmodus bei 43 fs (775 cm⁻¹) liegt und damit deutlich grösser ist als die Laserpulsdauer eines typischen Pulses des Faserkompressors (10 fs). Ebenso liegen weitere Schwingungsmoden weit entfernt, sodass eine Superposition von Moden auszuschließen ist. Aufgrund seiner hohen Symmetrie besitzt es ebenfalls

keine Rotationslinien. Es handelt sich hier also um einen Ein-Moden-Ramanoszillator. Elektronische Übergänge liegen entfernt von der anregenden Laserwellenlänge bei 400 nm bzw. 800 nm [RSL79]. In Abbildung 5.3 ist das SF_6 -Molekül schematisch mit seiner A_{1g} -Schwingung dargestellt. Diese Schwingungsmode ist ramanaktiv, da sich das Dipolmoment des Moleküls ändert.

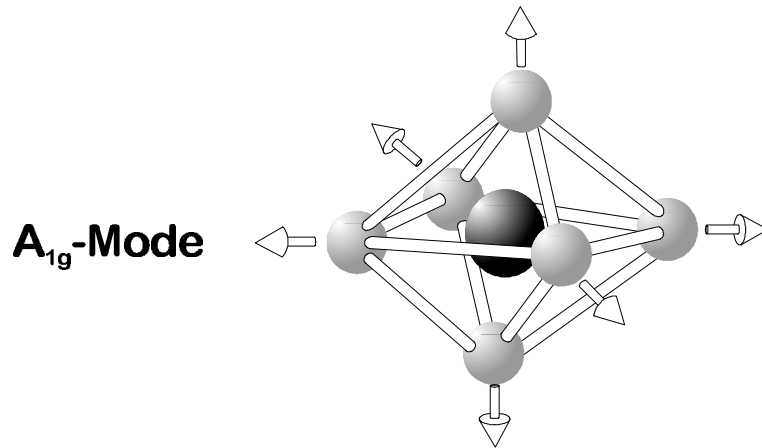


Abb. 5.3: Modell des SF_6 -Moleküls mit der ramanaktiven A_{1g} -Schwingungsmode mit einer Periode von 43 fs.

5.2.1 Experimentelle Durchführung

Zur Erzielung großer Wechselwirkungslängen, die für eine effiziente Ramananregung von Bedeutung sind, werden Hohlfasern eingesetzt, die mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt werden. Da es prinzipiell gleich ist, welche Anregungswellenlänge gewählt wird, sofern keine Absorption stattfindet, wird zum Nachweis der Ramanaktivität der A_{1g} -Mode mit 800 nm impulsiv angeregt und bei 400 nm die Änderung des Dipolmoments abgetastet. Damit lassen sich Anregungs- und Abtastpuls am Faserausgang spektral leicht trennen. Abbildung 5.4 zeigt den experimentellen Aufbau zum Nachweis der Schwingungsanregung von SF_6 mit einer Periode von 43 fs.

Der obere Skizzenteil von Abbildung 5.4 zeigt den Faserkompressor bei 800 nm, wie er in Abschnitt 3.1.1 auf Seite 62 vorgestellt wurde. Durch die Vorkompensation für nachfolgende dispersive Elemente zeigt der Puls allerdings nicht die kürzeste Pulsdauer die möglich ist. In diesen Experimenten ist eine Zeitauflösung von kleiner 40 fs ausreichend, um Ramananregung im Gas sichtbar zu machen.

