

PRAKTIKUM FÜR FORTGESCHRITTENE

# **Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung (CARS)**

Martin Mücke

Matthias Kreier

25. Juli 2003

## **Inhaltsverzeichnis**

### **1 Einleitung**

1.1 Schema des Aufbaus	3
------------------------	---

### **2 Auswertung**

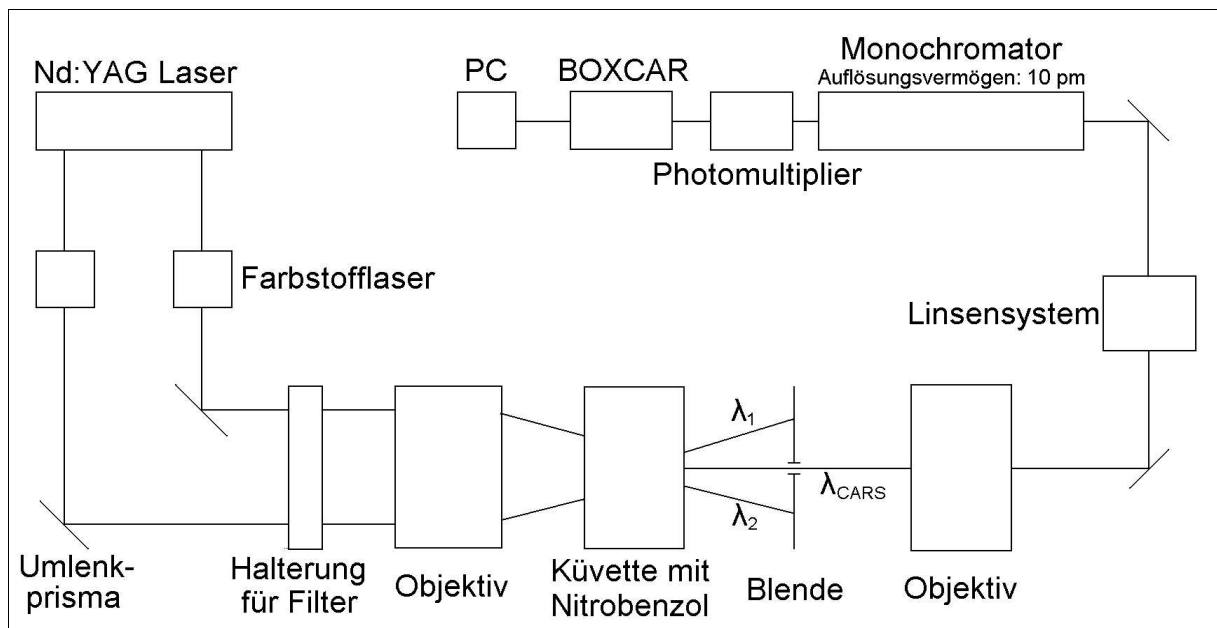
2.1 Spektren der verwendeten Laser	4
2.2 CARS-Spektren	5

### **Anlagen**

- 1 Meßprotokoll
- 2 mathematische Vorbereitung
- 3 optische Daten für Nitrobenzol aus Landolt-Börnstein
- 4 Fit des Brechungsindex mit Origin 4.01

