

**Weiterentwicklung und Einsatz eines Mess-Systems
mit asynchroner Abtastung zur
zeitaufgelösten Terahertz-Spektroskopie an Gasen**

Von der Fakultät für Elektrotechnik
der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bernhard Heinemann
aus Koblenz

Koblenz 2013

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Hermann Harde

2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Detlef Kip

Abschluss der mündlichen Prüfung: 07. August 2014

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Erzeugung von THz-Strahlung	4
1.2 Elektro-optischer Nachweis von THz-Strahlung	5
1.2.1 Prinzipielle Funktionsweise der elektro-optischen Detektion	5
1.2.2 Zusammenhänge beim elektro-optischen Detektionsschema	6
1.2.3 Einschränkungen	10
1.3 ASOPS - Ein Messverfahren im Zeitbereich	12
1.3.1 Grundlegende Zusammenhänge im ASOPS-System	14
1.3.2 Betrachtung im Frequenzbereich	18
1.3.3 Kreuzkorrelation	21
1.3.4 Mittelwertbildung zur Verbesserung des SNR	23
1.3.5 Triggersignal	24
1.3.6 Jitter	26
1.3.7 Stabilitätskriterien für ASOPS-Systeme	28
1.3.8 Anforderungen an die Qualität des Triggersignals	34
1.3.9 Abhängigkeiten der Parameter	35
1.4 Molekülspektroskopie	37
1.4.1 Komplexe elektrische Suszeptibilität	37
1.4.2 Entstehung von Rotationslinien	39
1.4.3 Linienformen	41
1.4.4 Molecular Response Theory	46
1.4.5 Experimentelle Bestimmung von Absorption, Dispersion und elektrischer Suszeptibilität	47
1.4.6 Simulation und Fitting	50
2 Beschreibung des verwendeten ASOPS-Systems	52
2.1 Laserstrahlquellen	53
2.1.1 Allgemeines	53
2.1.2 Verstimmbare Repetitionsraten	53
2.1.3 Pulsdauern	55
2.2 Stabilisierung der Repetitionsraten	55
2.2.1 Photodetektor-Module	56
2.2.2 Fehlersignaleinheit	56
2.2.3 Schleifenverstärker	58
2.2.4 Stabilisierung der absoluten Repetitionsraten	58

2.3 Erzeugung und Führung der THz-Strahlung	60
2.3.1 THz-Emitter Tera-SED	60
2.3.2 THz-Strahlführung	62
2.4 Detektor-Aufbau	63
2.5 Datenerfassung	64
2.5.1 Hardware	64
2.5.2 Triggersignal-Erzeugung	65
2.5.3 Software	68
2.6. Peripherie	70
2.6.1 Führung und Lagerung der Gase	70
2.6.2 Reduktion des Wassereinflusses	70
3 Charakterisierung des verwendeten ASOPS-Systems	71
3.1 Laserstrahlung	71
3.1.1 Zeitliches Pulsprofil	71
3.1.2 Spektrum	72
3.1.3 Pulsenergie und Leistung	73
3.1.4 Beugungsmesszahl M^2 und Strahldivergenz	73
3.1.5 Bestimmung des Strahldurchmessers	73
3.2 Langzeitstabilität, Kurzzeitstabilität und Jitter	74
3.2.1 Timing-Jitter der Laserpulse	74
3.2.2 Timing-Jitter zwischen DBM-Trigger und THz-Pulsformen	75
3.2.3 Timing-Jitter der THz-Pulsform	75
3.3 THz-Emitter und THz-Strahlung	77
3.3.1 Elektrische Feldstärke der THz-Strahlung	77
3.3.2 Polarisation der THz-Strahlung	77
3.3.3 THz-Emitter	77
3.4 Detektor-Aufbau	79
3.4.1 Quantitative Auswirkung der THz-Feldstärke auf die Abtast-Pulsintensität	79
3.4.2 Beschränkung des analysierbaren Frequenzbereichs	79
3.5 Signal-Eigenschaften	80
3.5.1 Dynamikbereich und Signal-Rausch-Verhältnis	80
3.5.2 Nutzbare Bandbreite	82
3.6 Dauer der Datenerfassung	82

4	Messung an Gasen	85
4.1	Messdatenanalyse	86
4.1.1	Besonderheiten im Zeitbereich	87
4.1.2	Besonderheiten im Frequenzbereich	91
4.1.3	Aufbereitung der Messdaten	92
4.2	Simulation und Fitting	93
4.2.1	Die Serie der Halogenalkane	93
4.2.2	Die vermessenen Gase	98
4.3	Molekulare Reaktionszeit	107
4.3.1	Bestimmen der molekularen Reaktionszeit τ_c von CH ₃ Cl, CH ₃ Br, CH ₃ I, CHF ₃	107
4.3.2	Abhängigkeit vom Trägheitsmoment	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	113
Anhang		
A.1	Zitierweise, Symbole und Konstanten	A-1
A.1.1	Zitierweise	A-1
A.1.2	Symbole	A-1
A.1.3	Konstanten	A-6
A.2	Literaturverzeichnis	A-7
A.3	Abkürzungsverzeichnis	A-15
A.4	Verzeichnis der verwendeten Geräte, Komponenten und Software	A-17
A.4.1	Geräte	A-17
A.4.2	Opto-elektronische und elektronische Komponenten	A-19
A.4.3	Optische Komponenten	A-20
A.4.4	Software	A-20
A.5	Herleitung der Stabilitätskriterien aus Kapitel 1.3.7	A-21
A.5.1	Ideale Bedingungen	A-21
A.5.2	Zulässige Abweichungen	A-23
A.5.3	Erweiterte Stabilitätsgrenzen	A-25
A.6	Lebenslauf des Autors	A-27

EINLEITUNG

Terahertz (1 THz = 10^{12} Hz) ist die Einheit für die Frequenz elektromagnetischer Felder des fernen Infrarot. Mit THz-Strahlung wird allgemein Strahlung bezeichnet, welche eine signifikante spektrale Leistung im Bereich von ungefähr 10^{11} Hz bis 10^{13} Hz aufweist. Die Grenzen sind nicht genormt, so findet man in der Literatur Angaben für den Beginn des THz-Frequenzbereichs zwischen 0,1 THz und 0,3 THz und für das Ende zwischen 10 THz und 30 THz. Er überlappt daher mit dem klassischen Mikrowellenbereich auf der langwelligen Seite und mit dem Infrarotbereich am kurzwelligen Ende.

Eine Definition des THz-Bereichs aus historischer Sicht ist schon dadurch gegeben, dass bis Anfang der 1980er Jahre nur sehr begrenzte technische Möglichkeiten zur Erzeugung, Übertragung oder Detektion von Strahlung dieser Frequenzen zur Verfügung standen [1]. Die Erzeugung und der Nachweis des zeitlichen Verlaufs von elektromagnetischen THz-Pulsen mit Hilfe von Laser-Pulsen und fotoleitenden Schaltern durch Auston et al. im Jahr 1980 [2] kann als Geburtsstunde der modernen THz-Technik bezeichnet werden. Seitdem wurden zahlreiche Quellen und Nachweismethoden entwickelt, teilweise auch getrieben von der immer größer werdenden und inzwischen unüberschaubaren Zahl möglicher Anwendungen für THz-Strahlung. Trotz des rasanten Fortschritts ist die Nutzung dieses Spektralbereiches auch heute noch stark vom technologischen Fortschritt abhängig [3].

Die Dauer des elektrischen Feldverlaufs von THz-Pulsen ist mit weniger als einer Pikosekunde wesentlich kleiner als die Zeitauflösung der schnellsten Oszilloskope. Ein Verfahren, um solche schnelle Transienten dennoch im Zeitbereich zu erfassen, wird Asynchronous Optical Sampling (ASOPS) genannt und beruht auf dem Stroboskopeffekt. Dabei wird das schnelle und notwendigerweise periodische THz-Signal bei unterschiedlichen Phasen aufeinanderfolgender Perioden abgetastet und aus diesen Abtastungen rekonstruiert. Das gleiche Prinzip ist unter anderem von Sampling-Oszilloskopen bekannt, welche nach dem Equivalent Time Schema arbeiten, um periodische und ultrakurze elektrische Signale zu erfassen [4].

Beim Asynchronen Optischen Sampling werden die periodisch wiederkehrenden THz-Pulse mittels eines geeigneten Detektors durch optische Laser-Pulse abgetastet, deren Repetitionsrate von der Wiederholrate der THz-Pulse leicht abweicht. Hier ist eine präzise zeitliche Korrelation der Pulse untereinander und bezüglich des Triggerereignisses für die Datenerfassung von großer Bedeutung.

Als ingenieurwissenschaftliche Leistung wurden im Rahmen dieser Dissertation zum einen die elementaren Zusammenhänge aller relevanten Einflussgrößen eines ASOPS-Systems hergeleitet sowie Anforderungen an die Timing- bzw. Frequenz-Stabilität der verwendeten Komponenten abgeleitet. Zum anderen stellt die Entwicklung eines Triggersignal-Generators auf Basis einer optischen Kreuzkorrelation eine innovative Grundlage dar für quasi jitterfreie Beziehungen zwischen THz-Signal und Trigger-Impulsen.

Wenn die Größenordnung von Zeit und Raum extrem klein ist, versagt oft die klassische Mechanik und Probleme werden dann mit der Quantenmechanik beschrieben. Quantenmechanische

Systeme wechseln von einem diskreten Zustand in einen anderen. Doch was passiert währenddessen? Gibt es überhaupt ein Zwischendrin?

Mit der Molecular Response Theory wurde 1997 ein interessanter Ansatz von Harde et al. vorgestellt, um der Frage nach der Dauer quantenmechanischer Übergänge bei rotierenden Gas-molekülen auf den Grund zu gehen. Danach wirkt sich die molekulare Übergangszeit als Beitrag in den Flanken der Absorptions- und Dispersionslinien im Frequenzbereich aus. Zur Untermauerung der Theorie wurden damals für die Halogenalkane Methylfluorid und Methylchlorid die Übergangszeit bestimmt und die Spektren sowohl simuliert als auch in sehr guter Übereinstimmung gemessen. Der relevante spektrale Bereich liegt bei einigen THz. [5]

Als Anwendung des verbesserten ASOPS-Systems wurden für diese Dissertation die Übergangszeiten u. a. der Halogenalkane Methylbromid und Methyljodid bestimmt. Die ausgewerteten Daten sind konform mit den Aussagen der Molecular Response Theory.

Im ersten Kapitel sind die Grundlagen in Bezug auf Erzeugung und Nachweis von THz-Strahlung sowie zur Molekülspektroskopie aufgeführt, soweit sie für diese Arbeit relevant sind. Das Kapitel enthält außerdem die Ausarbeitung zum Asynchronen Optischen Sampling. In Kapitel 2 werden die kommerziellen und die selbst erstellten Anteile des verwendeten experimentellen Systems detailliert beschrieben. In Kapitel 3 ist das System in Bezug auf die maßgeblichen Eigenschaften charakterisiert. Nach der Auswertung der Messdaten und deren Einordnung in den Kontext der Molecular Response Theory in Kapitel 4 schließt Kapitel 5 mit einer kurzen Zusammenfassung die Arbeit ab.

1 GRUNDLAGEN

Viele aus polaren Molekülen bestehende Gase weisen deutliche Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung im THz-Frequenzbereich auf. Absorption und Dispersion der THz-Strahlung werden dabei durch die komplexe elektrische Suszeptibilität des Gases bestimmt. Dieser charakteristische und frequenzabhängige Materialparameter gibt an, wie gut das Gas durch das THz-Feld makroskopisch polarisierbar ist [6].

Die THz-Strahlung wird hier durch elektro-magnetische Pulse bereitgestellt, welche ein signifikantes Spektrum im THz-Bereich aufweisen. Im Allgemeinen ist das Spektrum der THz-Pulse komplex im mathematischen Sinne. Der Realteil repräsentiert das Phasenspektrum, der Imaginärteil steht für das Amplitudenspektrum [7], beide Anteile werden durch die elektrische Suszeptibilität des Gases beeinflusst. Beim Durchlaufen eines solchen Pulses durch ein polares Gas sind die Informationen über Absorptions- und Dispersionseigenschaften des Gases also im komplexen Spektrum des transmittierten Pulses enthalten.

Möchte man die charakteristische elektrische Suszeptibilität eines polaren Gases messen, benötigt man ein System, dessen THz-Strahlquelle und THz-Detektor Rückschlüsse auf Betrag und Phase des elektromagnetischen Feldes zulassen, nachdem es durch die Gasprobe beeinflusst worden ist. Zeitlich inkohärente Strahlungsquellen, bei denen keine feste Phasenbeziehung einzelner Teilwellen untereinander besteht [7], sind dafür nicht geeignet, weil dann nur das Leistungs- bzw. Amplitudenspektrum zur Verfügung steht.

Amplituden- und Phasenspektrum ergeben sich aus der Fourier-Analyse von zeitlich periodischen Signalen [8], deshalb wird THz-Spektroskopie häufig durch Messungen im Zeitbereich durchgeführt. Bei der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie, der so genannten THz Time-Domain Spektroskopie (TTDS), misst man den zeitlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke von THz-Pulsen, und zwar einmal ohne und einmal mit dem zu untersuchenden Gas im THz-Strahlengang. Aus dem Vergleich beider Puls-Spektren kann dann das Absorptions- und Dispersionsspektrum bzw. die elektrische Suszeptibilität errechnet werden. [9]

Im Rahmen des Grundlagenkapitels wird in Abschnitt 1.1 eine kurze Einführung in die optoelektronische Erzeugung von THz-Strahlung gegeben. Dieser Abschnitt ist bewusst sehr kurz gehalten, weil für diese Arbeit ein handelsüblicher THz-Emitter genutzt wurde, der einfach von einem gepulsten Laser beleuchtet werden muss. Abschnitt 1.2 ist dagegen ausführlicher und vermittelt die Grundlagen für die elektro-optische Detektion der THz-Pulse. Das Verständnis der dargelegten Zusammenhänge ist wichtig, um das Mess-System richtig aufbauen und justieren zu können. Abschnitt 1.3 behandelt die analytische Beschreibung des zugrunde liegenden ASOPS-Messverfahrens. Dieser Abschnitt bildet den Schwerpunkt von Kapitel 1. Zum Abschluss des Kapitels wird in Abschnitt 1.4. der theoretische Unterbau für die hier relevanten Bereiche der Molekülspektroskopie und als deren Teil die Molecular Response Theorie als Anwendungsfall dieser Arbeit zusammengefasst.

1.1 Erzeugung von THz-Strahlung

Die meisten Methoden zur Erzeugung von THz-Strahlen nutzen ultrakurze Laserpulse, welche mit Materie interagieren und über den einen oder anderen physikalischen Effekt zur Abstrahlung von THz-Wellen führen. [3]

Die erste Quelle für die Erzeugung und nicht-leitungsgebundene Übertragung von THz-Signalen war ein fotoleitender Schalter, der nach seinem Erfinder auch Auston-Schalter genannt wird [2] [10]. Bei diesen Emittlern spricht man auch von opto-elektronischer THz-Strahlerzeugung. Diese ist Grundlage des verwendeten THz-Emitters und wird weiter unten kurz erläutert.

Weitere Verfahren zur Erzeugung von THz-Strahlung sind u. a. die optische Gleichrichtung [11], Foto-Mixer [12], Quantenkaskadenlaser [1] [13] und Wechselwirkungen von Hochenergie-Laserstrahlung mit relativistischen Elektronenstrahlen oder Plasmen [14].

Fotoleitende THz-Emitter und solche, die auf optischer Gleichrichtung basieren, sind auf Grund der relativ kostengünstigen Realisierung und einfachen Handhabung am weitesten unter den Anwendern der TTDS verbreitet. Kryogene Kühlung oder extrem leistungsfähige Lasersysteme sind dabei nicht nötig. Die Quellen mit der höchsten THz-Pulsleistung sind jedoch die Plasma-basierten Emitter, hier sind sehr hohe gepulste THz-Feldstärken in der Größenordnung GV/m theoretisch möglich. [3] [14]

Die Erzeugung von THz-Strahlung wurde in den letzten 25 Jahren ausführlich beschrieben, so dass hier mit den genannten Quellen nur noch ein Verweis auf aktuelle Literatur bezüglich Entwicklungsstand und Anwendungsbereiche der verschiedenen THz-Quellen hinreichend sein mag.

Der verwendete THz-Emitter basiert auf dem fotoleitenden Prinzip. Deswegen wird für diesen Typ die prinzipielle Funktionsweise in wenigen Sätzen zusammengefasst.

Ein Auston-Schalter besteht aus einer elektrisch leitfähigen Dipolstruktur, welche auf einer sehr dünnen Halbleiterschicht, z. B. Silizium, aufgebracht ist. Die Halbleiterschicht selbst wird von einem Substrat getragen, welches für THz-Strahlung transparent ist. Bei Auston et al. wurde Saphir als Substrat verwendet. Bei dem Schema in Abbildung 1 wird der eigentliche Dipol aus den beiden kurzen Leitungsstückchen gebildet. Die langen Streifenleitungen dienen der Zuführung der Vorspannung. [10]

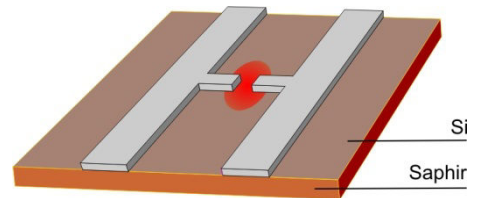


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Auston-Schalters zur opto-elektronischen THz-Pulserzeugung.