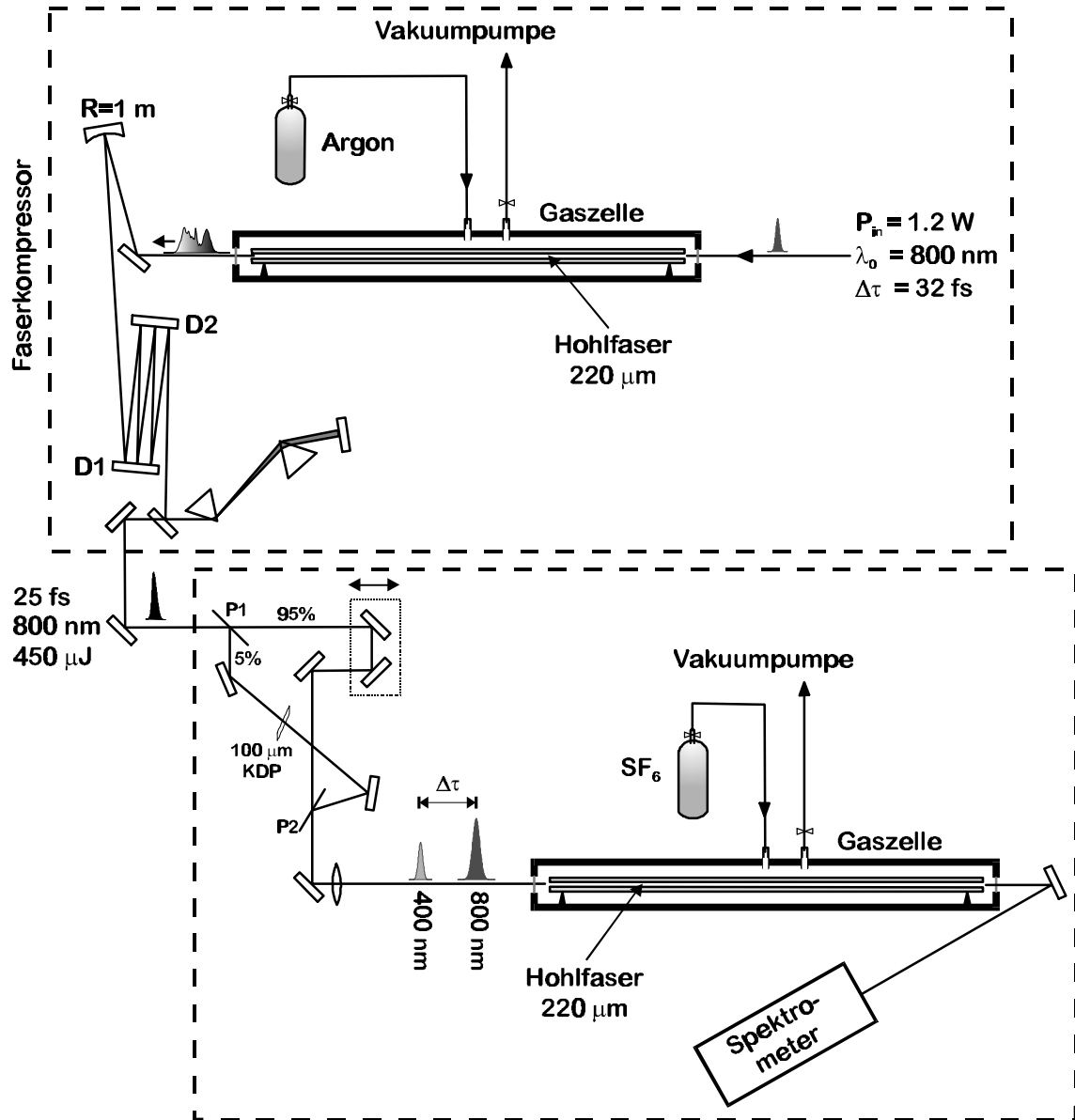


Abb. 5.4: Aufbauskitze zur Ramananregung von SF₆. Im oberen Teilabschnitt ist die Faserkompression bei 800 nm dargestellt. Im Bildteil darunter die Anregung von SF₆ in der Hohlfaser. P1 und P2: extrem dünne Strahlteiler ($\approx 5 \mu\text{m}$).

Um einen Anregungspuls bei 800 nm und einen Abtastpuls bei 400 nm mit vergleichbaren Pulsdauern ohne Nachkompression zu erzeugen, wird eine dispersionsminimierte Verzögerungsanordnung gewählt. Zwei mit Frischhaltefolie überspannte Ringe dienen als extrem dünne Strahlteiler P1 und P2. Die Dispersion der etwa 5 μm dicken Folie kann vernachlässigt werden. An P1 wird der Strahl in den roten Anregungspuls mit 95% Intensität und den Abtastpuls mit 5% Intensität geteilt. Dieser Anteil wird unfokussiert in 100 μm KDP in die zweite Harmonische bei 400 nm gewandelt. An P2 werden Anregungs- und Abtastpuls wieder vereinigt. Die beiden Pulse werden mit einem $R=1$ m Aluminiumspiegel in die mit 1.0 bar SF_6 gefüllte Faser geführt. Das Spektrometer detektiert den Abtastpuls bei 400 nm. Die maximale Änderung des spektralen Schwerpunktes des Abtastpulses über das gesamte Spektrum durch die Anregung liegt bei 0.05%. Zur Analyse wird nur ein geringer Ausschnitt des Spektrums auf Änderung analysiert. So kann die Änderung auf über 0.3% verbessert werden. Das ausgewertete spektrale Verhalten in Abhängigkeit der Verzögerung ist in Abbildung 5.5 aufgetragen.