## 1 Einleitung

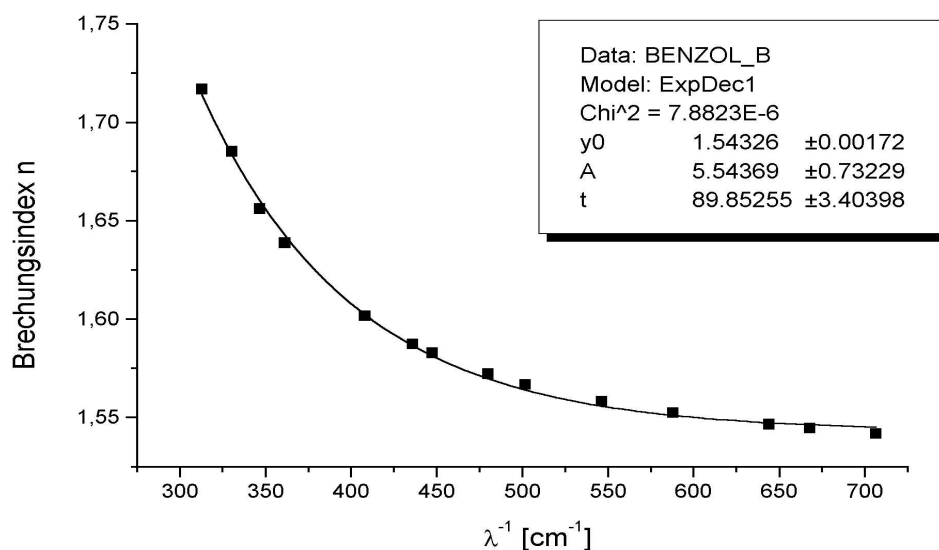
Die theoretischen Grundlagen zum vorliegenden CARS-Versuch werden sehr ausführlich in [1], [3] und [5] erläutert. Ebenso werden einige spezifische Merkmale eines allgemeinen CARS-Aufbaus unter [2], [3] ab Seite 6 und [5] ab Seite 365 aufgeführt. Einen kurzen historischen Abriß zu nichtlinearer Optik enthalten [3, Seite 1] und [5] im Preface. Daher sollen in diesem Protokoll nur Besonderheiten unseres Aufbaus Eingang finden. Dazu gehört sicherlich ein Schema des Versuchsaufbaus:



Für die theoretische Vorbetrachtung ist es erforderlich, den optimalen Winkel zu berechnen, unter dem der Pumplaserstrahl mit dem Stokeslaserstrahl im zu untersuchenden Nitrobenzol überlappt. Hierzu haben wir zunächst die experimentellen Brechungsindexe von  $C_6H_5NO_2$  aus [4, Seite 127] zu folgendem mathematischen Zusammenhang gefittet:

$$n(\lambda) = n_1 \cdot e^{-\lambda/t} + n_0$$

Wir haben unseren Fit mit Origin 4.01 durchgeführt:



Daraus erhalten wir die Fitparameter:

$$\begin{aligned}n_1 &= (5,5 \pm 0,7) \\ t &= (90 \pm 3) \\ n_0 &= (1,543 \pm 0,002)\end{aligned}$$

Wenn wir annehmen, daß der Stokeslaser senkrecht auf die Küvette trifft, erhalten wir (siehe Rechnung Anlage 2, Aufgabe 2c) für den Pumplaserstrahl mit  $\lambda_1 = 583,9$  nm einen Einfallswinkel von  $\alpha' = 3,63^\circ$ . In dem bereits fertig justierten Aufbau wurde dieser Winkel bereits berücksichtigt.