Durch Beleuchten der Silizium-Schicht mit Laserstrahlung werden freie Ladungsträger generiert, welche durch die bereitgestellte Vorspannung beschleunigt werden. Die veränderte Leitfähigkeit führt zu einer veränderten Stromdichte und verursacht so die Abstrahlung elektromagnetischer Wellen über die Dipolstruktur. Auf Grund der sehr kurzen anregenden Laser-Pulsdauer weist die Abstrahlung des Dipols ein entsprechendes Spektrum im THz-Frequenzbereich auf. Voraussetzung hierfür ist, dass die Silizium-Schicht bei der Herstellung des Auston-Schalters hochenergetisch bestrahlt wird. Dadurch verringert sich die Relaxationszeit der Ladungsträger erheblich [15]. Zusätzlich zur beschriebenen Ladungsträgererzeugung durch Absorption können, abhängig

vom gewählten fotoleitenden Material, auch nichtlineare Effekte wie optische Frequenzmischung zum THz-Puls beitragen. [16]

1.2 Elektro-optischer Nachweis von THz-Strahlung

Wenn der zeitliche Verlauf der elektrischen THz-Feldstärke direkt oder indirekt erfasst wird, lassen sich sowohl das Amplituden- als auch das Phasenspektrum und damit das vollständige komplexwertige Frequenzspektrum [17] der THz-Pulse auswerten.

Krishna et al. haben einen umfassenden Überblick über die Entwicklung von THz-Detektoren in den letzten Jahren zusammengestellt [3]. Dazu gehören unter anderem Detektoren, die auf dem Bolometer-Prinzip, auf Schottky-Dioden, auf Feldeffekt-Transistoren und auf High-Electron-Mobility Transistoren beruhen. Auch für die phasensensitive Detektion von THz-Pulsen werden Systeme angeführt. Es existieren zahlreiche Varianten von Strukturen und Materialien, die meist für spezielle Anwendungen entwickelt bzw. angepasst wurden. Davon basieren viele auf dem fotoleitenden Abtasten mit Auston-Schaltern oder daraus abgeleiteten Strukturen, auf dem elektro-optischen Abtasten und auf Detektoren mit speziellen Wellenleitern. Eine etwas ältere, dafür sehr detaillierte Übersicht über Techniken zum Nachweis von THz-Strahlung ist in [18] zu finden.

In diesem Kapitel wird das elektro-optische Abtasten näher betrachtet, da es Grundlage des experimentellen Anteils dieser Arbeit ist.

1.2.1 Prinzipielle Funktionsweise der elektro-optischen Detektion

Der elektro-optische Effekt beschreibt allgemein die Änderung des Brechungsindex eines geeigneten Materials, wenn in diesem ein elektrisches Feld vorhanden ist. Beispielsweise weisen Kristalle ohne Inversionssymmetrie diesen Effekt auf [19, p. 246]. Vom linearen elektro-optischen Effekt spricht man, wenn die Brechungsindexänderung proportional zur verursachenden elektrischen Feldstärke ist. Das bekannte Phänomen der permanenten Doppelbrechung wird durch dauerhaft unterschiedliche Brechungsindizes für Lichtstrahlen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung verursacht. Der elektro-optische Effekt dagegen induziert oder verändert eine Doppelbrechung in einem Kristall über ein in geeigneter Weise an den Kristall angelegtes elektrisches Feld. [20] [21]

Für die zeitaufgelöste Detektion von THz-Pulsen macht man sich diesen Effekt zunutze, indem die elektrische Feldkomponente des THz-Pulses in einem elektro-optischen Kristall die Ausbreitungseigenschaften für einen optischen Laserpuls und damit die Elliptizität der Laserpuls-Polarisation im Kristall ändert. Diese Änderung ist mit Hilfe geeigneter optischer Bauelemente nachweisbar. Sie stellt also ein Maß für das vorherrschende elektrische THz-Feld im Kristall zum Zeitpunkt des räumlichen Zusammentreffens beider Pulse dar. Der Laserpuls wird Abtast-Puls genannt, weil er vermittels des elektro-optischen Effekts die THz-Feldstärke abfragt. Um den zeitlichen Verlauf des THz-Pulses abzutasten, muss eine Phasendifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden THz-/Abtast-Pulspaaren eingeführt und von Pulspaar zu Pulspaar verändert werden. [9] [22] [23]

1.2.2 Zusammenhänge beim elektro-optischen Detektionsschema

Das elektro-optische Detektionsschema setzt sich aus einer Wirkungskette von verschiedenen Elementen zusammen, welche nachfolgend näher erläutert wird.

1.2.2.1 Modulation der Brechungsindizes des Kristalls

Die beschriebene Vorgehensweise ist eng an das Schema von Yariv [19] angelehnt und wurde auf die hier gültigen Gegebenheiten angepasst. Auch wenn Yariv den elektro-optischen Effekt in Bezug auf elektrische Felder betrachtet, welche über eine Spannungsquelle und Elektroden im Kristall realisiert werden, sind seine Ausführungen in modifizierter Form für die THz Time-Domain Spektroskopie anwendbar.

Das Brechungsindexellipsoid eines Kristalls hat allgemein die Form

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (\text{Gl. 1})$$

Dabei sind x , y und z die Koordinatenachsen bezüglich des Kristallgitters. n_x , n_y und n_z entsprechen den halben Längen der Hauptachsen des Ellipsoids [24, p. 86] und sind die jeweiligen Brechungsindizes für Licht, welches in x -, y - bzw. z -Richtung polarisiert ist.

In dieser Arbeit wird ein Kristall aus Zink-Tellurit (ZnTe) als elektro-optischer Modulator verwendet. ZnTe gehört zu den Zinkblende-Kristallen und damit zur kristallographischen Punktgruppe $\bar{4}3m$ ¹, der elektro-optische Tensor weist nur an den Stellen $r_{41} = r_{52} = r_{63}$ von Null verschiedene Werte auf [19, p. 249]. ZnTe ist nicht permanent doppelbrechend, im weiteren Verlauf wird daher $n_x = n_y = n_z = n_0$, so dass Gleichung 1 die Gestalt einer Kugeloberfläche beschreibt.

Das Brechungsindexellipsoid wird unter dem Einfluss eines elektrischen THz-Feldes $\vec{E}_{THz} = E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z$ so verzerrt und gedreht, dass es für ZnTe die Form

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + 2r_{41}(E_x yz + E_y xz + E_z xy) = 1 \quad (\text{Gl. 2})$$

annimmt.

Der hier verwendete ZnTe-Kristall ist so geschnitten, dass dessen Strahlein- und -austrittsflächen mit den Millerschen Indizes² (110) bezeichnet werden. Sowohl THz- als auch Abtast-Pulse fallen orthogonal ein. Demnach ist das elektrische Feld der THz-Strahlung, welches den elektro-optischen Effekt bewirkt, parallel zur (110)-Ebene ausgerichtet. Abbildung 2 verdeutlicht diese Situation.

¹ Notation nach Hermann-Mauguin-Symbolik

² Zur Bedeutung und Verwendung der Millerschen Indizes siehe [106].

Daraus folgt für die elektrischen THz-Feldkomponenten $E_x = -E_y$, und aus Gleichung 2 wird

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + 2r_{41}(E_x(yz - xz) + E_zxy) = 1. \quad (\text{Gl. 3})$$

Um die Brechungsindizes für die Abtast-Pulsausbreitung im Kristall zu bestimmen, ist das Brechungsindexellipsoid mit einer Ebene zu schneiden, die erstens orthogonal zur Ausbreitungsrichtung ist und zweitens durch den Ursprung des Koordinatensystems geht. Diese Ebene ist parallel zu den Strahldurchtrittsflächen des ZnTe. Die Schnittmenge selbst ist eine Ellipse, deren halbe Hauptachsen die Brechungsindizes der beiden ausbreitungsfähigen Lichtkomponenten repräsentieren.

Für die einfachere mathematische Behandlung dieses Problems ist zunächst das Brechungsindexellipsoid (Gleichung 3) durch eine Transformation des Koordinatensystems so auszudrücken, dass die Mischterme in yz , xz und xy möglichst verschwinden. Dies geschieht durch eine Drehung des Koordinatensystems um 45° um die z -Achse nach folgender Transformationsvorschrift [24, p. 95]:

$$\begin{aligned} x &= x' \cos 45^\circ - y' \sin 45^\circ \\ y &= x' \sin 45^\circ + y' \cos 45^\circ \\ z &= z' \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4})$$

Nach Einsetzen der Gleichungen 4 in Gleichung 3 und Sortieren der Terme nach den neuen Koordinatenachsen x' , y' und z' hat das Brechungsindexellipsoid dann die Form

$$x'^2 \left(\frac{1}{n_0^2} + r_{41} E_z \right) + y'^2 \left(\frac{1}{n_0^2} - r_{41} E_z \right) + \frac{z'^2}{n_0^2} + y' z' \sqrt{8} r_{41} E_x = 1. \quad (\text{Gl. 5})$$

Hier ist zwar noch immer ein Mischterm in $y' z'$ enthalten. Da jedoch die Ebene, welche mit dem Brechungsindexellipsoid geschnitten werden soll, im neuen Koordinatensystem durch $y' = 0$ beschrieben werden kann, ergibt sich als Schnittmenge eine einfache Lösung:

$$x'^2 \left(\frac{1}{n_0^2} + r_{41} E_z \right) + \frac{z'^2}{n_0^2} = 1 \quad (\text{Gl. 6})$$

Demnach sind bei senkrechtem Einfall von THz- und Abtast-Pulsen auf die (110)-Ebene eines ZnTe-Kristalls nur Abtast-Pulskomponenten entlang x' und z' mit den Brechungsindizes

$$\begin{aligned} n_{x'} &= 1 / \sqrt{(1/n_0^2 + r_{41} E_z)} \approx n_0 - \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_z \\ n_{z'} &= n_0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7})$$

ausbreitungsfähig.

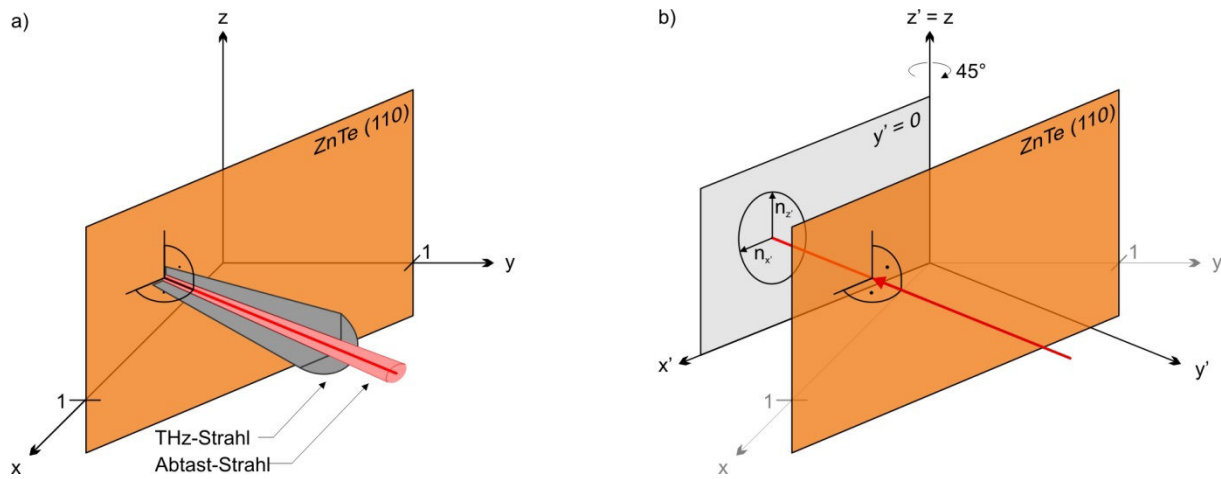


Abbildung 2: Schematische Darstellung des elektro-optischen Effekts; a) THz- und Abtast-Pulse treffen kollinear auf die Oberfläche des ZnTe-Kristalls. b) Durch das elektrische Feld der THz-Strahlung (nicht skizziert) werden die Brechungsindizes so beeinflusst, dass sich im ZnTe doppelbrechende Eigenschaften einstellen. Dargestellt ist hier auch die Ellipse als Schnittmenge des Brechungsindexellipsoids mit der Ebene $y' = 0$.

Gleichung 6 zeigt noch zwei weitere Sachverhalte. Zum einen ist in dieser Konfiguration die elektro-optische Modulation nur von E_z und nicht von E_x abhängig. Daher kann für maximale Effektausnutzung das elektrische THz-Feld parallel zur z -Achse ausgerichtet werden ($E_x = 0$). In diesem Fall verschwindet auch der letzte Mischterm aus Gleichung 5, das Brechungsindexellipsoid ist dann vollständig am gedrehten Koordinatensystem ausgerichtet.

Zum anderen geht aus Gleichung 6 hervor, dass lediglich die in x' -Richtung ausgerichtete Komponente der Abtast-Pulse durch die THz-Strahlung moduliert wird.

1.2.2.2 Induzierte Phasendifferenz

Die Polarisation des Abtast-Pulses ist allgemein elliptisch, wobei die Hauptachsen der Polarisationseellipse parallel zur Ebene $y'=0$ sind und bezüglich der z' -Achse beliebig orientiert sein können. Als Polarisationseellipse sei die Bahn definiert, welche entsteht, wenn die Spitze des elektrischen Feldvektors auf die Ebene $y'=0$ während einer Periodendauer projiziert wird [20].

Lineare oder zirkulare Polarisation stellen Sonderfälle der elliptischen Polarisation dar [20, p. 530]. Das elektrische Feld der Abtast-Pulse kann als Überlagerung von zwei linear polarisierten Komponenten in x' - und z' -Richtung interpretiert werden.

Die Phase dieser beiden Komponenten ändert sich während des Fortschreitens im Kristall der Dicke d um $\omega nd/c_0$, dabei ist ω die Kreisfrequenz der Abtast-Strahlung, c_0 ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit und $n = n_{x'}$ bzw. $n = n_{z'}$, so dass gilt:

$$\begin{aligned} E_{x'}(t) &= A_{x'0} \cos(\omega t - \frac{\omega}{c_0} n_{x'} d) \\ E_{z'}(t) &= A_{z'0} \cos(\omega t - \frac{\omega}{c_0} n_{z'} d) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 8})$$

Dabei sind $A_{x'0}$ und $A_{z'0}$ die Amplituden der beiden Feldkomponenten.

Nach Durchlaufen des Kristalls haben beide Anteile des Abtast-Pulses eine zusätzliche Phasendifferenz Γ von $\omega d(n_{z'} - n_{x'})/c_0$ zueinander, also mit Gleichung 7:

$$\Gamma = \frac{\omega}{c_0} d \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_z \quad (\text{Gl. 9})$$

Hieraus kann die Änderung des Polarisationszustands der Abtast-Pulse nach Durchlaufen des Kristalls bestimmt werden. Dazu ist die neu induzierte Phasendifferenz aus Gleichung 9 dem ursprünglichen Phasenunterschied der x' - und z' -Komponenten vor dem Durchlaufen des Kristalls hinzu zu addieren. Ein Beispiel für ursprünglich zirkulare Abtast-Pulse ist in Abbildung 3 gezeigt.

Die Orientierung der Polarisationsellipse bezüglich der z' -Achse ändert sich durch den zusätzlichen Phasenunterschied nicht, lediglich die Elliptizität wird beeinflusst. Dieser Umstand ist für die Konfiguration der Polarisationsoptik und des Photodetektors von Bedeutung.

1.2.2.3 Konfiguration zur Detektion der Polarisationsänderung

Die geläufige Konfiguration zum Auswerten des elektro-optischen Effekts in der TTDS wird nach dem *differential-detection-Prinzip* [25] umgesetzt. Dieses basiert darauf, dass ein zirkular polarisierter Abtast-Strahl durch die zusätzliche Phasenverzögerung im Kristall leicht elliptisch polarisiert wird. Die beiden Hauptachsen der Polarisationsellipse weichen nun gegenläufig von der Kreisform ab und orientieren sich entlang der beiden Geraden g_1 und g_2 , welche durch $x' = z'$ bzw. durch $x' = -z'$ definiert sind. In Abbildung 3 sind die Feldkomponenten des Abtast-Strahls nach Gleichung 8 für ωt von 0 bis 2π gegeneinander aufgetragen, so dass die Polarisationsellipse dargestellt wird. Die ursprüngliche Phasendifferenz der Komponenten vor dem Kristall beträgt $\pi/2$. Nach dem Durchlaufen des Kristalls ist die Differenz aufgrund der momentanen THz-Feldstärke um $\pi/10$ verringert.