Das Verhalten innerhalb der ersten 200 fs zeigt den Wechselwirkungsprozess, der aufgrund Anregung der schnellen elektronischen Anteile mit dem Laserpuls bei 800 nm im Molekül zu einer schnellen Frequenzänderung des blauen Impulses führt. Dies entspricht dem bereits beschriebenen Prozess der Selbstphasenmodulation (vgl. S. 55). Zuerst erscheinen die roten Frequenzanteile, gefolgt von blauen. Aus der steilen Flanke zwischen Maximum und Minimum lässt sich eine Anregungspulsdauer von 22 fs ableiten. Die darin enthaltene Abtastpulsdauer ist deutlich kürzer. Ab etwa 250 fs besitzen nur noch die vibronischen Änderungen des Moleküls Einfluss auf das Spektrum. Die Flanken der Schwingungen geben Information über die Pulsdauer des Abtastpulses, die bei etwa 11 fs liegt. Die Schwingung relaxiert in 4.7 ps vollständig.

Der nun folgende Abschnitt beschreibt die Möglichkeit der Frequenzkonversion von fs-Laserpulsen durch impulsive Ramananregung molekularer Schwingungen am Beispiel des bereits untersuchten SF_6 -Gases [KDN98]. Dazu wird eine Versuchsanordnung verwendet, die identisch ist mit der in Abbildung 3.10 (vgl. S.70). Die Kompressionsstufe bestehend aus einer Spiegel-/Prismenkombination wird später eingesetzt.

Die frequenzkonvertierten Pulse des Verstärkersystems in 100 μm BBO bei 400 nm mit einer Energie von 0.3 mJ und einer Pulsbreite unter 40 fs werden in eine Hohlleiter mit 220 μm Durchmesser und 75 cm Länge geführt. Die Gasfüllung besteht aus SF_6 bei verschiedenen Drücken. Die Pulsparameter unterstützen die impulsive Anregung der molekularen A_{1g} -Vibration, wie bereits oben gezeigt wurde. Die typische fokussierte

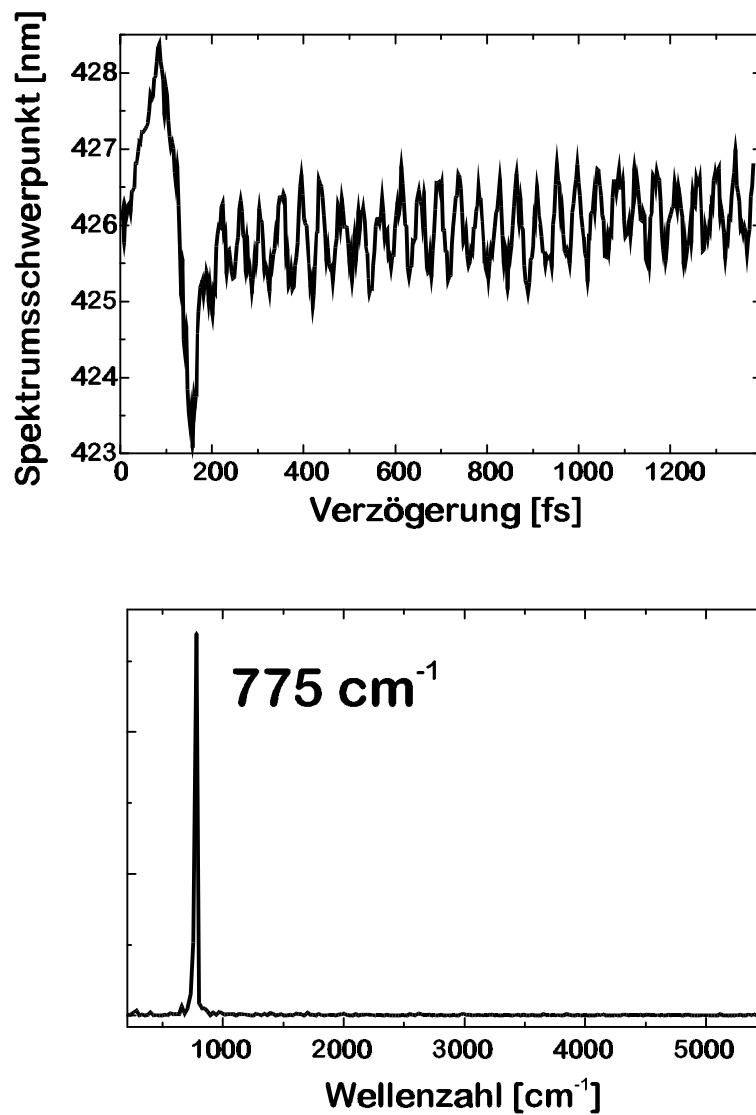


Abb. 5.5: **Oben:** Anregung von SF₆ in der Hohlleiter mit einem ultrakurzen Laserpuls bei 800 nm und Abtastung bei 400 nm. Deutlich ist die Anregung der ramanaktiven A_{1g}-Mode zu erkennen. **Unten:** Fouriertransformation der oberen Kurve liefert eine Schwingungsperiode von 43 fs (775 cm⁻¹). Es werden keine weiteren Moden angeregt.