## 2. Auswertung

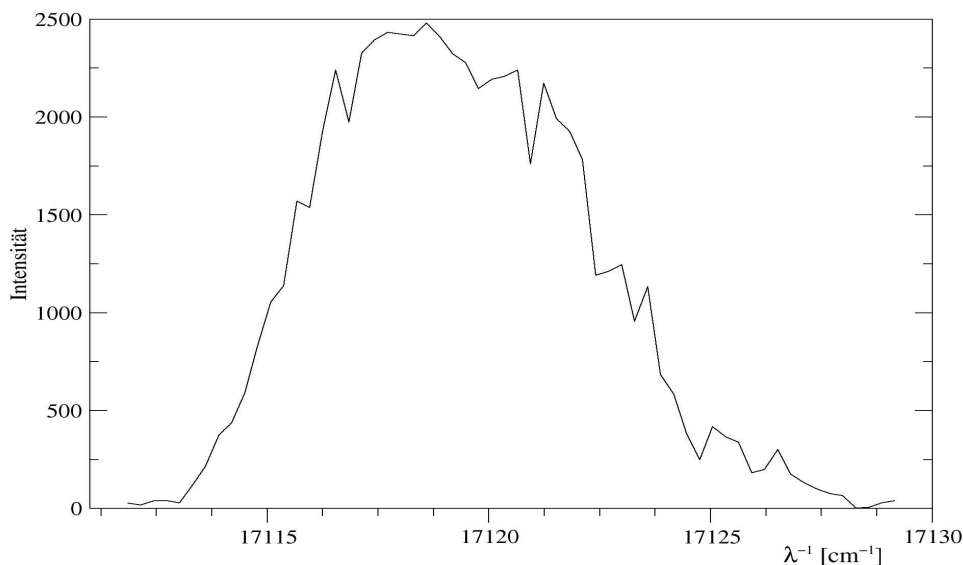
### 2.1 Spektren der verwendeten Laser

Zunächst haben wir die spektrale Intensitätsverteilung des Pumplasers und des Stokeslasers mit dem Monochromator und Photomultiplier gemessen. Aufgrund der relativen Intensität der CARS-Linie von  $10^{-10}$  zur Intensität des Pumplasers genügte es in unserem Aufbau, nur das Streulicht der anregenden Laser vom Nitrobenzol in Richtung der CARS-Strahlung zu untersuchen. Jener Raumwinkelbereich wurde durch die Blende 1 zum Linsensystem vor dem Monochromator geöffnet, alle anderen ausgeblendet.

Trotzdem kann man die Intensität immer noch als zu groß abschätzen: Selbst ein hochwertiger Spiegel besitzt noch einen relativen Streulichtanteil von  $10^{-4}$ , eine isotrope Flüssigkeit demnach einen bedeutend höheren Anteil. Tatsächlich mussten wir die Intensität des Pumplasers um den Faktor 2000 auf 0,05 % abschwächen, um für den Streulichtanteil in den Intensitätsbereich der CARS-Linie zu gelangen (siehe Meßprotokoll). Für den Stokeslaser war immer noch eine Abschwächung auf 5 % notwendig.

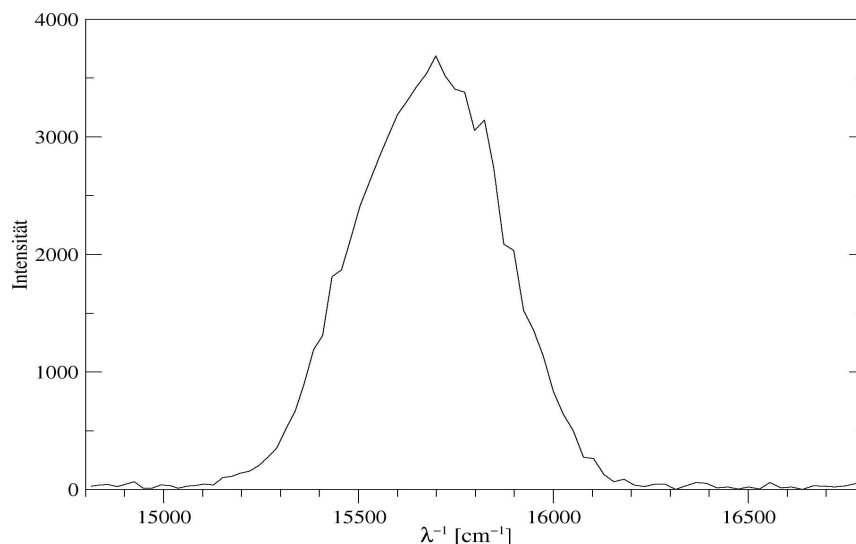
Das Spektrum unseres schmalbandigen Pumplasers mit  $\lambda_1 = 584,14$  nm ist in der folgenden Graphik dargestellt. Aus den Meßdaten erhalten wir für diesen Laser eine Halbwertsbreite von  $\Delta\lambda_1 = (0,26 \pm 0,02)$  nm.

Spektrum des Pumplasers



Ebenso haben wir den breitbandigen Stokeslaser mit  $\lambda_2=638$  nm vermessen. Die Halbwertsbreite seines Spektrums beträgt  $\Delta\lambda_2 = (19\pm 2)$  nm.