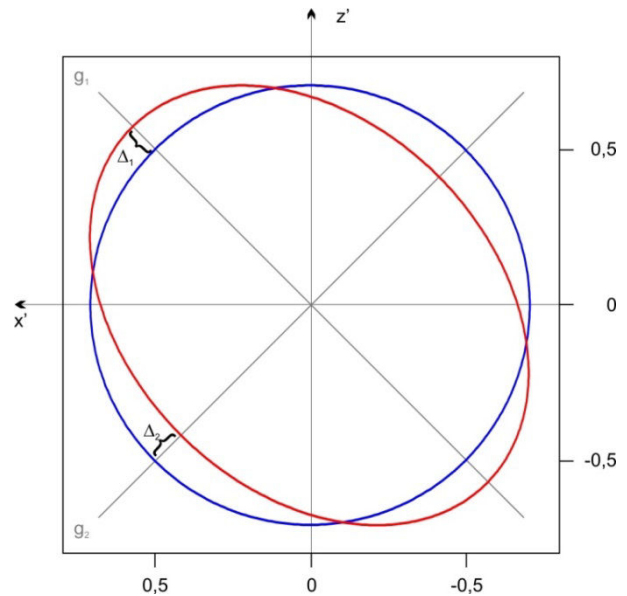


Abbildung 3: Änderung der zirkularen Polarisation (blau) in eine elliptische Polarisation (rot) der Abtast-Pulse durch eine zusätzliche Phasendifferenz von $\Gamma = \pi/10$.

Ein polarisierender Strahlteiler³ wird als Analysator nun so angeordnet, dass die Feldkomponenten entlang g_1 und g_2 separiert werden. Zwei nachgeschaltete Photodetektoren liefern in Kombination mit einem Differenzverstärker das vom THz-Feldverlauf abhängige Signal. Auf Grund der Differenzbildung beider Teilsignale verschwindet der Gleichanteil; der Betrag der Abwei-

³ Als Strahlteiler wird gewöhnlich ein Wollaston-Prisma genutzt [105].

chungen von der zirkularen Polarisierung addiert sich hingegen. Beim differential-detection-Schema wird zwar der Gleichanteil, nicht aber das Rauschen der beiden Teilstrahlen eliminiert. Das Rauschen summiert sich trotz Differenzbildung im Gesamtsignal, da es statistisch ist. Zudem ist der Pegel des Schrotrauschens generell hoch, weil die Teilstrahlen mit ihrem großen Gleichanteil eine starke Aussteuerung der Photodetektoren bewirken.

Für diese Arbeit wurde eine vom differential-detection-Schema abgeleitete Konfiguration genutzt, wie sie in [26] beschrieben ist. Anstatt beide Teilstrahlen zu detektieren und anschließend die Differenz zu bilden, wird lediglich ein Teilstrahl, z.B. derjenige mit Polarisationsänderung entlang g_1 , von einem Photodetektor aufgenommen. Dieser ist AC-gekoppelt, so dass das Signal nur einen durch E_{THz} veränderten Abtast-Puls-Anteil und nicht den Gleichanteil enthält.

Im Vergleich zur differenziellen Detektion wird hier zwar auf die Hälfte der Signalamplitude verzichtet [26]. Dafür ist jedoch auch nur die Hälfte des Rauschens enthalten und ein weiterer Verarbeitungsschritt sowie eine eventuelle Verfälschung des Signals im Differenzverstärker entfallen.

1.2.3 Einschränkungen

Um die qualitativen Zusammenhänge der elektro-optischen Detektion, wie in Kapitel 1.2.2 dargestellt, zu erläutern, ist die vereinfachte Betrachtung des Abtast-Lasers als monochromatische Lichtquelle hinreichend. Allgemein sind die Brechungsindizes n_0 , n_x und n_z sowie der elektro-optische Koeffizient r_{41} jedoch keine Konstanten, sondern von der Wellenlänge des Abtast-Lasers abhängige Parameter. Außerdem ist der Brechungsindex des Detektorkristalls für die THz-Strahlung generell verschieden von dem für die Abtast-Pulse.

Mit Group-Velocity-Mismatch (GVM) wird der Unterschied der Gruppen- bzw. Phasengeschwindigkeiten zwischen Abtast- und THz-Pulsen im elektro-optischen Kristall bezeichnet. Für die breitbandigen THz-Pulse sind, bezogen auf die Trägerfrequenz, der Brechungsindex und die Phasengeschwindigkeiten von der Frequenz abhängig. Darum ist die Wirkung des durch die THz-Pulse induzierten elektro-optischen Effekts auf die kollinear propagierenden Abtast-Pulse eingeschränkt, und zwar umso mehr, je länger der Weg durch den Kristall und je größer die GVM-Fehlanpassung ist. [27] [28] [29]

Zur besseren Unterscheidung beider Strahlungsquellen bezieht sich im Folgenden die Wellenlänge λ auf die Abtast-Strahlung und die Kreisfrequenz $2\pi\nu$ auf die THz-Strahlung.

Wenn $\delta(\nu) = (n_g(\lambda_0) - n(\nu))d/c_0$ die über die Kristalldicke d kumulierte Zeitdifferenz zwischen Abtast-Puls und den THz-Frequenzanteilen ist, dann wird der normierte Frequenzgang $|G(\nu)|$ des Detektorkristalls nach [27] durch den Betrag von

$$G(\nu) = t(\nu) \frac{e^{i2\pi\nu\delta(\nu)} - 1}{i2\pi\nu\delta(\nu)} \quad (Gl. 10)$$

beschrieben.

Dabei ist $t(\nu) = 2/(n(\nu) + 1)$ der Fresnelsche Transmissionskoeffizient, $n_g(\lambda_0)/c_0$ die Gruppengeschwindigkeit der Abtast-Pulse und $n(\nu)/c_0$ die THz-Phasengeschwindigkeit.

In Abbildung 4 ist die Kennlinie $|G(\nu)|$ für vier verschiedene Kristallstärken gezeigt. Zur Berechnung wurde der Brechungsindex $n(\nu)$ aus den in [30, p. 757] gelisteten Werten für ZnTe im Bereich von 1 bis 5 THz durch die Funktion $n(\nu)_{\text{ZnTe}} = 2,99 + 4 \cdot 10^{-6} e^{\nu/4 \cdot 10^{11} \text{ Hz}}$ angepasst. Der Brechungsindex $n(\lambda_{0; 800 \text{ nm}})$ ist 2,853 [30, p. 756].

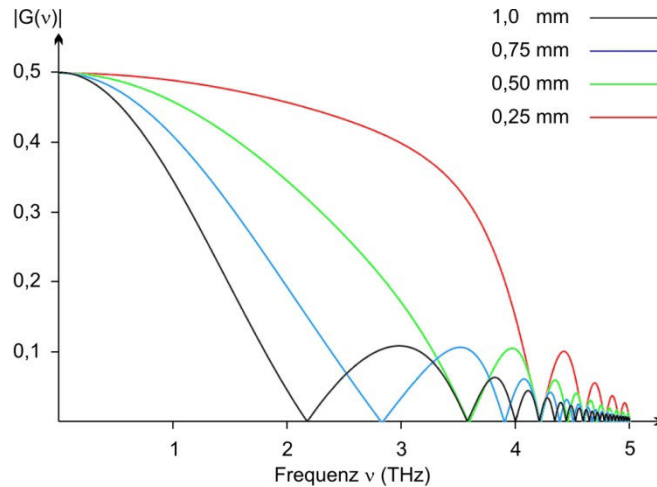


Abbildung 4: normierter Frequenzgang von ZnTe als elektro-optischer Modulator für verschiedene Kristallstärken (Abbildung nach [27]).

Charakteristisch im Frequenzgang sind die von der Kristalldicke abhängigen, für elektro-optische Modulation blinden, Stellen. Bei der Berechnung der Kurven wurden jedoch weder Mehrfachreflexionen an den Kristallflächen noch die räumliche Verteilung der elektrischen Felder oder die spektrale Verteilung der Abtast-Pulse berücksichtigt. Daher sind diese Nullstellen in realen Messungen zwar noch im Spektrum bemerkbar, allerdings nicht in der oben skizzierten Deutlichkeit.

Neben der Frequenz-Charakteristik ist auch die Stärke der elektro-optischen Modulation ein Kriterium zur Auswahl der Kristalldicke. Die Proportionalität zwischen der durch THz-Strahlung induzierten Modulation und der Dicke [27] ist in der normierten Darstellung der Kurven in Abbildung 4 nicht berücksichtigt.

Eine weitere zu berücksichtigende Einschränkung ist die Absorption der THz-Strahlung im Kristall durch optische Phononenresonanzen und Verluste durch den Reststrahlen-Effekt. Diese liegen für gebräuchliche elektro-optische Kristalle wie in Abbildung 5 zu sehen bei einigen THz und verursachen, dass das Spektrum der THz-Pulse in diesem Bereich nicht detektiert werden kann. [27] [31] [32] [33]

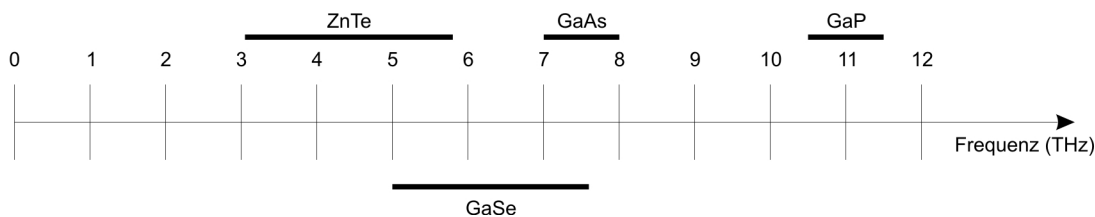


Abbildung 5: Bereiche bei einigen elektro-optischen Kristallen, welche wegen Gitterresonanzen und Reststrahlbändern für die TTDS beeinträchtigt sind. Daten nach [27] [31] [32] [33].

Bakker et al. haben Dispersion, Absorption, Gitterresonanzen und Phasengeschwindigkeitsanpassung in Bezug auf die elektro-optische Detektion von THz-Pulsen untersucht und beschrieben [34]. Gallot und Grischkowsky betrachteten die Auswirkungen dieser Effekte ebenso sehr ausführlich und modellierten dabei die elektro-optische Modulation der Abtast-Pulse im Frequenzbereich [35]. Sie zeigten aber auch, dass elektro-optisches Abtasten trotz der genannten Effekte wie Absorption einiger THz-Bereiche, Phononenresonanzen und Fehlanpassungen für die TTDS grundsätzlich geeignet ist.

1.3 ASOPS - Ein Messverfahren im Zeitbereich

Die THz Time-Domain Spektroskopie (TTDS) wird gewöhnlich als klassisches Pump-Abtast-Experiment ausgeführt, welches die besonderen Vorzüge Moden gekoppelter Laser ausnutzt. Weil solche Laser Pulszüge mit extrem stabilen Repetitionsraten emittieren, ist es möglich, zwischen den Pulszügen zweier Laser eine kleine, aber wohl definierte Phasendifferenz einzuführen. Wird diese Phasendifferenz auch noch kontrolliert verändert, so lässt sich mit dem einen Pulszug Materie anregen und mit dem anderen Pulszug der zeitliche Verlauf der Anregung mittels eines geeigneten Detektors abfragen. Durch diese Technik ist es möglich, einen sehr kurzen und ansonsten nicht zugänglichen Zeitbereich auf eine beobachtbare Skala zu transformieren. Diese Skala selbst wird lediglich von der Schrittweite und der Änderungsgeschwindigkeit der Phasendifferenz bestimmt. Die anregenden Laser-Pulse werden als Pump-Pulse bezeichnet, wohingegen die Abtast-Pulse diejenigen sind, welche im Detektor den Anregungszustand auswerten. Diesen Vorgang des Auswertens durch kurze Laserpulse kann man auch als optisches Abtasten bezeichnen.

Pump-Abtast-Experimente gibt es in zwei grundsätzlichen Varianten, die sich darin unterscheiden, auf welche Art und Weise die Phasendifferenz zwischen beiden Pulszügen variiert wird.

Inhärente Änderung der Phasendifferenz

Die Repetitionsraten zweier Moden gekoppelter Laser werden gegeneinander leicht verstimmt, so dass die Phasen von Pump- und Abtast-Pulsen kontinuierlich gegeneinander laufen, bis die Differenz 2π beträgt. Dies wiederholt sich periodisch mit dem Kehrwert der Repetitionsraten-differenz. Da beide Laser-Pulse nicht synchron zueinander sind, wird dieses Verfahren Asynchronous Optical Sampling, kurz ASOPS, genannt.

Pump- und Abtast-Pulszüge laufen gegeneinander, deshalb ist es unerlässlich, dass die Phasenbeziehungen innerhalb der jeweiligen Pulspaare am Detektor bekannt sind. Anderenfalls wäre es nicht möglich, das abgetastete Signal einer definierten Zeitbasis zuzuordnen. Da die Pulse beider

Laser jedoch mit sehr stabilen Repetitionsraten auftreten, ist die Phasenänderung von einem Puls paar zum Nächsten linear und gewährleistet somit eine äquidistante optische Abtastung des angeregten Zustandes.

Elzinga et al. stellten 1987 erstmals ein ASOPS-System vor und untersuchten damit die Fluoreszenzeigenschaften von Rhodamin B. Dieser Farbstoff wurde dabei von den Pulsen eines Farbstofflasers (Rhodamin 6G) angeregt, während der Pulszug eines zweiten Farbstofflasers genutzt wurde, um den zeitlichen Verlauf der Anregung abzufragen. Damit diente das Untersuchungsobjekt Rhodamin B als optischer Detektor. [36] [37]

Induzierte Änderung der Phasendifferenz

Der Pulszug eines Moden gekoppelten Lasers wird räumlich in den Pump- und den Abtast-Anteil aufgeteilt. Da sie aus einer Quelle stammen, sind die Pulse beider Teilstrahlen jederzeit synchron zueinander. Einer dieser beiden Teilstrahlen wird über eine variable optische Verzögerungsleitung gegenüber dem anderen Teilstrahl schrittweise oder kontinuierlich verzögert. Dadurch wird zwischen Pump- und Abtast-Pulsen eine kontrolliert einstellbare Phasendifferenz induziert, die es ermöglicht, alle Phasen des interessierenden Signals abzufragen.

Aufgrund der verwendeten Verzögerungsleitung wird diese Methode auch als Delayline-Verfahren⁴ bezeichnet. Es wurde zu Beginn der Pump-Abtast-Experimente genutzt und hinsichtlich der induzierten Verzögerung weiterentwickelt.

In der TTDS regen bei beiden angesprochenen Verfahren die Pump-Pulse die Entstehung von transienter THz-Strahlung an, deren zeitlicher Verlauf im Detektor durch die Abtast-Pulse ausgewertet wird (s. Kapitel 1.1 und 1.2). Weil jeder THz-Puls direkt aus einem Pump-Puls hervorgeht, gelten für alle THz-/Abtast-Pulspaare dieselben Phasenbeziehungen, wie für alle Pump-/Abtast-Pulspaare. Eingeschränkt wird diese Aussage lediglich durch einen konstanten Phasen-Offset im THz-Emitter, der von dem Prozess der THz-Pulserzeugung bestimmt wird.

Der Detektor liefert, je nach Ausführung, ein elektrisches oder ein optisches Signal, welches Informationen über Amplitude und Phase der THz-Pulse enthält und durch weitere Signalverarbeitung ausgewertet werden kann.

2005 stellten C. Janke et al. [38] und T. Yasui et al. [39] unabhängig voneinander erstmals ein TTDS-System vor, welches auf dem Prinzip des *Asynchronous Optical Sampling* basierte. Seither wird dieses Verfahren von vielen Forschergruppen in der THz-Technik angewendet. Es sind mittlerweile verschiedene kommerzielle THz-Spektrometer erhältlich, die auf ASOPS basieren [40] [41]. Für diese Arbeit wurde ein System der Firma GigaOptics, wie in Kapitel 2 beschrieben, verwendet und modifiziert. Die Prinzipskizzen in den Abbildungen 6 bis 8 verdeutlichen das ASOPS-Verfahren.

⁴ delay (engl.): Verzögerung

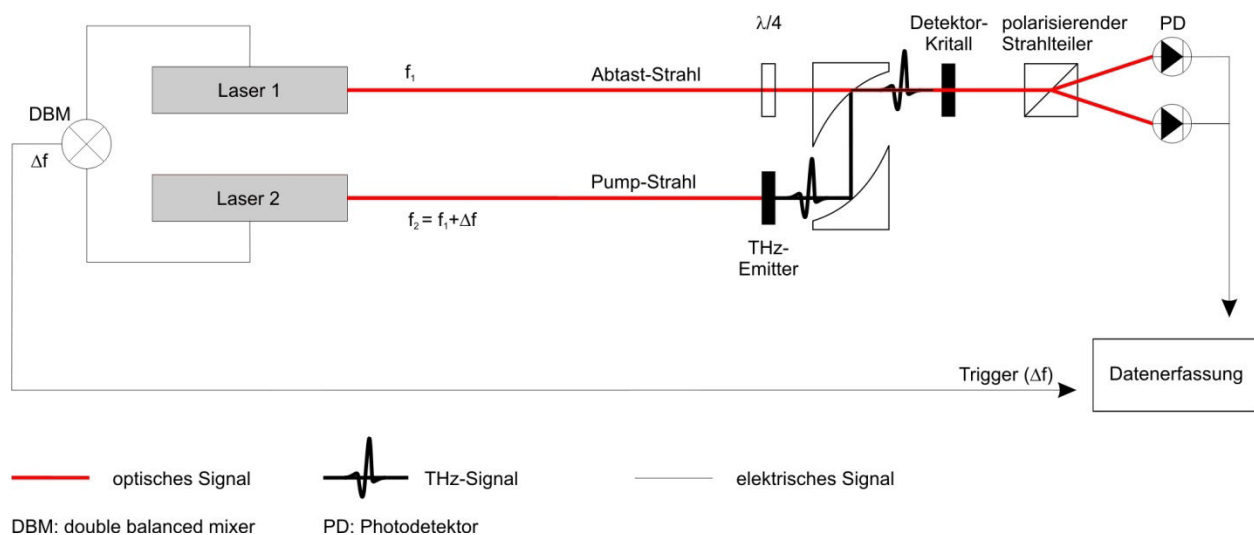


Abbildung 6: Grundsätzlicher Aufbau eines THz-Spektrometers nach dem ASOPS-Verfahren. Als Detektor wird hier ein elektro-optischer Kristall genutzt. Abbildung nach [26].