Intensität liegt im Bereich um 5 TW/cm^2 . Abbildung 5.6 zeigt das spektrale Verhalten in Abhängigkeit verschiedener Drücke. Im oberen Teil ist das Spektrum bei evakuierter Faser abgebildet und entspricht somit dem Spektrum des Anregungspulses. Der mittlere und der untere Teil der Abbildung zeigen bei einem Druck von 0.8 bar bzw. 1.6 bar eine deutliche Verschiebung des spektralen Schwerpunktes zu längeren Wellenlängen. Rechts daneben ist jeweils die theoretische Anpassung aufgetragen, auf die im anschließenden Kapitel eingegangen wird.

Reine Selbstphasenmodulation führt zu einer symmetrischen Verbreiterung des Spektrums, wie dem Beispiel der Abbildung 3.1(unten) auf S.55 zu entnehmen ist. Den Vergleich zu Argon als einatomigem Füllgas, das keine Ramanaktivität besitzt, demonstriert Abbildung 5.7. Interessant ist dabei die Tatsache, dass in Argon keine symmetrische Verbreiterung des Spektrums auftritt, wie sie in Abschnitt 3.1 diskutiert wurde, sondern eine leichte Blauverschiebung in Abhängigkeit vom Gasdruck. Für dieses Verhalten können zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich gemacht werden. Die Erläuterung des ersten Mechanismus stützt sich dabei allerdings nur auf qualitative Betrachtungen. Tritt Ionisation des Gases (in diesem Fall Argon) in der Faser auf, so werden Elektronen freigesetzt, die einen Beitrag zum nichtlinearen Brechungsindex liefern [LBS96]. Dieser ist im Gegensatz zum reinen n_2 des Argons ohne Ionisation jedoch negativ. Da die Rekombination der Elektronen auf der ns-Zeitskala abläuft, bleibt dieser negative Beitrag zum nichtlinearen Brechungsindex deutlich länger erhalten als der des positiven n_2 des Argons, dessen Einfluss nur während der Anwesenheit des Laserpulses von Bedeutung ist. Die Größe der Verschiebung skaliert linear mit dem Gasdruck. Gleichung (3.2) erweitert sich um einen Term, der die Änderung der Elektronendichte enthält

$$\Delta\omega = -\gamma \frac{dI(t)}{dt} z + \xi \frac{dN_e}{dt},$$

wobei ξ materialspezifische Konstanten enthält und N_e die Elektronendichte ist. Abbildung 5.8 stellt dieses Verhalten der Spektrumsverschiebung zu kürzeren Wellenlängen schematisch in einer Simulation für beliebige Parameter n_2 , I , ξ und N_e dar.

Weiteren Einfluss auf die Blauverschiebung des Spektrums kann eine asymmetrische Pulsform haben. Die flache ansteigende Flanke erzeugt weniger rote Komponenten, als die steil abfallende Pulsflanke zu späteren Zeiten blaue Komponenten erzeugt. Im vorliegenden Fall kann aber im wesentlichen von einem symmetrischen Pulsverlauf