Spektrum des Stokeslasers

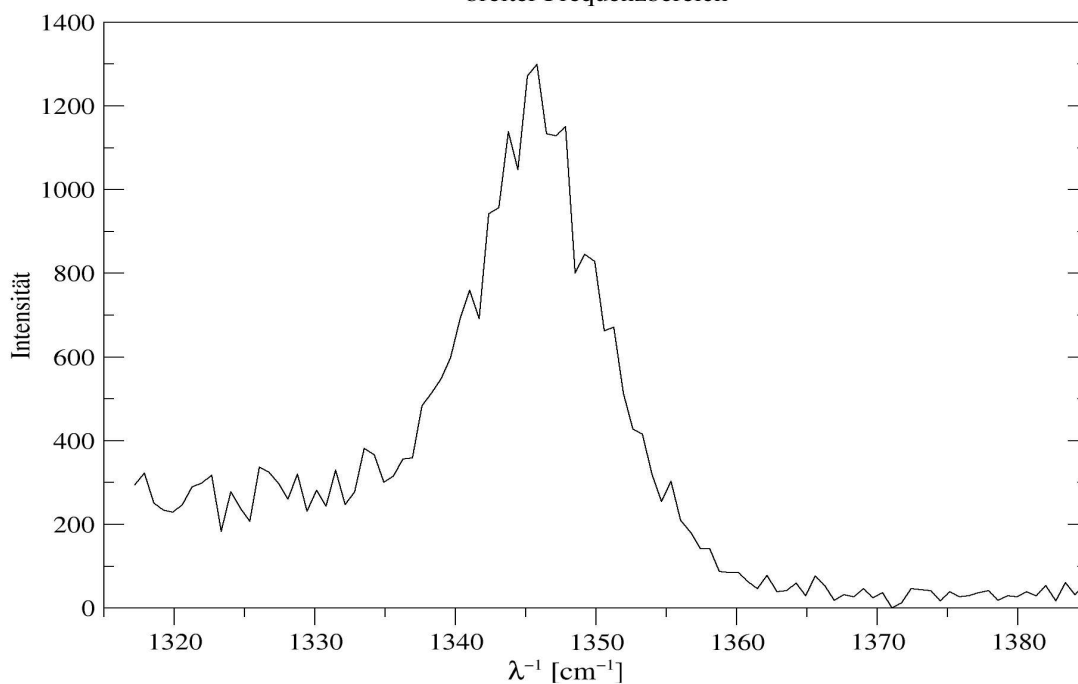


## 2.2 CARS-Spektrum

Ohne die Verwendung von Filtern haben wir nun das CARS-Spektrum aufgenommen. Die folgenden beiden Graphen zeigen den Verlauf der Intensität. Da sich die Linienbreite der Farbstofflaser mittlerweile stark verschlechtert hat, sind unsere Meßkurven nicht sehr schön geworden. Entgegen unseren Erwartungen und Vermutungen nach direkt nach dem Versuch ließ sich die Asymetrie des Spektrums, wie in [1, Abbildung 4] gezeigt, aus unseren Meßwerten in der Auswertung sehr gut ableiten (siehe Fit).