In Abbildung 6 sind zwei gepulste Laser gezeigt, deren Repetitionsraten im Abstand Δf aneinander gekoppelt sind. Der Pump-Strahl erzeugt im Emitter die THz-Pulse, welche über zwei Parabolspiegel mit den Abtast-Pulsen im Detektor kollinear überlagert werden. In den Zwischenraum der beiden Parabolspiegel wird die zu untersuchende Materialprobe positioniert.

Die Abtast-Pulse werden im Detektor-Kristall entsprechend der momentanen THz-Amplitude moduliert und gelangen dann zum Photodetektor. Das periodisch auftretende elektrische THz-Signal des Photodetektors wird der Datenerfassungshardware zur Verfügung gestellt. Zur Signalerfassung ist noch ein Triggersignal erforderlich, welches hier mit einem doppelt-symmetrischen Mischer (double-balanced mixer, DBM) aus Teilstrahlen von Pump- und Abtast-Laser erzeugt wird.

Durch eine andere Strahlführung ist auch die Realisierung von z.B. Reflexionsspektroskopie oder die Implementierung eines opto-elektronischen Detektionsschemas mit Auston-Schalter möglich.

Eine quantitative Beschreibung der elementaren Zusammenhänge aller relevanten Einflussgrößen eines ASOPS-Systems wurde bisher nicht veröffentlicht. Für die Weiterentwicklung und Optimierung vorhandener Systeme ist jedoch eine Analyse auf Grundlage einer solchen Beschreibung erforderlich. Daher werden in Kapitel 1.3 diese Beziehungen hergeleitet sowie Anforderungen an die Timing- bzw. Frequenz-Stabilität der verwendeten Komponenten abgeleitet. Die Betrachtung setzt dabei den elektro-optischen Nachweis der THz-Pulse voraus.

1.3.1 Grundlegende Zusammenhänge im ASOPS-System

Der Abtast-Laser wird bei einer Repetitionsrate f_1 betrieben. Die Repetitionsrate f_2 des Pumplasers und damit der THz-Pulse ist gegenüber f_1 um den Betrag Δf leicht verschoben, so dass $f_2 = f_1 + \Delta f$ bzw. $\Delta f = f_2 - f_1$ gilt.

Ein Abtast- und THz-Pulspar, das zeitgleich beim Detektorkristall an der Position z_0 auftrifft, ist

schematisch in Abbildung 7 a) dargestellt. Der Abtast-Puls fragt den Momentanwert des THz-Pulses ab, genau genommen dessen elektrische Feldamplitude, die in Abbildung 7 a) der Maximalamplitude entspricht.

Da es sich bei den Laserpulsen um periodische Vorgänge handelt, trifft nach der Zeit $t_2 = 1/f_2$ das nächste Pulspar beim Detektor ein. Der Abtast-Puls ist noch $\Delta z_{\min} = c_0 \tau_{\min}$ vom Detektor entfernt, während der THz-Puls mit seinem Maximum bereits bei z_0 eingetroffen ist (s. Abbildung 7 b). Mit τ wird hier die zeitliche Verschiebung des Abtast-Pulses gegenüber dem THz-Puls bezeichnet. Der Grund für den räumlichen bzw. zeitlichen Versatz sind die unterschiedlichen Repetitionsraten der beiden Laser, während die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_0 beider Pulse identisch ist.

In Abbildung 7 c) ist die Situation zur Zeit $t_1 = 1/f_1 = t_2 + \tau_{\min}$ dargestellt, bei der das Pulspar aus Abbildung 7 b) das Wegelement Δz_{\min} weiter fortgeschritten ist, so dass nun der Abtast-Puls den Detektor bei z_0 trifft und damit den aktuellen Wert des THz-Pulses optisch abtastet, welcher ebenfalls um Δz_{\min} fortgeschritten ist.

τ_{\min} ist der Betrag, um den sich der zeitliche Versatz zwischen Abtast- und THz-Puls bei jedem nachfolgenden Pulspar erhöht; damit ist $\tau = \tau(t)$ eine zeitabhängige diskrete Größe, die beständig in Vielfachen von τ_{\min} anwächst.

τ_{\min} stellt die minimal mögliche zeitliche Auflösung des Systems dar und ergibt sich direkt aus der Differenz der Periodendauern der beiden Laserpulszyklen:

$$\tau_{\min} = \frac{1}{f_1} - \frac{1}{f_2} = \frac{f_2 - f_1}{f_2 f_1} = \frac{\Delta f}{f_2 f_1} \quad (\text{Gl. 11})$$

Explizit ist hier festzuhalten, dass durch die kumulierende Verschiebung $\tau(t) = t \Delta f / f_2$ nicht ein einzelner Laser- oder THz-Puls mit τ_{\min} optisch abgetastet wird, sondern dass die Abtast-Pulse immer neue und sukzessive, jedoch sehr ähnliche THz-Pulse an äquivalenten Stellen auswerten.

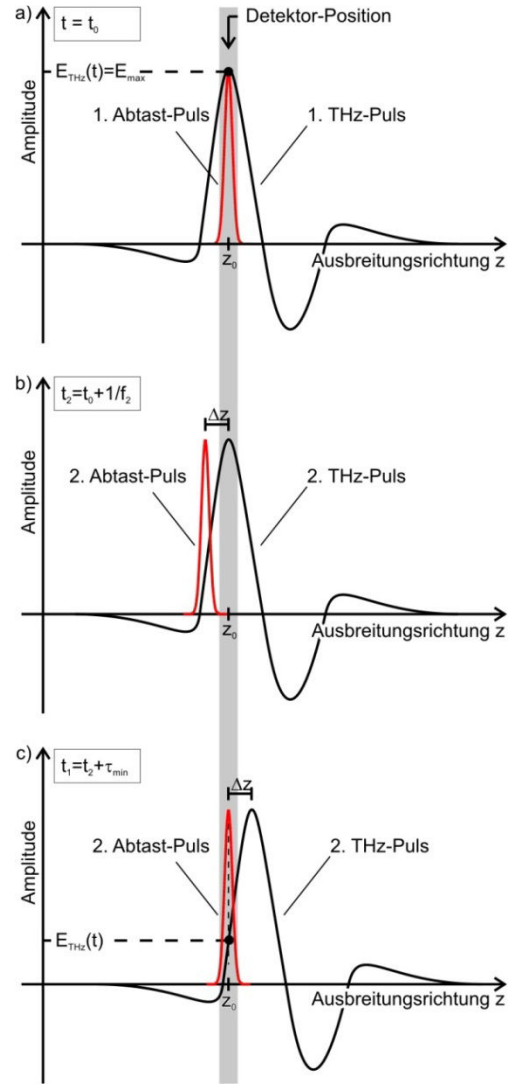


Abbildung 7: THz-E-Feldamplitude zu verschiedenen Zeiten am Detektor a) bei $t=t_0$: Ein Abtast-Puls überlagert einen THz-Puls im Detektor und tastet dessen Spitzenamplitude ab. b) bei $t=t_2$: Der zweite THz-Puls ist im Detektor, der zweite Abtast-Puls wurde etwas später erzeugt und hinkt um Δz nach. c) bei $t=t_1$: Das 2. Pulspar ist um Δz fortgeschritten; der Abtast-Puls befindet sich jetzt im Detektor und tastet die momentane THz-Amplitude ab.

Nach der Zeit

$$t_{\max} = 1/\Delta f \quad (\text{Gl. 12})$$

ist die Anzahl der emittierten THz-Pulse um genau eins größer als die Zahl der erzeugten Abtast-Pulse, daher ist die zeitliche Verschiebung

$$\tau_{\max} = \tau(t_{\max}) = 1/f_2 \quad (\text{Gl. 13})$$

auf die volle Dauer einer THz-Periode angewachsen. Die Signalform eines vollständigen THz-Zyklus kann so innerhalb t_{\max} optisch abgetastet werden. Dazu sind

$$N_{\max} = \tau_{\max}/\tau_{\min} = f_1/\Delta f \quad (\text{Gl. 14})$$

aufeinander folgende Abtast-Pulse nötig.

Durch Abbildung 8 wird der Zusammenhang der Größen Realzeit t , Zeitversatz $\tau(t)$ und Anzahl der Abtast-Pulse N beim ASOPS-Verfahren veranschaulicht.

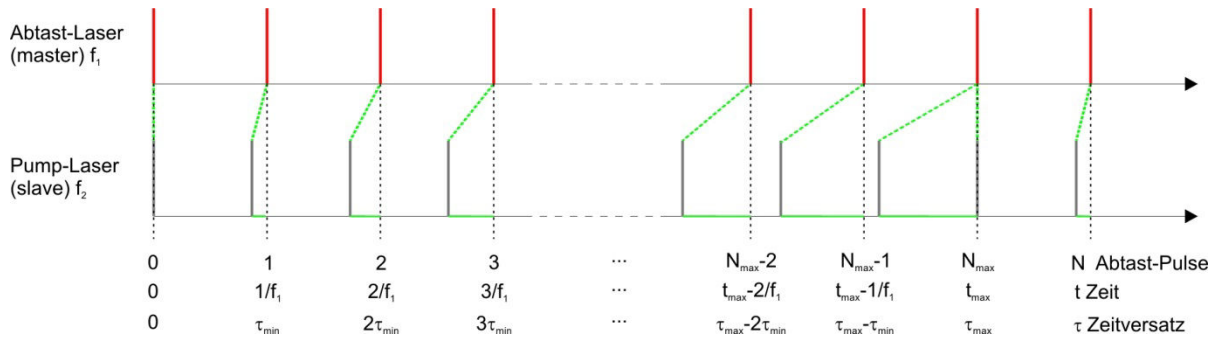


Abbildung 8: Das Timing-Diagramm veranschaulicht die Kumulation des Zeitversatzes τ (grün) zwischen THz- und Abtast-Pulsen in Abhängigkeit der Zeit und der fortschreitenden Anzahl von Abtast-Pulsen.

Durch dieses asynchrone Abtastverfahren wird eine Zeitkonversion bei der THz-Pulserfassung durchgeführt, die einen Vorgang aus dem nicht unmittelbar zugänglichen Pikosekunden-Bereich auf die gut beobachtbare Mikrosekunden-Skala abbildet. Der Zeitkonversionsfaktor

$$C = \frac{t_{\max}}{\tau_{\max}} = \frac{f_2}{\Delta f} = N_{\max} + 1 \quad (\text{Gl. 15})$$

ist daher bei der Auswertung des aufgenommenen THz-Signals zu berücksichtigen, um es auf die ursprüngliche Pikosekunden-Skala zu normieren.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde als Detektor ein elektro-optischer Kristall verwendet; in ihm werden die Abtast-Pulse durch die momentanen THz-Feldstärken moduliert. Eine nachgeschaltete Analysator/Photodetektor-Kombination wandelt die Modulation in ein elektrisches Signal, welches von einem Oszilloskop oder einer Datenerfassungskarte im PC erfasst wird. Sowohl die Abtastfrequenz f_s der Erfassungshardware als auch die Bandbreite des Photodetektors B_{PD} wirkt sich direkt auf die tatsächliche zeitliche Auflösung aus. Beispielsweise wurde eine schnelle PIN-Diode zur Erfassung des elektro-optisch modulierten Abtast-Strahls verwendet, die mit

einer Bandbreite von 125 MHz über etwa $N_{\text{int}} = f_1/B_{PD} = 8$ Abtast-Pulse integriert und damit die nominale Zeitauflösung $\tau_{\text{nom}} = \tau_{\text{min}} \cdot N_{\text{int}} = 80 \text{ fs}$ vorgibt. Wenn die Bandbreiten von Photodetektor und Datenerfassung aufeinander abgestimmt sind, bestimmt dann

$$\tau_{\text{nom}} = \frac{\Delta f}{f_2 \cdot f_s} \quad (\text{Gl. 16})$$

mit $f_s = B_{PD}$ die Zeitbasis der aufgezeichneten THz-Zyklen.

Für die praktische Anwendung eines solchen THz-Systems für spektroskopische Zwecke ist es wichtig festzuhalten, dass durch die Repetitionsraten der Laser nicht nur die zeitliche Auflösung des Systems bestimmt wird (s. Gleichung 16), sondern es wird auch der Bereich τ_{max} beschränkt, in welchem das Abklingen einer durch die THz-Pulse verursachten Anregung beobachtet werden

Tabelle 1: Beziehung der im ASOPS-System relevanten Größen untereinander

Bezeichnung	Symbol	Formel	Beispiel
Repetitionsrate Abtast-Laser	f_1		1 GHz
Repetitionsrate Pump-Laser	f_2		1 GHz + 10 kHz
Repetitionsratendifferenz	Δf	$f_2 - f_1$	10 kHz
Scan-Periode	t_{max}	$1/\Delta f$	100 μs
Zeitversatz Abtast- /THz-Puls	$\tau(t)$	$t \cdot \Delta f / f_2$	
THz-Zyklusdauer	τ_{max}	$1/f_2$	1 ns
Minimale Zeitauflösung	τ_{min}	$\Delta f / (f_2 f_1)$	10 fs
Zahl der Abtast-Pulse, die eine vollst. THz-Signalform abtasten	N_{max}	$\frac{\tau_{\text{max}}}{\tau_{\text{min}}} = \frac{f_1}{\Delta f}$	100 000
Zeitkonversionsfaktor (Zeitversatz \leftrightarrow Echtzeit)	C	$\frac{t_{\text{max}}}{\tau_{\text{max}}} = \frac{f_2}{\Delta f} = N_{\text{max}} + 1$	100 001
Abtastfrequenz der Datenerfassungskarte	f_s		125 MHz
Bandbreite des Photodetektors	B_{PD}	f_s	125 MHz
Zahl der Abtast-Pulse, über die der Photodetektor integriert	N_{int}	f_1/B_{PD}	8
Nominale Zeitauflösung	τ_{nom}	$\tau_{\text{min}} N_{\text{int}} = \frac{\Delta f}{f_2 f_s}$	80 fs

kann (s. Gleichung 13). Dabei muss immer ein Kompromiss zwischen besserer zeitlicher Auflösung und längerer Beobachtungsmöglichkeit geschlossen werden. Zwar kann über den Parameter Δf die Auflösung verbessert werden, was jedoch unmittelbar eine antiproportionale Verlängerung der Datenerfassungszeit t_{\max} pro Scan zur Folge hat (s. Gleichung 12). Werden viele Scans (Größenordnung 2^{20}) aufgenommen und gemittelt, ist dieser Einfluss auf die Gesamtmessdauer nicht mehr vernachlässigbar.

In Tabelle 1 werden für die relevanten Größen des ASOPS-Verfahrens die Beziehungen untereinander nochmals dargestellt:

1.3.2 Betrachtung im Frequenzbereich

Wie bereits erwähnt ist bei der TTDS das Amplituden- und Phasenspektrum der THz-Strahlung von Interesse. Das zunächst optische und danach elektrische Abtasten der THz-Pulse im Zeitbereich dient lediglich als Grundlage, um aus dem so aufgenommenen Pulsverlauf durch eine Fourier-Transformation das Spektrum zu gewinnen. Zwei Parameter sind dabei für die praktische Anwendung von besonderer Bedeutung: der beobachtbare Frequenzbereich $\Delta \nu$ und die Frequenzauflösung $\delta \nu$.

Es ist offensichtlich, dass die theoretischen Leistungsgrenzen dieser beiden Parameter in einem ASOPS-System durch das optische Abtasten vorgegeben sind. Die anschließende elektrische Datenerfassung kann weder den beobachtbaren Frequenzbereich erweitern noch die Frequenzauflösung verbessern. Deshalb erfolgt in diesem Kapitel erst die Betrachtung der theoretischen Grenzen, im Anschluss wird die reale Leistungsfähigkeit unter Berücksichtigung der einschränkenden Parameter aufgezeigt.

Das Abtast-Theorem von C. E. Shannon besagt, dass ein Signal mit einer Frequenz abgetastet werden muss, die mindestens doppelt so hoch ist wie die Bandbreite des Signals, damit es ohne Verluste rekonstruiert bzw. approximiert werden kann [42].

Da das THz-Signal ein Basisbandsignal ist, wird die untere Grenze des *beobachtbaren Frequenzbereiches* durch $\nu_{\min} = 0\text{Hz}$ und die theoretische Obergrenze $\nu_{\max,th}$ beim optischen Abtasten durch

$$\nu_{\max,th} = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{\min}} = \frac{1}{2} f_1 \frac{f_2}{\Delta f} = \frac{1}{2} f_1 C \quad (\text{Gl. 17})$$

festgelegt. Das Produkt $f_1 C$ aus der Repetitionsrate des Abtast-Lasers und dem Zeitkonversionsfaktor stellt hier die optische Abtastfrequenz dar, mit welcher die Abtast-Pulse die THz-Pulse abtasten. Sie ist außerdem auch der Kehrwert der minimalen Zeitauflösung τ_{\min} .