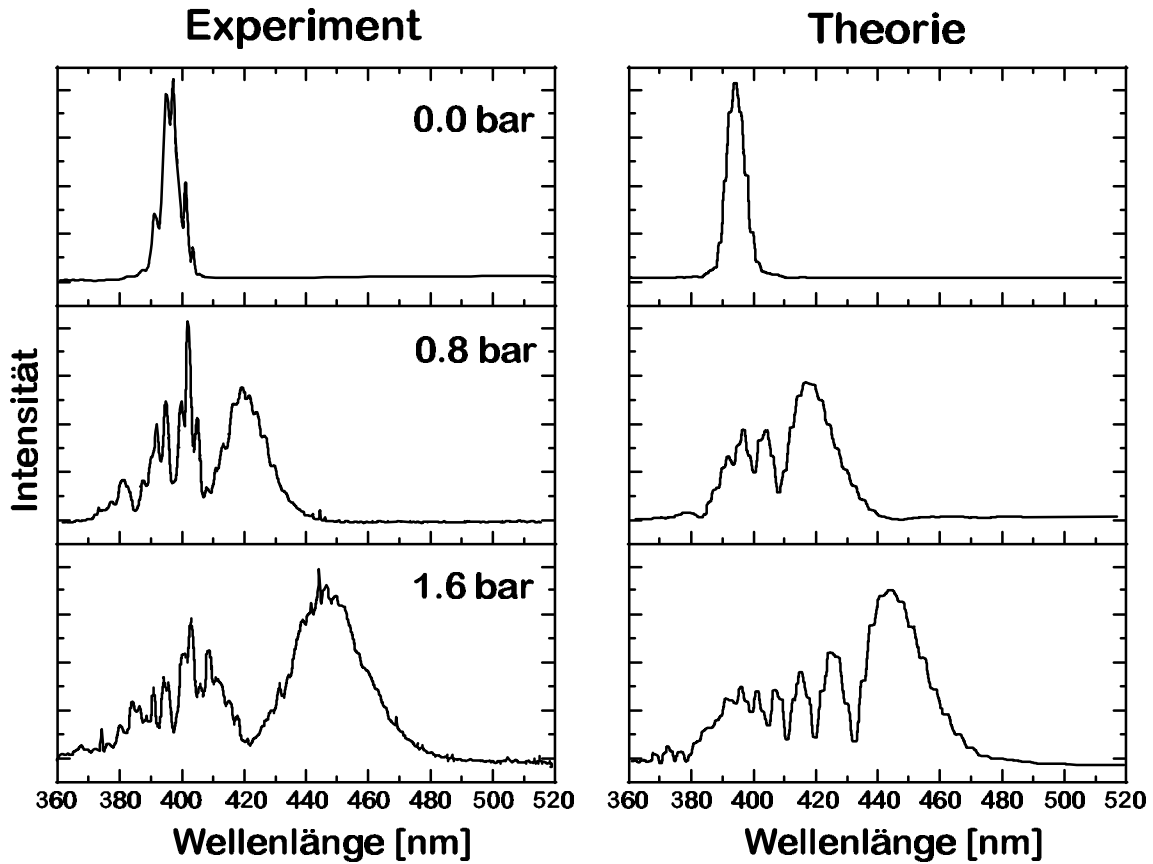


Abb. 5.6: In der linken Bildspalte sind die gemessenen Spektren des bei 400 nm angeregten SF₆ in der Hohlleiter für verschiedene Gasdrücke aufgetragen. Die rechte Spalte zeigt die theoretische Berechnung.

ausgegangen werden, wie zahlreiche Messung demonstriert haben. Der Haupteinfluss liegt also in der Ionisation des Gases in der Faser.

Eine mögliche Anwendung der Frequenzverschiebung durch impulsive Ramananregung ist die Bereitstellung abstimmbarer Laserstrahlung über einen großen Frequenzbereich hinweg. Die Einstellung der Zentralwellenlänge wird mit der Variation des Druckes realisiert. Die Messungen können in der hier vorgestellten Arbeit nur bis zu einem Druck von etwa 2 bar durchgeführt werden, da höhere Drücke die nur 300 μm starken Eintrittsfenster der Faserkammer zum Bersten bringen würden. Die Kompression der frequenzverschobenen Strahlung wird mit der Anordnung aus Abbildung 3.10 auf S. 70 realisiert. Abbildung 5.9 zeigt exemplarisch für zwei verschiedene Drücke die komprimierte SD-Pulsdauer von 33 fs für einen SF₆-Druck von 0.2 bar und 16 fs für