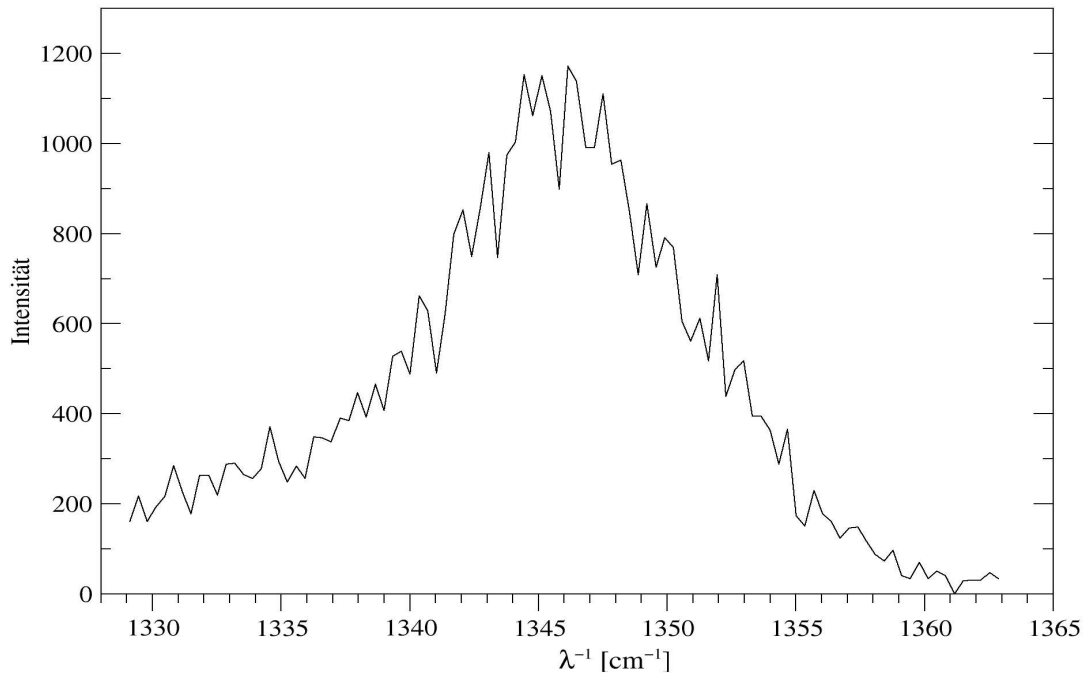
CARS-Spektrum

breiter Frequenzbereich



## CARS-Spektrum

schmalere Frequenzbereich



Für die Intensität des CARS-Spektrums gilt (siehe [1], Formel 9):

$$I(\omega_{CARS}) \sim I(\delta) \propto |X^{(3)}|^2$$

Hierbei ist  $\delta = \omega_1 - \omega_2 = \omega_{CARS} - \omega_1$  und  $X^{(3)}$  die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung. Durch die einfallende elektromagnetische Strahlung (Pump- und Stokeslaser) wird eine Vibrationsmode des bestrahlten Moleküls angeregt. In unserem Fall ist es die Schwingung zwischen dem Benzolmolekül und der  $\text{NO}_2$ -Gruppe. In guter Näherung können wir diese als einen gedämpften harmonischen Oszillator beschreiben. Damit ergibt sich für  $X^{(3)}$  eine Lorentzfunktion (siehe [1], Formel 10):

$$X_{CARS}^{(3)} \simeq X_{NR}^{(3)} + \frac{A}{\delta - \omega_{vib} + i\Gamma}$$

Da für die Intensität nur das Betragsquadrat entscheidend ist, kann man die reelle Funktion aufschreiben (siehe Anlage 2, Aufgabe 3):