Der Photodetektor, der die elektro-optisch modulierten Abtast-Pulse aufnimmt, beschränkt die minimale Zeitauflösung durch seine Bandbreite B_{PD} auf die nominale Zeitauflösung τ_{nom} und damit die analysierbare Frequenz auf $\nu_{\max} = 1/(2\tau_{nom})$. Um weitere Verluste zu vermeiden, muss die Abtastfrequenz f_s der nachgeschalteten Datenerfassungshardware mit $f_s \geq B_{PD}$ mindestens

der Bandbreite des Photodetektors entsprechen. Real wird dadurch der beobachtbare THz-Frequenzbereich von Gleichung 17 auf

$$\nu_{\max} = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{\text{nom}}} = \frac{1}{2} f_s \frac{f_2}{\Delta f} = \frac{1}{2} f_s C \quad (\text{Gl. 18})$$

begrenzt. Durch die Konfiguration des vorliegenden Systems wird damit der nutzbare Bereich von ideal 50 THz auf real 6,25 THz reduziert.

Beim Photodetektor ist weiterhin zu beachten, dass dessen eventuell vorhandene untere Grenzfrequenz f_L ebenso über den Zeitkonversionsfaktor C die untere Grenze des analysierbaren THz-Frequenzbereiches mit

$$\nu_{\min} = f_L C \quad (\text{Gl. 19})$$

maßgeblich beschneiden kann.

Allgemein gilt für die Spektralanalyse durch diskrete Fourier-Transformation, dass die *Frequenzauflösung* $\delta\nu$ durch den Kehrwert des Messzeitfensters vorgegeben wird [43, p. 184]. Im ASOPS-System gibt der Zeitversatz τ_{mess} zwischen Abtast- und THz-Pulsen, der von der Datenerfassungshardware erfasst wird, die Ausdehnung des Messzeitfensters vor. Auf Grund der sich stetig ändernden und in 2π periodisch wiederholenden Phasendifferenz beider Pulszüge überstreicht $\tau(t)$ regelmäßig wiederholend den Wertebereich zwischen $\tau = 0$ und $\tau = \tau_{\max}$. Deshalb gilt für die minimale Frequenzauflösung mit $\tau_{\text{mess}} = \tau_{\max}$

$$\delta\nu_{\min} = \frac{1}{\tau_{\max}} = f_2, \quad (\text{Gl. 20})$$

wobei sich die Bezeichnung „minimal“ auf die feinste, also beste Auflösung bezieht.

Bemerkenswert ist, dass die Frequenzauflösung des Systems durch die Repetitionsrate der THz-Pulse, oder richtiger durch deren Periodendauer τ_{\max} , begrenzt wird und nicht durch eine längere Messzeit verbessert werden kann.

Dies ist zunächst nicht zu erwarten, denn gerade die Periodizität eines Signals ist eine der Voraussetzungen, um durch Fourier-Transformation den Frequenzbereich zu erschließen, so dass durch die Beobachtung vieler Zyklen die Frequenzauflösung weiter verfeinert wird. Allerdings geht die Fourier-Analyse von immer identischen Perioden aus bzw. von einem einmaligen Signal, welches innerhalb eines Zeitfensters von Null verschieden und außerhalb gleich Null ist.

Bei der Erweiterung des Messzeitfensters τ_{mess} über τ_{\max} hinaus ist festzustellen, dass Mehrfach-Reflexionen der THz- oder auch der Abtast-Pulse an Oberflächen von Linsen, Fenstern und anderen optischen Komponenten zu Signalanteilen im Zeitbereich führen, die sich mit dem Hauptpuls der nachfolgenden THz-Perioden überlagern. In Kombination mit Timing-Jitter im aufgezeichneten Signal (s. Kapitel 1.3.6.) führt dies dazu, dass das Signal einer Periode nicht mit dem Signal der nachfolgenden Periode exakt übereinstimmt und die Fourier-Transformation des erweiterten Messzeitfensters falsche Spektralinformationen liefert. Deshalb muss die Datener-

fassung bei τ_{\max} abgebrochen werden, wenn das Spektrum des Signals genutzt werden soll.

Besteht das diskret aufgezeichnete elektrische Signal aus $k = t \cdot f_s$ Abtastungen oder Messwerten, wobei $t \leq t_{\max}$ mit $t_{\max} = 1/\Delta f$ die Dauer einer einzelnen Messperiode bezeichnet und f_s für die Abtastfrequenz der Datenerfassungshardware steht, dann wird eine vollständige THz-Signalform durch $k_{\max} = t_{\max} \cdot f_s = f_s / \Delta f$ Messwerte aufgezeichnet.

Die Zeit zur Erfassung und Verarbeitung des abgetasteten THz-Signals ist unter anderem maßgeblich von der Zahl k der Messwerte abhängig (s. auch Kapitel 3.6). In Kapitel 1.3.4 wird beschrieben, wie zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses viele THz-Zyklen aufgenommen und gemittelt werden. Je mehr THz-Pulsformen erfasst und verarbeitet werden, desto deutlicher wirkt sich die Länge des Messzeitfensters τ_{mess} auf die Gesamtmesszeit aus. Es ist also ein Kompromiss zu schließen zwischen einer guten Frequenzauflösung durch ein maximales Messzeitfenster einerseits und andererseits einer möglichst kurzen Gesamtmesszeit mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis. Bei der Wahl des Messzeitfensters muss die Zeit berücksichtigt werden, die ein durch THz-Pulse angeregter Zustand des zu untersuchenden Materials benötigt, um abzuklingen.

Besteht das aufgenommene Signal nur noch aus $k \leq k_{\max}$ Messpunkten, dann wird die maximale Frequenzauflösung aus Gleichung 20 wegen

$$\tau_{\text{mess}} = k \tau_{\text{nom}} \quad (\text{Gl. 21})$$

verringert auf

$$\delta\nu = \frac{1}{\tau_{\text{mess}}} = f_2 \frac{f_s}{k \Delta f} = f_2 \frac{k_{\max}}{k}. \quad (\text{Gl. 22})$$

Bei einer Diskreten Fourier-Transformation aus dem Zeit- in den Frequenzbereich besteht sowohl das Amplitudenspektrum als auch das Phasenspektrum aus $K = k/2$ Stützstellen. Anschaulich ergibt sich diese Zahl hier auch durch Division der Obergrenze des analysierbaren THz-Frequenzbereiches durch die Frequenzauflösung: $K = \nu_{\max} / \delta\nu = k/2$.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieses Unterkapitels in Abhängigkeit der relevanten Größen zusammengefasst.

Tabelle 2: Frequenzbereich und Frequenzauflösung im ASOPS-System

Bezeichnung	Symbol	Formel	Beispiel
Repetitionsrate Abtast-Laser	f_1		1 GHz
Repetitionsrate Pump-Laser	f_2		1 GHz + 10 kHz
Repetitionsratendifferenz	Δf	$f_2 - f_1$	10 kHz
Abtastfrequenz der Datenerfassungskarte	f_s		125 MHz
Theoretische Obergrenze des analysierbaren THz-Bereichs	$\nu_{\max, th}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{\min}} = \frac{1}{2} f_1 \frac{f_2}{\Delta f} = \frac{1}{2} f_1 C$	50 THz
Reale Obergrenze des analysierbaren THz-Bereichs	ν_{\max}	$\frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{nom}} = \frac{1}{2} f_s \frac{f_2}{\Delta f} = \frac{1}{2} f_s C$	6,25 THz
Untere Grenzfrequenz des Photodetektors	f_L		25 kHz
Untergrenze des analysierbaren THz-Bereichs	ν_{\min}	$f_L C$	2,5 GHz
Messzeitfenster	τ_{mess}	$k \tau_{nom}$	0,33 ns
Zahl der elektrischen Abtastungen des Messzeitfensters	k	τ_{mess} / τ_{nom}	4096
Zahl der elektrischen Abtastungen, die eine vollständige THz-Signalform aufnehmen	k_{\max}	$t_{\max} f_s = \frac{f_s}{\Delta f}$	12500
Minimale Frequenzauflösung	$\delta \nu_{\min}$	$1/\tau_{\max} = f_2$	~1 GHz
Frequenzauflösung	$\delta \nu$	$\frac{1}{\tau_{mess}} = f_2 \frac{f_s}{k \Delta f} = f_2 \frac{k_{\max}}{k}$	3,05 GHz
Anzahl der Stützstellen im Fourier-transformierten Spektrum	K	$\frac{k}{2}$	2048

1.3.3 Kreuzkorrelation

Beim ASOPS-Verfahren mit elektro-optischem Detektionsschema findet zunächst eine zeitdiskrete Kreuzkorrelation von THz- mit Abtast-Pulsen statt, an der $N_{\max} = f_1/\Delta f$ Pulspaare beteiligt sind. Die Information über die THz-Pulsform ist nach Durchgang der Abtast-Pulsfolge durch den elektro-optischen Detektor in deren Elliptizität enthalten. Durch den vergleichsweise schmalbandigen nachgeschalteten Photodetektor wird die zeitdiskrete Information anschließend

geglättet und in eine zeitkontinuierliche Kreuzkorrelation gewandelt, die am Ausgang des Photodetektors elektrisch zur Verfügung steht. Der letzte Schritt besteht in der Abtastung des Photodetektor-Signals durch die Datenerfassungshardware, wodurch letztlich die Information erneut in Form einer zeitdiskreten Kreuzkorrelation vorliegt.

Die beschriebene Wandlung vom diskreten in den kontinuierlichen Bereich durch den Photodetektor ist notwendig, damit die nachgeschaltete Datenerfassungshardware das vom Photodetektor ausgegebene elektrische Signal korrekt abtasten kann. Würde dieser Schritt entfallen, weil beispielsweise der Photodetektor auf Grund einer sehr hohen Bandbreite die einzelnen Abtast-Pulse auflösen könnte, dann müsste die Takt- und Abtastfrequenz der Datenerfassung exakt auf die Repetitionsrate des Abtast-Lasers abgestimmt sein, ihr durch Timing-Jitter und Phasendriften folgen und in der Phase so einstellbar sein, dass die Datenerfassungshardware genau das Maximum der elektrischen Abtast-Signale abspeichert. Der Photodetektor erfüllt also für das optische Abtasten schnell veränderlicher Signale die Funktion des Abtast-Halte-Gliedes. Die Bandbreite des Detektors muss also deutlich geringer sein als die Repetitionsrate des Abtast-Lasers.

Besteht das diskret aufgezeichnete elektrische Signal aus $k = t \cdot f_s$ Abtastungen oder Messwerten, dann steht s_i mit $i \in \{1, 2, \dots, k\}$ für den Wert der diskreten Abtastungen des elektrischen THz-Signals. s_i korrespondiert mit der elektrischen Feldstärke $E_{THz,i}$ des THz-Pulses beim Zeitversatz $\tau_i = i \tau_{nom}$ zwischen THz- und Abtast-Puls. Das gesamte Signal eines Scans kann dann als Folge $(s_i) = (s_1, s_2, \dots, s_k)$ angegeben werden.

Nicht die aufgenommene diskrete elektrische Kreuzkorrelation (s_i) ist von Interesse bei der TTDS, sondern der elektrische Feldstärkeverlauf $E_{THz}(\tau)$ der THz-Pulse. Daher ist zunächst die Feldstärke $E_{THz}(t)$ aus dem gemessenen Signal zu extrahieren und anschließend durch den Zeitkonversionsfaktor C auf das gesuchte Ergebnis $E_{THz}(\tau)$ zu skalieren.

Es ist deshalb im Allgemeinen das Faltungsintegral [24]

$$(s_i) \propto (E_{THz} * E_{abtast})(\tau) = \int E_{THz}(t) E_{abtast}(\tau - t) dt \quad (Gl. 23)$$

zu lösen, mit E_{THz}, E_{abtast} als zeitabhängige elektrische Feldamplituden von THz- und Abtast-Pulsen und τ als Zeitversatz zwischen beiden Pulsen.

Der hier verwendete Abtast-Laser emittiert Pulse, die auf der Zeitskala mit 70 fs sehr viel kürzer als die THz-Pulse sind, weshalb die Abtast-Pulse E_{abtast} näherungsweise als Dirac-Stöße angesehen werden können. Die Faltung eines Signals mit einem Dirac-Stoß beeinflusst das Signal nicht; eine Faltung des Signals mit einer Folge von Dirac-Stößen kommt mathematisch einer zeitdiskreten Abtastung des Signals gleich [44]. Diese Zusammenhänge werden im ASOPS-System genutzt, so dass der Feldstärkeverlauf des THz-Signals bis auf eine Amplitudenskalierung direkt dem aufgezeichneten Signal (s_i) entspricht; und so gilt $s_i \propto E_{THz,i}(t)$ bzw. $(s_i) \propto (E_{THz,i}(t))$.

1.3.4 Mittelwertbildung zur Verbesserung des SNR

Weil eine vollständige elektrische THz-Signalform innerhalb der sehr kurzen Zeit t_{max} aufgezeichnet wird, ist der Signalpegel im Vergleich zum Rauschen in der Regel noch sehr klein. Um das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) zu verbessern, werden nach dem bekannten Verfahren des Waveform-Averaging [45] viele Signalformen erfasst und gemittelt.

Die Mittelung des Signals aus vielen Scans geschieht dabei durch vertikale arithmetische Mittelwertbildung für die einzelnen Abtastungen s_i , so dass sich das gemittelte Signal nun als Folge von Durchschnittswerten $(\bar{s}_i) = (\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_k)$ schreiben lässt.

Hierbei ist $\bar{s}_i = \frac{1}{p} \sum_{l=1}^p s_{i,l}$, mit l als Laufvariable für die Summation und p als Anzahl der verwendeten THz-Scans.

Aufgrund der kurzen Signalerfassungszeit t_{max} ist das Verfahren des Waveform-Averaging zwar sehr gut dazu geeignet, schnell eine signifikante Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses herbeizuführen. Andererseits ist es auch empfindlich gegenüber der zeitlichen Inkonsistenz der relevanten Einflussgrößen. Idealerweise dürfen sich die elektrisch abgetasteten THz-Pulsformen nur in ihrem statistischen Rauschen voneinander unterscheiden, damit durch die Mittelwertbildung die Signalform unverfälscht aus dem Rauschen gewonnen werden kann. In realen Systemen unterliegen jedoch die Laserrepetitionsraten, die Repetitionsratendifferenz, die Pulsdauern und Pulsformen, sowie andere Größen zeitlichen Schwankungen, die als Jitter bezeichnet werden. Diese Thematik wird in Bezug auf das hier verwendete ASOPS-System in Kapitel 1.3.6. und 1.3.7 weiter vertieft und bewertet.

Um durch die Mittelwertbildung das statistische Rauschen zu reduzieren, ohne dabei das Signal zu verfälschen, sind zwei Forderungen an das System zu stellen:

Die Zeitbasis des zunächst optisch und danach elektrisch abgetasteten Signals muss wohl definiert sein. Dies setzt eine streng periodische Signalerzeugung und äquidistante Stützstellen, also eine zeitlich konstante Auflösung $\tau_{min}, \tau_{nom} = const$, voraus. So ist sichergestellt, dass bei jedem nachfolgenden Scan die gleiche Phase ϕ_i des elektrischen THz-Signals bei s_i abgetastet und gemittelt wird.

Ist diese Forderung nicht erfüllt, so ist die Zeitbasis, über welcher die elektrisch abgetasteten Werte aufgetragen werden, nicht hinreichend definiert. Insbesondere kann sich dann auch jede Zeitbasis des darauf folgenden Scans von derjenigen des vorhergehenden Scans in ihrer Länge und Linearität unterscheiden. Als Folge werden bei der Mittelwertbildung der einzelnen aufgezeichneten THz-Signale sowohl lokale als auch globale Verzerrungen und Verschiebung des gemittelten Signals auf der Zeitachse auftreten.

Zu Beginn eines jeden neuen Scans (jeweils nach t_{max}) muss es ein Triggerereignis zum Starten der Datenerfassung geben, dessen Phasenbeziehung $\Phi_{Trig-THz}$ zu dem elektrischen THz-Signal von Scan zu Scan konstant bleibt.

Wenn diese Forderung nicht erfüllt ist, also $\Phi_{\text{Trig-THz}}$ in der Zeit variabel oder mit einem starken Rauschen beaufschlagt ist, dann führt das bei der Signalaufzeichnung zu einer globalen Verschiebung der Zeitbasis als Ganzes, also zu einer Unschärfe in der zeitlichen Lagezuordnung des gemessenen Signals. Die Folge hieraus ist wiederum eine globale Verschmierung des gemittelten THz-Signals gegenüber der ursprünglichen Pulsform.

In diesem Kontext wird als Symbol für Phasen eines Signals oder Pulszuges das kleine ϕ und für Phasenbeziehungen zwischen zwei Signalen das große Φ verwendet.

Aus den beiden genannten Forderungen folgen Kriterien für die Stabilität der Laserrepetitionsraten und der Repetitionsratendifferenz im ASOPS-System und für die Qualität des benötigten Triggersignals. Diese Stabilitätskriterien werden in Kapitel 1.3.7 und 1.3.8 entwickelt.