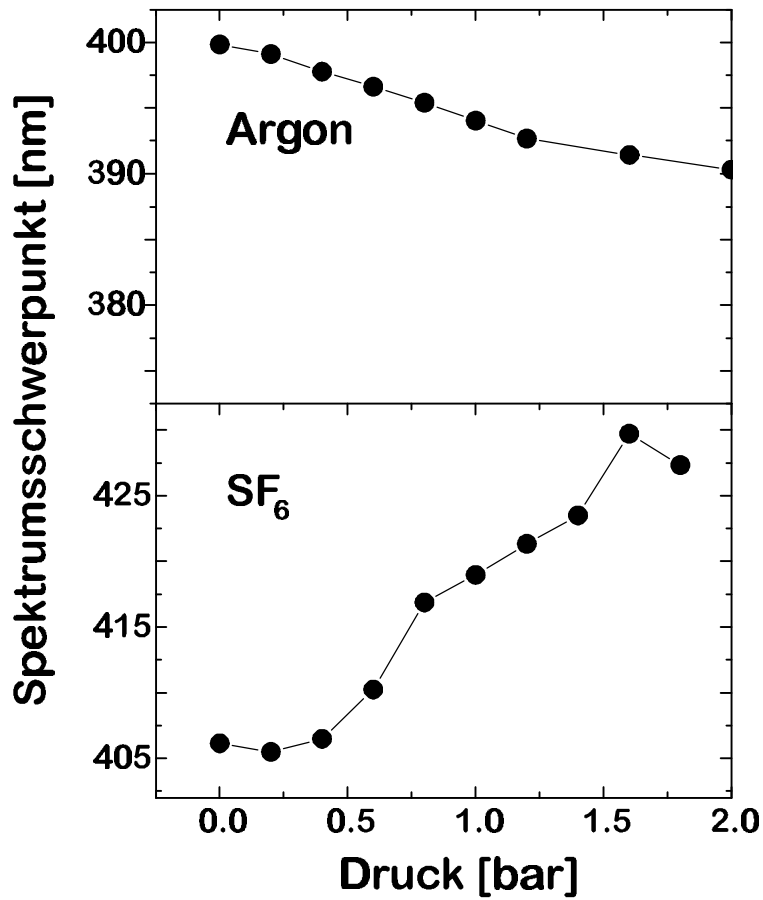


Abb. 5.7: Die spektrale Schwerpunktsänderung eines einatomigen Gases wie Argon ist deutlich unterschiedlich zum ramanaktiven SF_6 . Argon zeigt ausschließlich SPM mit etwas zu kürzeren Wellenlängen verschobenen Spektren bei höherem Druck, während in SF_6 die impulsive Ramananregung zur Verschiebung zu größeren Wellenlängen führt. Die Unterschiede werden im Text diskutiert.

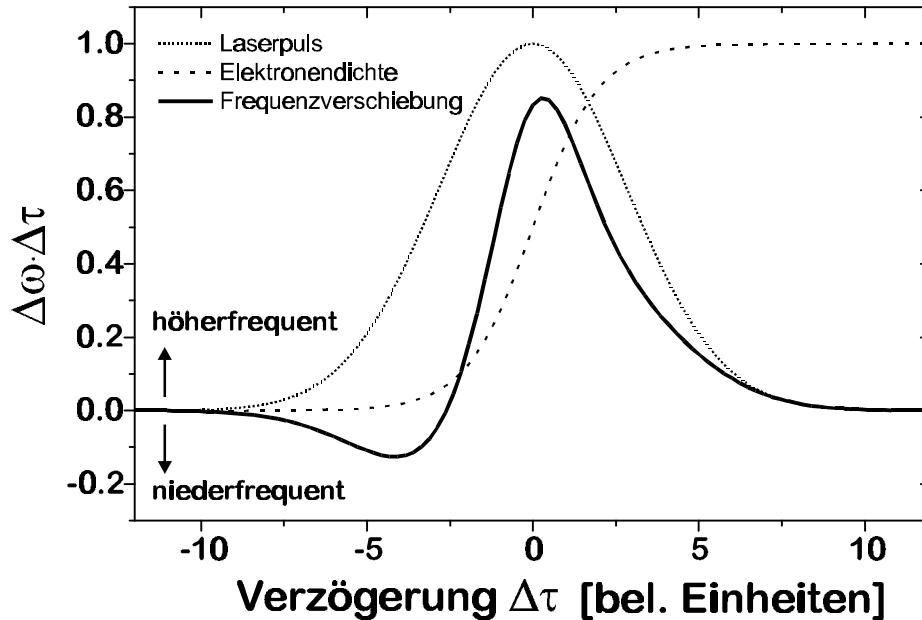


Abb. 5.8: Modell der spektralen Verbreiterung bei Ionisation des Gases in der Faser. Die gepunktete Linie stellt den Laserpuls dar, die gestrichelte die Entwicklung der Elektronendichte N_e . Die Rekombination der Elektronen verläuft auf der ns-Zeitskala, hat also nachdem der Laserpuls vorüber ist, mit seinem negativen nichtlinearen Koeffizienten den entscheidenden Einfluss auf die Verschiebung des Spektrums in den kurzwelligen Bereich (durchgezogene Linie).

0.8 bar. Die zentrale Wellenlänge verschiebt sich dabei um etwa 30 nm von 400 nm auf 430 nm. Das weniger modulierte Spektrum des frequenzkonvertierten Pulses bei 0.8 bar Gasdruck zeigt darüberhinaus einen günstigeren Phasenverlauf, als der Puls bei niedrigem Druck mit hohem elektronischen SPM-Beitrag.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die im vorhergehenden Abschnitt gezeigten Ergebnisse werden hier aufbauend auf einem theoretischen Überblick [KDN98] diskutiert und näher erläutert. Die numerische Anpassung der Kurven erfolgt auf der Basis der Theorie von A. Nazarkin [KDN98]. Die beobachtete Frequenzverschiebung unterscheidet sich grundlegend von der spektralen Solitonen-Frequenzverschiebung in optischen Fasern [MMo86]. Dort handelt es sich um