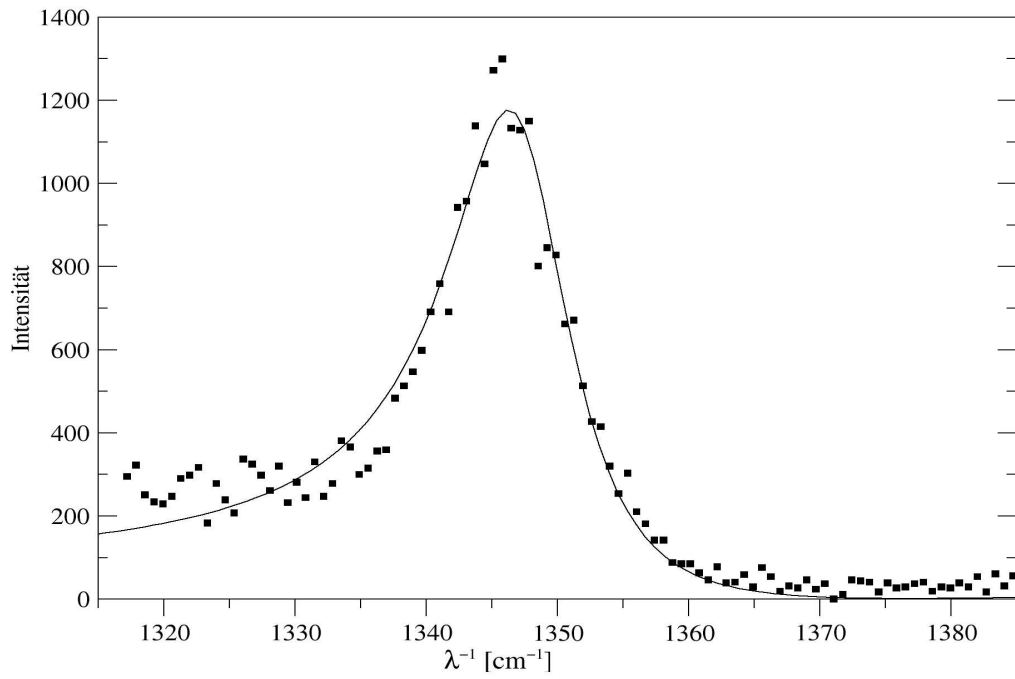
$$I(\omega_{CARS}) \sim (X_{NR}^{(3)})^2 + \frac{2X_{NR}^{(3)}A(\delta - \omega_{vib}) + A^2}{(\delta - \omega_{vib})^2 + \Gamma^2}$$

Mit dieser Formel haben wir in xmgrace unseren Kurvenverlauf gefittet. Für die breitbandige Auswertung haben wir die folgenden Fitparameter erhalten:

$$\begin{aligned} X_{NR}^{(3)} &= (7 \pm 1) \\ A &= (190 \pm 10) \\ \delta &= (1347,4 \pm 0,5) \\ \Gamma &= (5,8 \pm 0,3) \end{aligned}$$

Die jeweiligen Fehler ergaben sich durch Variation der Parameter von Hand (Iteration auf Null gesetzt) und dem Abgleich, inwieweit der Graph mit den Meßpunkten noch übereinstimmt. Mit diesen Parametern ergibt sich zusammen mit unseren Meßpunkten das folgende Bild:

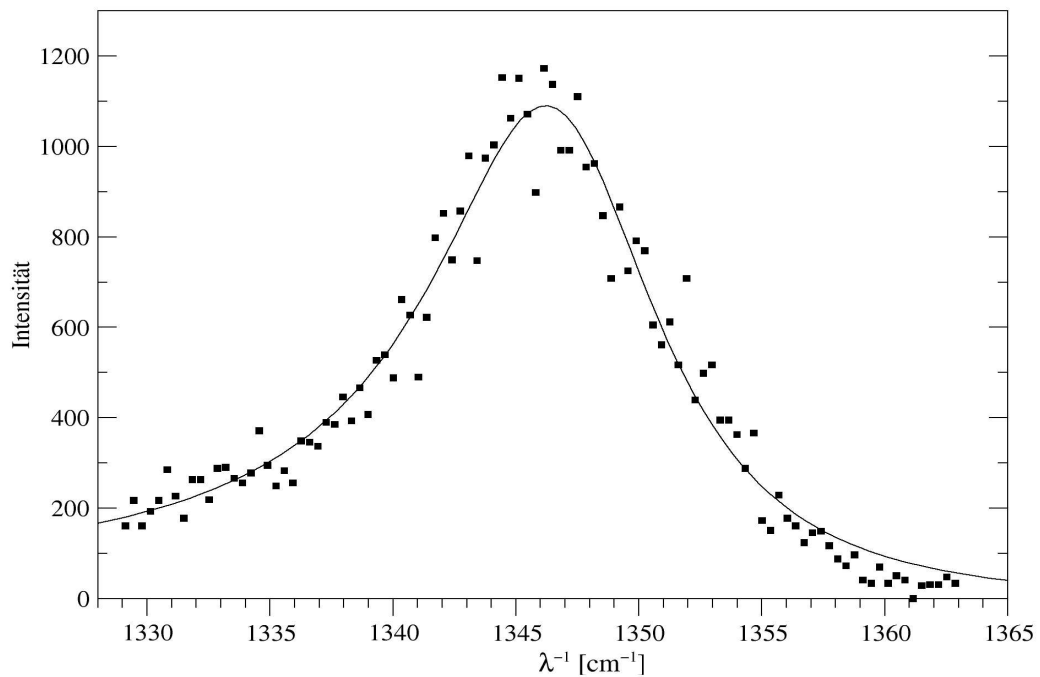
Fit der Meßwerte durch xmgrace



Den spektralen Verlauf dieser Linie haben wir noch in einem engeren Bereich untersucht, graphisch ergibt sich der Fit wie folgt:

Fit der Meßwerte durch xmgrace

schmaler Frequenzbereich



Die Parameter dieser Fitkurve lauten:

$$X_{NR}^{(3)} = (3,5 \pm 1,5)$$

$$A = (184 \pm 10)$$

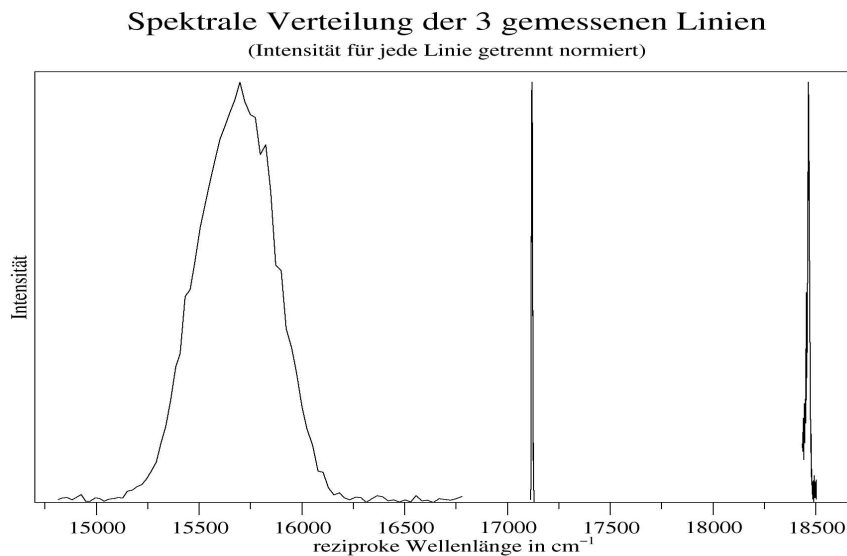
$$\delta = (1346,8 \pm 0,5)$$

$$\Gamma = (5,7 \pm 0,3)$$

Wie zu erwarten differieren die Werte für den nichtresonanten Anteil. Aus den beiden Kurven wird ersichtlich, daß es am Fuß der Verteilung zu Abweichungen kommt. Die Hauptursache hierfür ist die spektrale Breite des Pumplasers. In diesem Bereich spielt der nichtresonante Anteil die Hauptrolle, die Abweichungen sind also nicht verwunderlich.

Interessant ist vielmehr, daß der den Kurvenverlauf stark beeinflussende Dämpfungsfaktor in beiden Anpassungen nahezu übereinstimmt. Das weist darauf hin, daß unsere Hypothese in bezug auf das Schwingungsverhalten zwischen den Benzolmolekül und dem NO<sub>2</sub>-Rest bzw. den Intensitätsverlauf der CARS-Linie richtig ist.

Abschließend haben wir noch einmal alle 3 Spektren in einem Graphen zusammengefasst, um die relative Position der Linien und ihre Breite zu verdeutlichen. Zu beachten ist, daß die Intensitäten nicht maßstabsgerecht sind.



## Literatur

- [1] Gesine Steudle, *Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung*, Versuchsanleitung, MBI Berlin
- [2] *Technisches zum CARS-Versuch*, MBI Berlin
- [3] C. W. Thiel, *Four-Wave Mixing and its Applications*
- [4] Landolt-Börnstein, New Series, Group III (Condensed Matter), Volume 38B
- [5] Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992