Die angesprochenen Signalverzerrungen nach Mittelwertbildung durch zeitliche Unschärfe der einzelnen THz-Signale manifestieren sich in einer Verschmierung der ursprünglichen Pulsform: Während die Amplitude des gemittelten Signals im Vergleich zu einem einzelnen Scan sinkt, steigt die Halbwertsbreite des gemittelten Pulses. Es handelt sich dabei nicht um eine reine Dehnung auf der Zeitachse verbunden mit einer Stauchung der Amplitude, sondern zusätzlich wird die Gestalt des Pulses verfremdet. Im Frequenzbereich macht sich die Mittelung durch eine deutlich reduzierte Bandbreite und durch verschmierte Merkmale, z. B. weniger deutliche Absorptionslinien, bemerkbar. In Abbildung 9 ist ein Beispiel dargestellt.

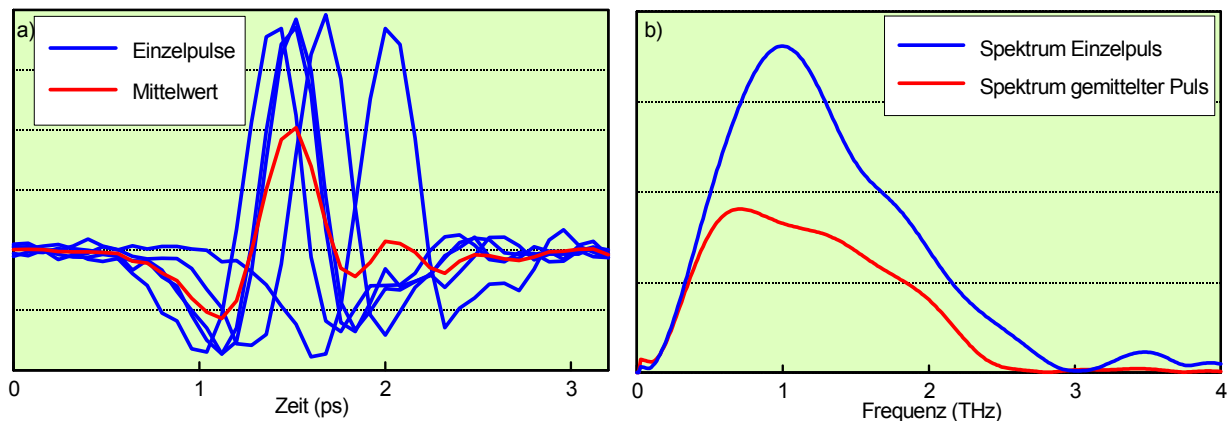


Abbildung 9: Auswirkung einer nicht konstanten Zeitbasis auf die Mittelwertbildung einzelner Messwerte. a) 5 aufgenommene Einzelpulse und deren Mittelwertbildung; b) THz-Spektrum eines Einzelpulses und des Mittelwerts

1.3.5 Triggersignal

Im ASOPS-System sind die beiden Laser-Repetitionsraten mit dem Abstand Δf aneinander gekoppelt. Das elektrisch abgetastete THz-Signal entspricht dann der Kreuzkorrelation zwischen Abtast- und THz-Pulsen und tritt periodisch mit $t_{\text{max}} = 1/\Delta f$ als Periodendauer auf. Dies erlaubt eine Zuordnung des elektrischen THz-Signals zu einer definierten linearen Zeitbasis.

Zum Starten der elektrischen Signalerfassung ist nun ein regelmäßig wiederkehrender Triggerpuls erforderlich, welcher den Ursprung dieser Zeitbasis für jeden Scan in der Weise festlegt,

dass der Abstand zwischen Ursprung und einer bestimmten Phase ϕ_i der aufzunehmenden THz-Signalformen im Rahmen einer noch zu definierenden zulässigen Abweichung immer konstant bleibt.

Es ist daher nahe liegend, auch das Trigger-Signal aus denselben Pump- und Abtast-Pulsen abzuleiten, die auch schon das THz-Signal selbst erzeugt und abgetastet haben. Zur Erzeugung des Trigger-Signals gibt es zwei Methoden beim ASOPS-System. Bei beiden wird mittels zweier Strahlteiler je ein Teil des Pump- und des Abtast-Strahles abgezweigt und weiter verarbeitet.

a) Die herkömmliche Methode besteht darin, die beiden abgezweigten Pulszüge durch schnelle Fotodioden zu detektieren und anschließend in einem Double Balanced Mixer (DBM) zu multiplizieren. Das Mischprodukt ist ein mit Δf periodisches Signal, welches direkt als Triggersignal genutzt werden kann. [46]

b) P. A. Elzinga et al. nutzten bei ihrem erstmals vorgestellten ASOPS-System zur Untersuchung von Rhodamin 6G nicht nur einen DBM-Trigger, sondern sie untersuchten auch die Verwendbarkeit einer optischen Kreuzkorrelation von Pump- und Abtast-Pulsen zur Erzeugung des Triggersignals [37] [36]. Bei einem THz-ASOPS-System wurde diese Methode bislang noch nicht angewandt und nun im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals an die speziellen Gegebenheiten eines THz-Spektrometers angepasst und weiterentwickelt [47]. Bei dieser Methode zur Erzeugung von Trigger-Pulsen werden die beiden abgezweigten Teilstrahlen der Pump- und Abtast-Laser in einem nichtlinearen Frequenzverdopplerkristall räumlich überlagert. Überlappen sich darin beide Pulse nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich, dann wird während dieser Zeit ein frequenzverdoppelter Lichtstrahl emittiert, dessen Intensität von der momentanen elektrischen Feldstärke der eingestrahnten Pulse abhängt [21, p. 767 ff.]. Die Verdopplung der Frequenz bezieht sich hier auf die optische Frequenz der Laserstrahlung. Durch den sich kontinuierlich ändernden Zeitversatz $\tau(t)$ der eingestrahnten Pulszüge entsteht – analog zum THz-Signal – eine aus vielen Pulsen zusammengesetzte optische Kreuzkorrelation, welche mittels eines schnellen Photodetektors in einen elektrischen Trigger-Puls gewandelt wird.

Der elektronisch im DBM erzeugte Trigger hat den Vorteil, dass beide Teilstrahlen unabhängig voneinander lediglich auf je einen Photoempfänger justiert werden müssen und die Mischung durch eine justageunempfindliche Elektronik geschieht. Dies erlaubt einen einfacheren und robusteren Aufbau als beim optisch generierten Trigger, bei dem sich beide Strahlen unter dem richtigen Winkel im Kristall treffen müssen, damit unter der Winkelhalbierenden die frequenzverdoppelten Triggerpulse austreten, die dann auf den nachgeschalteten Detektor fokussiert werden müssen.

Dem praktischen Vorteil der einfacheren Justage des DBM-Triggers steht ein Nachteil gegenüber, der daraus erwächst, dass die Repetitionsratendifferenz – wie bereits angedeutet – mit einem Timing-Jitter behaftet ist, so dass die elektrischen THz-Pulsformen nicht streng periodisch am Eingang der Datenerfassungshardware anliegen, sondern mit einer zeitlichen Varianz auftreten. Voraussetzung für eine korrekte Signalerfassung und -mittelung ist aber nicht die absolute Periodizität des Triggersignals, sondern vielmehr die starre Kopplung des Triggerereignisses an eine Phase ϕ_i des THz-Signals, also $\Phi_{Trig-THz} = const$.

Die Laserpulse sind mit ca. 70 fs im Vergleich mit der Flankensteilheit der Photodioden extrem kurz. Daher können zwar die einzelnen Pulse noch voneinander getrennt und im Mischer multipliziert werden. Das Signal der Photodioden besteht jedoch – bandbreitebedingt – im Wesentlichen aus in f_1 bzw. f_2 periodischen Schwingungen mit Oberwellen, die keine Rückschlüsse mehr auf die Phaseninformation der ultrakurzen Laserpulse zulassen.

Die Triggererzeugung durch die optische Kreuzkorrelation liefert Trigger-Pulse mit stabilerer Phasenlage $\Phi_{\text{Trig-THz}}$ zu den THz-Pulsen als die elektrische Multiplikation im DBM. Elzinga vermutete den Grund für den Unterschied in einer Impedanz-Fehlanpassung seiner verwendeten Komponenten beim DBM-Trigger und in Intensitätsschwankungen des Lasersystems, welche zu einem Jitter im Detektor führten [37]. Berücksichtigt man jedoch die Tatsache, dass die Kopplung der beiden Repetitionsraten immer Timing-Jitter hervorruft und dass die begrenzte Bandbreite der beim DBM-Verfahren verwendeten Komponenten die Phaseninformation des jitternden THz-Signals verwischt, dann wird klar, dass nicht ungenügende Impedanzanpassung, sondern die sich ständig ändernde Beziehung der Trigger-Pulse zu den elektrischen THz-Pulsen $\Phi_{\text{Trig-THz}} \neq \text{const}$ verantwortlich für die Verschmierung des gemittelten Signals ist.

Im Gegensatz zur elektronischen Mischung im DBM erfolgt der nichtlineare optische Effekt der Frequenzverdopplung [21] quasi instantan und behält die Phaseninformation der Einzelpulse in der abbildungstretreuen Kreuzkorrelation bei. So erzeugte Trigger-Pulse treten von Scan zu Scan immer mit konstanter Phase $\Phi_{\text{Trig-THz}}$ zum THz-Signal auf. Mit einem solchen Triggersignal kann die Mittelwertbildung aus vielen Scans vorgenommen werden, ohne dass Form oder Amplitude der THz-Pulse dadurch signifikant verfälscht werden.

1.3.6 Jitter

Jitter ist ein anderer Begriff für Rauschen, der jedoch meist nur im Zusammenhang mit Schwankungen in der zeitlichen Lage von periodischen Ereignissen angewandt wird. Gerade in Teilbereichen der Forschung und Technik, bei denen es auf hohe Präzision der oft sehr kurzen Periodendauern ankommt, z. B. digitale Signalverarbeitung, optische Datenübertragung, Pump-Abtast-Experimente und optisches Abtasten, stellt Jitter eine Störgröße dar, die oftmals die Leistungsfähigkeit der Systeme stark eingrenzt [48] [49] [50] [51]. Andere Größen, wie z. B. Maximalamplitude oder Dauer dieser Ereignisse, unterliegen im Allgemeinen ebenfalls Fluktuationen, die gelegentlich auch als Jitter bezeichnet werden.

Das Hauptmerkmal von Jitter ist die physikalische Größe, die von Periode zu Periode nicht konstant ist:

Amplituden-Jitter gibt die Amplitudenvariation der individuellen Ereignisse um einen Mittelwert an. Der Begriff Amplitude bezieht sich hier auf die Maximalamplitude der periodischen Größe. Auf Grund des Zusammenhangs von Amplitude A und Intensität $I \propto A^2$ eines Signals ist auch der Begriff Intensitätsrauschen gebräuchlich.

Timing-Jitter $J_T(t)$ ist das Abweichen von der absoluten Periodizität eines Signals. Dadurch sind die Ereignisse nicht exakt äquidistant auf der Zeitachse verteilt. Im ASOPS-System wird

das Rauschen des THz-Signals durch Mittelwertbildung vieler Pulsformen verringert. Timing-Jitter in den Pulsformen bewirkt dabei eine Verschmierung der gemittelten Pulsform, so dass im THz-Puls enthaltene Informationen verfälscht werden oder verloren gehen (Kapitel 1.3.4).

Auch die Periodendauer $T = 1/f$ als Kehrwert der Frequenz wird von Timing-Jitter beeinflusst. Da die Größen Phase ϕ , Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und Zeit t über die Beziehung $\phi = \omega t$ miteinander verknüpft sind, ist die äquivalente Bezeichnung „Phasenrauschen“ ebenso verbreitet. Timing-Jitter wird in dieser Arbeit jedoch im Sinne von Frequenz-Jitter gleichwertig als

$$J_T(t): \mathcal{J}(t) = f(t) - \bar{f} \quad (\text{Gl. 24})$$

definiert, mit $\mathcal{J}(t)$ als Abweichung der Wiederholrate des periodischen Ereignisses von ihrem Mittelwert \bar{f} .

Der dritte Jitter-Typ ist der *Pulsweiten-Jitter*, er steht für die Fluktuation der Halbwertsbreiten einzelner Pulse um einen Mittelwert. Für binäre Signale in der Digitaltechnik kommt dies insofern einem speziellen Timing-Jitter gleich, als dass beispielsweise eine steigende Flanke etwas früher auftritt als erwartet und die fallende Flanke deshalb später oder umgekehrt. Bei ultrakurzen fs-Laserpulsen jedoch sind in der Regel nicht die Flanken von Interesse, sondern die absolute zeitliche Pulslage. Pulsweiten-Jitter tritt hier ggf. als Intensitätsrauschen auf.

Die Pulszüge der hier verwendeten Moden gekoppelten Laser sind im Allgemeinen nicht frei von Timing-, Amplituden- und Pulsweiten-Jitter. Diese treten in Kombination und sowohl statistisch als auch systematisch auf [52]. Aufgrund der großen Anzahl N_{max} von THz- und Laserpulsen, die zu der Erzeugung einer einzelnen optisch abgetasteten THz-Pulsform beitragen, wirken sich bei einem ASOPS-System jedoch die Amplituden- und Pulsweiten-Jitter sowie statistische Timing-Jitter der einzelnen Laserpulse nicht aus.

Systematische Timing-Jitter der einzelnen Pulszüge sind sowohl im optisch abgetasteten THz-Signal als auch im elektrischen Triggersignal enthalten. Es gibt jedoch auf Grund der unterschiedlichen Bandbreiten der beteiligten Komponenten Unterschiede in den Timing-Merkmalen der in Δf periodischen THz-Pulsformen einerseits und den ebenfalls in Δf periodischen Triggerimpulsen andererseits.

Als störende Einflussgrößen verbleiben

- die systematischen Timing-Jitter $J_{T,1}, J_{T,2}$ von Abtast- bzw. Pump-Pulsen: Als Timing-Jitter der Repetitionsratendifferenz $J_{T,\Delta} = J_{T,2} - J_{T,1}$ beeinflussen sie insbesondere die Zeitbasis der abgetasteten THz-Pulsformen. Außerdem wirken sie sich im Mischprodukt elektronischer Mischer bei der Stabilisierung der Repetitionsraten (Kapitel 2.2) und bei der Erzeugung des Triggersignals (Kapitel 2.5.2) aus.
- der systematische Timing-Jitter $J_{Trig-THz} = J_{T,Trig} - J_{T,\Delta}$ zwischen den jeweils in Δf periodischen elektrischen THz-Pulsformen und Triggerimpulsen: Dieser Jitteranteil bewirkt eine nicht konstante Phasenbeziehung $\Phi_{Trig-THz}$ zwischen elektrischem THz-Signal und Triggersignal von Scan zu Scan, so dass bei der Signalaufzeichnung eine Unschärfe in der zeitlichen Lagezuordnung des gemessenen Signals entsteht.

Im nachfolgenden Abschnitt werden für eine korrekte Signalmittelung die Anforderungen an die Stabilität der Repetitionsraten und an die Phasenbeziehung zwischen THz-Signal und Trigger-signal aufgezeigt.

1.3.7 Stabilitätskriterien für ASOPS-Systeme

Die relevanten Einflussgrößen auf die Timing-Stabilität und dadurch auf das letztendliche Messergebnis sind die beiden Laser-Repetitionsraten f_1 und f_2 , die Repetitionsratendifferenz Δf und die Abtastfrequenz f_s der Datenerfassungshardware. Die Bandbreite B_{PD} des Photodetektors spielt ebenfalls eine Rolle.

Ziel dieses Unterkapitels ist es aufzuzeigen, welche Abweichungen der relevanten Größen zulässig sind, so dass jede optisch abgetastete Phase ϕ_i der THz-Pulse noch auf die korrekte elektrische Abtastung s_i abgebildet wird und daher keine Fehler durch die Signalmittelung entstehen.

Die Pump-Repetitionsrate f_2 bestimmt den Entstehungszeitpunkt des zu beobachtenden physikalischen Prozesses. Nach der Zeit $t = 1/f_2$ wiederholt sich dieser Prozess. Die Periodizität der Prozessentstehung wird durch die zeitlich konstante Repetitionsrate f_2 sichergestellt und bildet die Grundlage für eine saubere optische Abtastung der sukzessiven Prozesse durch die Abtast-Pulse. Der maximal beobachtbare zeitliche Bereich dieser Prozesse ist direkt durch den Kehrwert der Pump-Repetitionsrate gegeben.

Die leicht niedrigere Abtast-Repetitionsrate f_1 beschreibt das periodische Auftreten der zur optischen Abtastung nötigen Abtast-Pulse, welche die Pikosekunden-Skala, auf der die Prozesse stattfinden, quantisieren. Diese quantisierte Skala ist wiederum die Zeitbasis für die weitere Verarbeitung der in den Abtast-Pulsen enthaltenen Information.

Zeitliche Abweichungen in f_1 und f_2 vom Mittelwert führen zu Nichtlinearität der Prozess-Periodizität bzw. der quantisierten Pikosekunden-Skala.