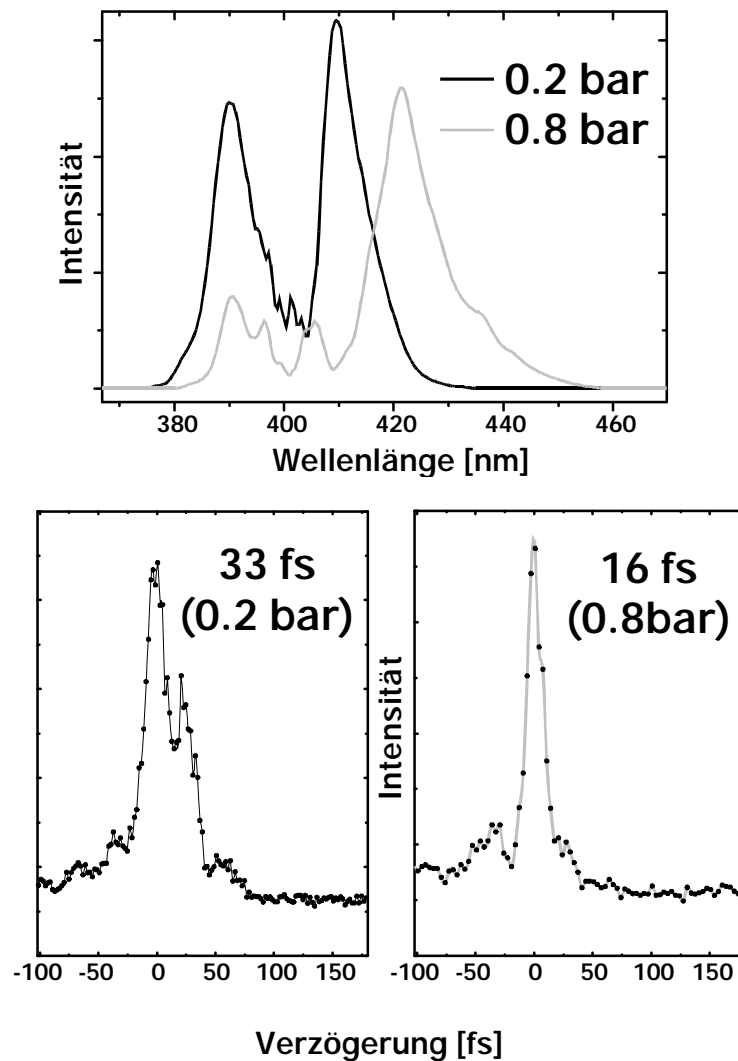


Abb. 5.9: **Oben:** impulsiv ramanverschobene Spektren in SF_6 bei 0.2 bar und 0.8 bar. Das Spektrum bei höherem Druck zeigt eine Verschiebung von etwa 30 nm und spektrale Glättung gegenüber niedrigerem Druck. **Unten:** Kompression der beiden Pulsspektren. In beiden SD-Korrelationen ist resultierende Phase dritter Ordnung zu erkennen, die bei höheren Drücken jedoch deutlich niedriger sind.

einen quasistationären Prozess, bei dem das breite Raman-Verstärkungsprofil der Faser Energie in die langwelligen Frequenzkomponenten „pumpt“. Die Verschiebung hängt von der spektralen Breite des in die Faser eingekoppelten Pulses ab [JPG86]. Im folgenden werden die Mechanismen der in den durchgeführten Experimenten beobachteten Verschiebung betrachtet.

Wie bereits zu Beginn dieser Arbeit beschrieben wurde, lässt sich die Pulsausbreitung in einem Medium durch die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (5.3)$$

mit der Polarisation $P = P_{lin} + P_{electr} + P_{raman}$ beschreiben. Diese enthält einen linearen Anteil (inklusive Hohlfaserteil), einen elektronischen ($\chi^{(3)}$) und einen Beitrag des Ramanprozesses $P_{raman} = N(\partial\alpha/\partial Q)QE$. N ist die Konzentration der Moleküle im Medium. Die periodische Anregung der Kernbewegung lässt sich im linearen Fall kleiner Auslenkungen durch die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + \frac{2}{T_2} \frac{\partial Q}{\partial t} + \Omega_v^2 Q = \frac{1}{2M} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} E^2 \quad (5.4)$$

beschreiben. Dabei ist M die effektive Masse, Ω_v die Eigenfrequenz des Oszillators, T_2 die Relaxationszeit bzw. Dämpfung und E das treibende Feld. Das Spektrum des Pulses enthalte bereits die Frequenzkomponenten zur impulsiven Ramananregung, d.h. es muss $\tau_p < 2\pi\Omega_v^{-1}$ gelten. Gleichung (5.4) vereinfacht sich unter dieser Bedingung, da die Terme $\Omega_v^2 Q$ und $\frac{2}{T_2} \frac{\partial Q}{\partial t}$ gegenüber dem sich schnell ändernden Term $\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2}$ vernachlässigbar werden. Die Integration der vereinfachten Gleichung lautet dann für Zeiten $0 < t < \tau_p$

$$Q(t) \approx \frac{1}{2M} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \int_0^t dt' \int_0^{t'} E^2(t'') dt'' \quad (5.5)$$

Die Kernkoordinate folgt der Feldamplitude nur langsam (integrales Verhalten). Ist der anregende Laserpuls vorüber ($t > \tau_p$), schwingt die Kernkoordinate gedämpft mit der Zeitkonstanten T_2

$$Q(t) \approx Q_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \sin \left(\sqrt{\Omega_v^2 - \left(\frac{1}{T_2}\right)^2} t \right) \quad (5.6)$$

mit der Amplitude

$$Q_0 = \frac{2\pi}{cM\Omega_v} \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \cdot W.$$

W ist die Pulsenergie mit $W = (c/4\pi) \int_{-\infty}^{\infty} E^2 dt$.