Der Repetitionsratenunterschied $\Delta f = f_2 - f_1$ definiert über $t_{\max} = 1/\Delta f$ die Zeitspanne, die vergeht, bis die Zahl der THz-Pulse am elektro-optischen Detektor um genau eins größer ist als die Zahl der Abtast-Pulse. Bis dahin ist der Zeitversatz $\tau(t)$ zwischen Pump- und Abtast-Pulsen auf τ_{\max} angewachsen, eine volle Periode des physikalischen Prozesses wurde optisch abgetastet und am Ausgang des Photodetektors der elektrischen Datenerfassung zur Verfügung gestellt.

Zeitliche Abweichungen in Δf vom Mittelwert bewirken daher, dass die mit der Abtastfrequenz f_s äquidistant abtastende Datenerfassungshardware unterschiedlich große Anteile der vollen THz-Pulsform erfasst und abspeichert. Dadurch wird das elektrische THz-Signal zeitlich mal gestaucht und mal gestreckt.

Für die Herleitung der Stabilitätsbedingungen wird der Timing-Jitter im Sinne von Frequenz-Jitter (s. auch Gleichung 24) als momentane Abweichung der Frequenzen $f_1, f_2, \Delta f$ von ihren Mittelwerten $\overline{f_1}, \overline{f_2}, \overline{\Delta f}$ wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
J_{T,1}: \quad \delta f_1 &= f_1 - \bar{f}_1 \\
J_{T,2}: \quad \delta f_2 &= f_2 - \bar{f}_2 \\
J_{T,\Delta}: \quad \delta \Delta f &= \Delta f - \overline{\Delta f} = \delta f_2 - \delta f_1
\end{aligned}
\tag{Gl. 25}$$

Die Einheit ist Hz.

Normiert auf die Mittelwerte stellen sich die relativen Jitter dar als

$$\begin{aligned}
j_1 &= \frac{\delta f_1}{\bar{f}_1} \\
j_2 &= \frac{\delta f_2}{\bar{f}_2} \\
j_\Delta &= \frac{\delta \Delta f}{\overline{\Delta f}} = j_2 \frac{\bar{f}_2}{\overline{\Delta f}} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\overline{\Delta f}},
\end{aligned}
\tag{Gl. 26}$$

deren Werte ohne Störungen oder Abweichungen jederzeit gleich Null, bei realen Systemen hingegen von Null verschieden sind. j_1, j_2 sind definiert von -1 bis unendlich, während j_Δ theoretisch im Bereich $\pm \infty$ liegen kann. In der Praxis ist $|j_1|, |j_2|, |j_\Delta| \ll 1$.

Analog dazu wird der absolute Timing-Jitter $\delta f_s = f_s - \bar{f}_s$ der Samplingfrequenz der Datenerfassungshardware definiert. Der relative Jitter $j_s = \delta f_s / \bar{f}_s$ entspricht der Genauigkeit des Clock-Signals der Datenerfassungshardware.

Zur Vereinfachung bei der Herleitung wird auch eine mittlere Bandbreite \bar{B}_{PD} des Photodetektors und deren relative zeitliche Änderung $j_B = (B_{PD} - \bar{B}_{PD}) / \bar{B}_{PD}$ angenommen. Für die Auswertung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Bandbreite des Detektors im betrachteten Zeitraum konstant und deshalb $j_B = 0$ ist.

Die Herleitung der einzelnen Stabilitätskriterien ist in den Anhang A.1 ausgegliedert. Es wird ein dreigliedriger Ansatz verfolgt, wobei zuerst die idealen Bedingungen für j_1, j_2, j_Δ bei einer Änderung von f_1 oder f_2 festgestellt werden (idealer Stabilitätsbereich). Im zweiten Schritt werden die Abweichungen bestimmt, welche auf Grund der minimalen Zeitauflösung des ASOPS-Systems noch zulässig sind (einfacher Stabilitätsbereich). Der dritte Schritt erweitert schließlich das Zwischenergebnis unter Berücksichtigung der nominalen Zeitauflösung des Systems und führt auf die finalen Stabilitätskriterien, welche im realen ASOPS-System allein ausschlaggebend sind (erweiterter Stabilitätsbereich).

Tabelle 3: Zusammenfassung der Stabilitätskriterien für Δf , abhängig von f_1 , f_s und B_{PD} . Die Spalte „Grenzgerade“ bezieht sich auf Abbildung 10.

Teilprozess	Stabilitätsbereich		Randbedingung	Grenzgerade	Gl. - Nr.
Pump-Puls-Erzeugung	ideal	$j_{\Delta} = -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$			27
	einfach	$j_{\Delta} > \frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f(2j_1 \bar{f}_1 + 2\bar{f}_1 + \bar{f}_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	$j_{\Delta} < -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	a	28
		$j_{\Delta} < -\frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f(2j_1 \bar{f}_1 + 2\bar{f}_1 - \bar{f}_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	$j_{\Delta} > -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	a'	28'
	erweitert	$j_{\Delta} > \frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f(2j_B \bar{B}_{PD} + 2\bar{B}_{PD} + \bar{f}_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	$j_{\Delta} < -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	A	29
		$j_{\Delta} > -\frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f(2j_B \bar{B}_{PD} + 2\bar{B}_{PD} - \bar{f}_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	$j_{\Delta} > -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f}$	A'	29'
Optisches Abtasten	ideal	$j_{\Delta} = j_1 = j_2$			30
	einfach	$j_{\Delta} > -\frac{\Delta f}{2\bar{f}_1 + \Delta f} + j_1 \frac{2\bar{f}_1}{2\bar{f}_1 + \Delta f}$	$j_{\Delta} < j_1$	b	31
		$j_{\Delta} < \frac{\Delta f}{2\bar{f}_1 - \Delta f} + j_1 \frac{2\bar{f}_1}{2\bar{f}_1 - \Delta f}$	$j_{\Delta} > j_1$	b'	31'
	erweitert	$j_{\Delta} > -\frac{\Delta f}{2\bar{B}_{PD} + \Delta f} + j_B \frac{2\bar{B}_{PD}}{2\bar{B}_{PD} + \Delta f}$	$j_{\Delta} < j_B$	B	32
		$j_{\Delta} < \frac{\Delta f}{2\bar{B}_{PD} - \Delta f} + j_B \frac{2\bar{B}_{PD}}{2\bar{B}_{PD} - \Delta f}$	$j_{\Delta} > j_B$	B'	32'
Elektrisches Abtasten	ideal	$j_{\Delta} = 0$			33
	einfach = erweitert	$j_{\Delta} > -\frac{\Delta f}{2\bar{f}_s + \Delta f} + j_s \frac{2\bar{f}_s}{2\bar{f}_s + \Delta f}$	$j_{\Delta} < j_s$	c	34
		$j_{\Delta} < \frac{\Delta f}{2\bar{f}_s - \Delta f} + j_s \frac{2\bar{f}_s}{2\bar{f}_s - \Delta f}$	$j_{\Delta} > j_s$	c'	34'
		$j_s > -\frac{\Delta f}{2\bar{f}_s} + j_{\Delta} \frac{2\bar{f}_s - \Delta f}{2\bar{f}_s}$	$j_{\Delta} > j_s$		35
		$j_s < \frac{\Delta f}{2\bar{f}_s} + j_{\Delta} \frac{2\bar{f}_s + \Delta f}{2\bar{f}_s}$	$j_{\Delta} < j_s$		35'

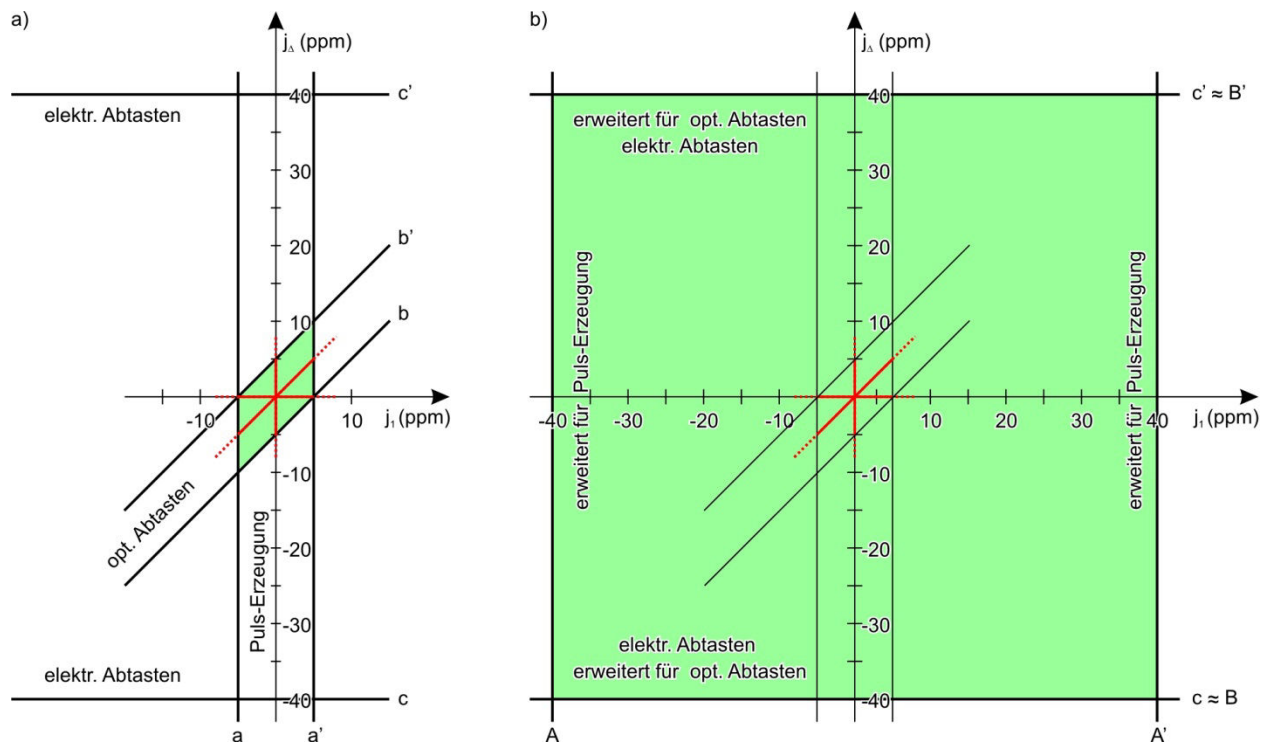


Abbildung 10: Stabilitätsbereich für den relativen Fehler j_{Δ} der Repetitionsratendifferenz in Abhängigkeit des relativen Fehlers j_1 der Abtast-Pulse. Rote Linien durch den Ursprung stellen die jeweiligen Idealbedingungen für Puls-erzeugung, optisches Abtasten bzw. elektrisches Abtasten dar. Die grünen Flächen markieren als Schnittmengen die Bereiche, innerhalb derer die Repetitionsraten bzw. deren Differenz genügend stabil sind, so dass bei der Signalmit-telung kein Fehler auftritt. Die Geraden a, b, c, usw. verweisen auf die Kennzeichnung in Tabelle 3.

a) Das linke Schema berücksichtigt lediglich den Einfluss der Größen f_1 , f_2 , Δf und f_s , während die Darstellung auf der rechten Seite (b) die Auswirkungen der Bandbreite des Photodetektors (B_{PD}) mit einbezieht. Dadurch erweitert sich der real nutzbare Bereich des Systems erheblich.

In der Herleitung werden außerdem die drei Teilprozesse

- Pump-Puls-Erzeugung,
- optisches Abtasten der THz-Pulse durch die Abtast-Pulse
- elektrisches Abtasten der am Ausgang des Photodetektors bereitgestellten THz-Signalfom durch die Datenerfassungshardware

berücksichtigt, so dass für jeden dieser Teilprozesse individuelle Stabilitätskriterien entwickelt wurden.

Wie sich herausgestellt hat, ist j_{Δ} diejenige der beteiligten Größen, welche sich am empfindlichsten auf die Stabilität der Datenerfassung auswirkt. Deshalb sind die Stabilitätskriterien in der Form notiert, dass Grenzen für j_{Δ} in Abhängigkeit der anderen Größen angegeben sind. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 3 aufgelistet.

Äquivalente Beziehungen zwischen j_{Δ} und j_2 können aus den Ergebnissen mit Hilfe der Umrechnungsvorschrift aus Gleichung 26 leicht abgeleitet werden. Dabei unterscheiden sich die gewonnenen Ergebnisse nur geringfügig von denen für die Beziehungen zwischen j_{Δ} und j_1 . Auf Grund

der Größenverhältnisse im interessierenden Bereich für j_Δ und j_2 bzw. j_1 sind die Unterschiede zwischen beiden Betrachtungsweisen marginal, so dass die Kombination j_Δ und j_2 im weiteren Verlauf nicht betrachtet wird.

Die in Tabelle 3 aufgelisteten Stabilitätsgrenzen sind in Abbildung 10 veranschaulicht. Dabei stellen die Gleichungen aus der Tabelle die Grenzfälle dar und sind durch Geraden wiedergegeben, welche den einfachen und den erweiterten Stabilitätsbereich eingrenzen.

Der ideale Stabilitätsbereich ist für j_Δ, j_1, j_2 in der Grafik durch roten Linien gekennzeichnet.

1.3.7.1 Einfacher Stabilitätsbereich

Die Ergebnisse für die zulässigen Abweichungen auf Grund der minimalen Zeitauflösung (einfacher Stabilitätsbereich) sind gemäß Gleichungen 28, 31 und 34 in Abbildung 10 a) dargestellt.

Der vertikale Streifen ist der Stabilitätsbereich für die Puls-Erzeugung, während der diagonale Bereich durch die Bedingungen für unverfälschtes optisches Abtasten vorgegeben wird. Der horizontale Streifen folgt aus den Bedingungen für das elektrische Abtasten. Dabei ist festzuhalten, dass nach Gleichung 34 die zulässige relative Abweichung j_Δ hier unabhängig von j_1 und j_2 ist und von der Genauigkeit der Abtastfrequenz vorgegeben wird.

Die in der Abbildung grün markierte Raute ist die Schnittmenge der drei Streifen und stellt den Bereich dar, innerhalb dessen die Abweichungen in der Repetitionsratendifferenz zu keinen Signalverfälschungen bei Mittelwertbildung führen.

Der Streifen für stabile Puls-Erzeugung erscheint in Abbildung 10 a) auf Grund der dargestellten Dimension linear und vertikal, tatsächlich schneiden sich die beiden Grenzlinien a und a' jedoch im IV. Quadranten. Im II. und III. Quadranten existiert eine Nullstelle von a', die sich aber nicht signifikant im interessierenden Bereich auswirkt. Die Grenzlinien des diagonalen Streifens für stabiles optisches Abtasten sind im gewählten Ausschnitt nahezu parallel, insgesamt sind sie divergent und schneiden sich bei (-1, -1). Für die echt parallelen horizontalen Begrenzungen des elektrischen Abtastens geht j_s mit 1 ppm als Maximalwert gemäß der Spezifikation der Datenerfassungshardware in die Berechnungen ein. Ansonsten wurden zur konkreten Darstellung der Grenzlinien die Beispielwerte aus Tabelle 1 für die relevanten Größen verwendet.

Aus der Abbildung kann abgelesen werden, dass für j_1 bzw. j_2 eine relative Ungenauigkeit von $j_{1/2} \pm 5$ ppm zulässig ist. Über $\delta f_1 = j_1 \cdot \bar{f}_1$ wird daraus eine akzeptable absolute Abweichung der Repetitionsraten in Höhe von 5 kHz ermittelt. Die Repetitionsraten-Differenz kann zwar ebenfalls im Bereich von $j_\Delta \pm 5$ ppm bis ± 10 ppm schwanken. Absolut gesehen entspricht das jedoch einer Präzision der Repetitionsratendifferenz von ± 50 mHz. Das bedeutet aber auch, dass bei einer Änderung von f_1 bzw. f_2 die jeweils andere Repetitionsrate auf ± 50 mHz genau nachzuführen wäre.

1.3.7.2 Erweiterter Stabilitätsbereich

Die Ergebnisse für den erweiterten Stabilitätsbereich auf Grund der nominalen Zeitaufösung sind gemäß Gleichungen 29 und 32 in Abbildung 10 b) dargestellt.

Hierbei ist festzuhalten, dass die elektrische Abtastung des vom Photodetektor bereitgestellten Signals von der Bandbreite des Detektors nicht abhängig ist. Daher bleibt der Stabilitätsbereich für elektrisches Abtasten unverändert.

Die erweiterte Stabilitätsbedingung für optisches Abtasten wird durch eine konstante Grenze definiert, weil j_{Δ} nicht mehr von j_1 abhängt. Hier wurde für die Abbildung $j_B = 0$ angenommen.

Wie in Abbildung 10 b) ebenfalls zu erkennen ist, deckt sich der erweiterte Stabilitätsbereich für optisches Abtasten mit dem Bereich für elektrisches Abtasten. Das rührt daher, dass die Bandbreite des Photodetektors idealerweise an die Abtastfrequenz der Datenerfassungshardware angepasst ist, also ungefähr $B_{PD} \approx f_s$.

Die Auswertung der erweiterten Stabilitätsbedingungen macht deutlich, dass auf Grund der integrierenden Eigenschaften des Photodetektors die tatsächlichen Anforderungen an die Stabilität der Repetitionsraten und deren Differenz geringer sind als zunächst angenommen. So sind in der hier verwendeten Konfiguration für alle Größen j_1, j_2, j_{Δ} Abweichungen bis zu ± 40 ppm möglich, ohne dass Signalverfälschungen bei der Mittelwertbildung auftreten. Für die Repetitionsraten f_1, f_2 bedeutet das eine absolute zulässige Abweichung von ± 40 kHz, für deren Differenz sind $\pm 0,4$ Hz akzeptabel.