Um den Einfluss des Pulses auf die Frequenzverschiebung zu untersuchen, wird in die Ausbreitungsgleichung (5.3) ein E-Feld mit $E(z, t) = |E| \cdot e^{i\varphi(z, t)}$ eingesetzt. Für die Änderung des Frequenzspektrums $\omega = \dot{\varphi}(z, t)$ mit der Ausbreitungslänge z gilt dann

$$\frac{d\dot{\varphi}}{dz} = -\frac{2\pi\omega N}{c \cdot n} \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\chi^{(3)} |E|^2 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q(E(\tau, z)) \right] \quad (5.7)$$

mit $\tau = (t - z/v_g)$ (mitgeführte Zeit) und v_g =Gruppengeschwindigkeit. Der erste Term in der Klammer beschreibt die Kerr-Nichtlinearität des Mediums (nichtresonant), während der zweite Term die Ramanaktivität beinhaltet (resonant).

Das Verhalten des Spektrums während der Wechselwirkung des Pulses mit dem molekularen Gas wird durch Einsetzen von Gleichung (5.5) in Gleichung (5.7) deutlich

$$\frac{d\dot{\varphi}}{dz} = -\beta_{electr} \frac{\partial I}{\partial \tau} - \beta_{raman} \int_{-\infty}^{\tau} I(\tau') d\tau'. \quad (5.8)$$

Die beiden Vorfaktoren β fassen jeweils die Konstanten zusammen mit $\beta_{electr} = 2\pi M\omega\chi^{(3)}/cn$ und $\beta_{raman} = 4\pi^2 N\omega(\partial\alpha/\partial Q)^2/M(cn)^2$ und der Laserintensität $I = (cn/8\pi)|E|^2$. Der erste Term in Gleichung (5.8) ist verantwortlich für die Frequenzänderung durch Selbstphasenmodulation (vgl. S. 55), d.h. in der ansteigenden Flanke des Pulses werden die roten Anteile der SPM erzeugt und in der abfallenden die blauen Frequenzanteile. Der zweite Term erzeugt eine ausschließliche Rotverschiebung des Spektrums (negatives Vorzeichen). beide Effekte führen zu einer Verlagerung des gesamten Spektrums zu größeren Wellenlängen gegenüber dem Eingangsspektrum bei $z=0$. Mit zunehmender Propagationslänge bzw. durch Erhöhung der Teilchenanzahl

(Druckerhöhung) in der Faser vergrößert sich diese Verlagerung des Spektrums. Damit kann das Verhalten des Pulsspektrums in Abbildung 5.6 bei Ausbreitung in der mit SF₆-gefüllten Hohlleiter eindeutig erklärt werden [NKO98].

Ein besonderes Charakteristikum dieses Verhaltens kann ebenfalls an Gleichung (5.8) abgelesen werden. Die Verschiebung des Pulsspektrums ist unabhängig von der Frequenz der Ramanlinie und von der Linienbreite $\Gamma = 1/T_2$, die nur bei der freien Schwingung für $t > \tau_p$ von Bedeutung ist, wie oben gezeigt wurde. Einzig entscheidender Parameter ist die Pulsenergie $\propto \int_{-\infty}^{\infty} I(t)dt$. Es handelt sich um eine generelle Eigenschaft des molekularen, ramanaktiven Mediums bei nichtlinearer Wechselwirkung. Die Ausführung der numerischen Analyse der Wellengleichung (5.3) nach A. Nazarkin ist in der rechten Bildspalte von Abbildung 5.6 dargestellt und zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve im linken Bildteil.

Die in diesem Teil der Arbeit gewonnenen Ergebnisse und deren Interpretation zeigen die neuartige Möglichkeit auf, mit Hilfe der impulsiven Ramananregung molekularer, ramanaktiver Gase einfach abstimmbare und ultrakurze Laserstrahlung zur Verfügung zu stellen. Zentrale Elemente sind dabei die Verwendung der Hohlleiter-technik und ultrakurzer Anregungspulse mit einer Zeitdauer kürzer als die Schwingungsperiode des ramanaktiven Mediums (impulsive Anregung). Die in Abbildung 5.9 vorgestellte Kompression der so gewonnenen Strahlung auf Pulsdauern zwischen 16 fs und 33 fs zeigt vielversprechend in eine neue Richtung der Entwicklung abstimmbarer Kurzpulsquellen.