Weder für die einzelnen Repetitionsraten an sich noch für die Vorgabe der Repetitionsraten-Differenz durch eine externe Signalquelle stellt die Präzisionsanforderung in Höhe von ± 40 ppm eine Herausforderung dar. Kritisch wird es allerdings, wenn die Pump-Pulsrate der Abtast-Pulsrate im Abstand $\Delta f \cdot 40$ ppm durch jede Art von Fluktuationen folgen muss. Das bedeutet nämlich, dass bei einer Änderung von f_1 bzw. f_2 die jeweils andere Repetitionsrate auf $\pm 0,4$ Hz genau nachzuführen wäre oder – in Bezug auf die Repetitionsrate selbst – auf $\pm 0,4$ ppb genau, um den genannten Kriterien zu genügen.

1.3.7.3 Zusammenfassung

Für die üblicherweise verwendeten Konfigurationen, bei denen $\Delta f \ll f_1, f_s$ gilt, ist zusammenfassend festzuhalten, dass die kritische Größe für eine verzerrungsfreie Signalmittelung die Präzision der tatsächlichen Repetitionsratendifferenz ist. Es ist daher erforderlich, dass die Repetitionsraten f_1, f_2 der Abtast- und Pump-Laser über ein extern vorgegebenes, genügend stabiles Signal der Frequenz Δf_{soll} so aneinander gekoppelt werden, dass Abweichungen in f_1 oder f_2 , die ja auch Abweichungen in Δf bedeuten, beim jeweils anderen Pulszug nachgeführt werden, also dass $\overline{\Delta f} = \Delta f_{soll}$.

Bei allen hier entwickelten Stabilitätsbedingungen sind die Bereichsgrenzen in sehr guter Näherung proportional zu $\overline{\Delta f}$. Durch Verminderung der vorgegebenen Repetitionsratendifferenz ver-

schärfen sich deshalb die Anforderungen an die Repetitionsratenkopplung linear. Durch Vergrößern von $\overline{\Delta f}$ schafft man einen größeren Stabilitätsbereich. Welche weiteren Kenngrößen des Systems sich durch eine Änderung der Repetitionsratendifferenz auf welche Weise verändern, kann qualitativ aus Kapitel 1.3.9. entnommen werden.

1.3.8 Anforderungen an die Qualität des Triggersignals

Wie bereits angedeutet, ist zur Datenerfassung ein Triggersignal erforderlich, welches die gleiche Frequenz aufweist wie die Repetitionsraten-Differenz, damit viele THz-Pulsformen elektrisch abgetastet und gemittelt werden können. Hierbei ist die konstante Beziehung $\Phi_{Trig-THz}$ zwischen elektrischem THz-Signal und Trigger-Signal wichtig, insbesondere auch, wenn die Repetitionsraten-Differenz Jitter unterworfen ist.

Einen anschaulichen Zugang zur Problematik bekommt man über die Periodendauern der beiden Frequenzen. Wenn die momentane Periodendauer $T_{Trig}(t)$ des Trigger-Pulszuges mit der Periodendauer $t_{\max}(t) = 1/\Delta f(t)$ jederzeit identisch ist, dann bleibt auch $\Phi_{Trig-THz}$ jederzeit gleich. Die Datenerfassung beginnt bei jedem Scan zu einem solchen Zeitpunkt, dass die einzelnen Phasen ϕ_i der THz-Pulsform immer in der richtigen Abtastung s_i gespeichert werden. Dies setzt auch voraus, dass die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Stabilitätsbedingungen für die Puls-Erzeugung sowie für das optische und elektrische Abtasten erfüllt sind, also dass das elektrisch zu erfassende Signal hinreichend periodisch und verzerrungsfrei ist.

Weichen die beiden Periodendauern zu stark voneinander ab, dann beginnt die Datenerfassung, ausgelöst durch den Trigger, etwas zu früh oder zu spät. Solche Abweichungen wirken sich nicht auf das Ergebnis aus, wenn sie sowohl einzeln als auch kumuliert über alle verwendeten THz-Scans kleiner sind als die halbe Dauer einer elektrischen Abtastung $T_s = 1/f_s$, also

$$|T_{Trig} - t_{\max}| < \frac{1}{2f_s} \quad (Gl. 36)$$

$$\left| \sum_{l=1}^p (T_{Trig,l} - t_{\max,l}) \right| < \frac{1}{2f_s}, \quad (Gl. 37)$$

mit l als Laufvariable für die Summation über die insgesamt p verwendeten THz-Scans.

Die mittlere Periodendauer des Triggersignals \overline{T}_{Trig} ist identisch mit \overline{t}_{\max} , wenn das Triggersignal aus den Pump- und Abtast-Pulsen abgeleitet wird. Für den Fall, dass die Stabilitätskriterien aus Abschnitt 1.3.7 eingehalten werden, kann für Gleichungen 36 und 37 gelten, dass $t_{\max} = \overline{t}_{\max} = 1/\overline{\Delta f}$. Dies führt dann auf

$$|T_{Trig} - \overline{T}_{Trig}| < \frac{1}{2f_s} \text{ bzw.} \quad (Gl. 38)$$

$$\left| \sum_{l=1}^p (T_{Trig,l} - \bar{T}_{Trig}) \right| < \frac{1}{2f_s} \quad (Gl. 39)$$

oder auf

$$|j_{Trig}| < \frac{\overline{\Delta f}}{2f_s} \text{ bzw.} \quad (Gl. 40)$$

$$\left| \int_0^{p \cdot \bar{t}_{max}} j_{Trig} dt \right| < \frac{\overline{\Delta f}}{2f_s} \quad (Gl. 41)$$

mit $j_{Trig} = (T_{Trig} - \bar{T}_{Trig}) / \bar{T}_{Trig}$ als zeitabhängige relative Abweichung der Triggerperiode von ihrem Mittelwert.

Der Zeitpunkt, zu dem beispielsweise eine steigende Flanke des Triggersignals an der Datenerfassungshardware erwartet würde (Beginn von \bar{T}_{Trig} und \bar{t}_{max}), ist von dem Zeitpunkt, zu dem die Flanke tatsächlich das elektrische Abtasten auslöst, um den Betrag $T_{Trig} - \bar{T}_{Trig}$ verschoben. Dieser Timing-Jitter kann am experimentellen System leicht bestimmt werden⁵ und darf nach Gleichung 38 bzw. 39 den Betrag von 4 ns nicht überschreiten. Nach Gleichung 40 bzw. 41 muss das Triggersignal mit einer Genauigkeit von 40 ppm auf das elektrisch abzutastende THz-Signal synchronisiert sein.

Die oben genannten Anforderungen an das periodische Triggersignal sind hinreichend, wenn Pump- und Abtast-Repetitionsraten für die Puls-Erzeugung und für das optische und elektrische Abtasten genügend stabil aneinander gekoppelt sind. Ist das nicht der Fall, dann sind in den elektrisch abzutastenden THz-Pulsformen bereits Verzerrungen und/oder Verschiebungen enthalten. Diese können auch durch ein optimales Trigger-Timing nicht ausgeglichen werden. Allgemeingültige Vorschriften für die Trigger-Stabilität nach dem Muster von Gleichungen 38 bis 41 anzugeben, ist dann nicht ohne weiteres möglich.

1.3.9 Abhängigkeiten der Parameter

Im Kapitel 1.3 wurde das Prinzip eines ASOPS-Systems ausführlich in Bezug auf seine Kenngrößen und Leistungsgrenzen beschrieben. Die vielfältigen Abhängigkeiten dieser Größen von den Kernparametern Abtast-Repetitionsrate f_1 , Pump-Repetitionsrate f_2 , Repetitionsratendifferenz Δf und Abtastfrequenz f_s lassen eine Optimierung des Systems für den jeweiligen Einsatzzweck einerseits sehr komplex erscheinen. Andererseits gibt es gerade durch die Komplexität oftmals mehrere Möglichkeiten, um durch Variation einzelner Parameter die Kenndaten des Systems wie gewünscht zu beeinflussen, ohne an anderer Stelle Zugeständnisse machen zu müssen.

⁵ Dazu sind mehrere THz-Pulsformen mit einem Oszilloskop im Max-Hold-Modus zu erfassen. An der Breite der Einhüllenden kann dann der Timing-Jitter $J_{Trig-THz}$ abgelesen werden.

Tabelle 4: Qualitative Zusammenhänge zwischen den Kern-Parametern und den übrigen Kenngrößen des ASOPS-Systems. Eine unter „Ursache“ aufgeführte Änderung, beispielsweise wenn f_1 steigt (\uparrow), bewirkt unter der „Bedingung“ f_2 bleibt konstant ($-$), dass die nominale Zeitauflösung τ_{nom} sinkt (\downarrow), während der Zeitkonversionsfaktor C steigt (\uparrow).

Ursache		f_1	f_2	Δf	Δf	f_s	B_{PD}	k	
		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
Bedingung	f_1	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$	
	f_2	$-$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$	
	Δf	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$	$-$	
Wirkung auf	ASOPS-Kenngrößen	$\tau(t)$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$-$	$-$
		τ_{min}	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$-$	$-$
		τ_{nom}	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$
		τ_{mess}	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$\uparrow\downarrow$
		τ_{max}	$-$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$-$	$-$
		t_{max}	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$-$	$-$	$-$
		N_{max}	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$
		C	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$
		N_{int}	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\downarrow\uparrow$	$-$
		k_{max}	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$
		v_{max}	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$
		v_{min}	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$
		δv	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\downarrow\uparrow$
		δv_{min}	$-$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$-$
		K	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$	$-$	$\uparrow\downarrow$
Stabilitätsbereiche	Puls- Erzeugung	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$\downarrow\uparrow$	$-$	
	Opt. Abtasten	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	$\downarrow\uparrow$	$-$	
	Elektr. Abtasten	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$-$	
	Trigger	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$-$	$\downarrow\uparrow$	$-$	$-$	

Um diese Abhängigkeiten besser überblicken zu können, aber auch um in Einzelfällen die Auswirkungen von Jitter auf die Kenngrößen besser einschätzen zu können, sind in Tabelle 4 die Zusammenhänge qualitativ dargestellt. Diese Darstellung ist eine Zusammenfassung der Tabellen 1 bis 3 und bezieht sich konkret auf die Auswirkung auf einzelnen Kenndaten, wenn Grundparameter verringert oder erhöht werden.

Änderungen sind dabei durch die physikalischen Grenzen beschränkt, z.B. die Laser-Repetitionsraten, aber auch von der grundsätzlichen ASOPS-Funktionalität.

1.4 Molekülspektroskopie

In der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie (TTDS) ist der Begriff der elektrischen Suszeptibilität von zentraler Bedeutung, da diese komplexe und frequenzabhängige Materialeigenschaft den Wechselwirkungsprozess von Dielektrika, hier Gasmoleküle, mit den THz-Pulsen beschreibt. Während der Ausbreitung der THz-Pulse im Gas erfahren diese durch Absorption und Dispersion eine Umformung der zeitlichen Struktur.

Auch wenn die TTDS primär Pulse im Zeitbereich misst, wird die Pulsausbreitung im Medium durch spektrale Informationen beschrieben bzw. durch Rücktransformation aus einem frequenzbasierten Modell in den Zeitbereich erklärt. Die Reaktionszeit τ_c der Moleküle auf ein vorherrschendes elektrisches Feld während intermolekularer Stöße hinterlässt Spuren im Spektrum und in der Form der transmittierten Pulse und kann durch deren Auswertung ermittelt werden.

Kapitel 1.4. ist eine Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Themen der Molekülspektroskopie und bringt die Begriffe Pulsausbreitung, Absorptions- und Dispersionsspektrum, elektrische Suszeptibilität und molekulare Reaktion in einen Zusammenhang. Da es sich hier um theoretische Grundlagen handelt, die schon in der Diplomarbeit des Autors [53], einer unveröffentlichten Prüfungsleistung, in ähnlichem Zusammenhang zusammengefasst wurden, werden in Kapitel 1.4. mehrere Passagen aus [53] übernommen. Diese sind, auch falls wörtlich zitiert, der besseren Lesbarkeit wegen, nicht mehr separat als Zitate gekennzeichnet. Inhaltlich ist dieses Kapitel hauptsächlich entnommen aus den Büchern von Townes/Schawlow [54], Banwell/McCash [55], Demtröder [56], Yariv [57] und aus den Veröffentlichungen von Harde/Cheville/Grischkowski [5], Harde/Zhao/Pfuhl [58], Kulp [59] und Zhao [56].

1.4.1 Komplexe elektrische Suszeptibilität

Für die Ausbreitung des elektrischen Feldes des THz-Pulses $E_{THz}(z, t)$ in der Probe in z-Richtung kann die Wellengleichung allgemein wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\partial^2 E_{THz}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_0^2}{c_0^2} \frac{\partial^2 E_{THz}(z, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial J(z, t)}{\partial t} \quad (Gl. 42)$$

Hier ist $\partial^2/\partial z^2$ und $\partial/\partial t$ die zweite bzw. erste partielle Ableitung nach dem Ort bzw. der Zeit, c_0 ist die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit und μ_0 die magnetische Feldkonstante. $P(z, t)$ und

$J(z, t)$ sind die in der Probe induzierte elektrische Polarisation P und die induzierte Stromdichte J [58].

Auf Grund einer Kraftwirkung auf Ladungsträger mit der Ladung Q kann das einfallende elektromagnetische Feld einerseits Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment entlang des elektrischen Feldes ausrichten, andererseits ist es in der Lage, Ionen oder Hüllenelektronen räumlich gegen ihren bisherigen Aufenthaltsort zu verschieben.

Im ersten Fall (Moleküle mit permanentem Dipolmoment \vec{p}_p) liegt *Orientierungspolarisation* vor, im zweiten Fall spricht man von *Verschiebungspolarisation*, die durch die Bildung von induzierten Dipolen verursacht wird, deren Dipolmoment $\vec{p}_i(t) = Q\vec{l}(t)$ von der Stärke und dem Zeitverhalten des elektrischen Feldes abhängt. Der Orientierungsvektor $\vec{l}(t)$ ist vom negativen zum positiven Pol gerichtet, sein Betrag ist gleich dem Abstand der beiden Pole.

Sowohl das Ausrichten permanenter Dipole als auch die Verschiebung von Ladungsträgern beim Induzieren von Dipolen erfordert Energie, die dem elektrischen Feld entzogen und anschließend in Wärme umgesetzt wird.

Aus der Definition der elektrischen Polarisation,

$$\vec{P}(t) = \frac{\sum \vec{p}(t)}{\text{Volumen}} = \frac{\sum \vec{p}_i(t) + \sum \vec{p}_p}{\text{Volumen}}, \quad (\text{Gl. 43})$$

ist ersichtlich, dass alle induzierten und permanenten Dipole zur Polarisation der Probe und damit zur Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung beitragen [60, p. 312]. Mit wachsendem elektrischen Feld steigt die Polarisation nicht weiter linear zum Feld an. Die Polarisation wird dann als Potenzreihe nach dem elektrischen Feld dargestellt mit [6]

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \right). \quad (\text{Gl. 44})$$

Hierin ist $\chi^{(n)}(\omega)$ die elektrische Suszeptibilität n -ter Ordnung. Höhere Terme der Suszeptibilität bestimmen die Größe der Nichtlinearitäten und die beobachtbaren nichtlinearen Effekte, wie z.B. Frequenzmischung, Frequenzverdopplung oder optische Gleichrichtung. Weil bei dem hier verwendeten THz-Emitter relativ geringe Feldstärken auftreten, wird lineare Polarisation angenommen und die Terme höherer Ordnung in Gleichung 44 werden vernachlässigt.

Es ergibt sich also für die vom Ort z abhängige Polarisation als Ausdruck im Frequenzbereich [56]:

$$\vec{P}(z, \omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(z, \omega) \quad (\text{Gl. 45})$$

Im elektrischen Wechselfeld ist $\chi(\omega)$ eine komplexe und frequenzabhängige Größe und wird in der Form $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ verwendet. Während der Realteil $\chi'(\omega)$ die Dispersion, also die Phasengeschwindigkeit in der Probe widerspiegelt, wird die Absorption der Strahlung durch den Imaginärteil $\chi''(\omega)$ bestimmt.

Breitet sich die elektromagnetische Strahlung in einem Dielektrikum aus, so induziert das elektrische Feld darin also eine Polarisation $\vec{P}(z,t)$, die im Quellterm der Wellengleichung (Gleichung 42) auftaucht. Bei Ausbreitung in Leitern oder Halbleitern entsteht zusätzlich ein Quellterm, der durch eine im Leiter induzierte Stromdichte $J(z,t)$ verursacht wird. Die Leitfähigkeit ist für die hier verwendeten Gase allerdings vernachlässigbar klein, so dass der sich aus einer induzierten Stromdichte ergebende Quellterm in der Wellengleichung weggelassen wird.

1.4.2 Entstehung von Rotationslinien

Elektromagnetische Strahlung lässt sich als eine Überlagerung vieler Einzelwellen des elektrischen Feldes von unterschiedlicher Frequenz mit ihrer Amplitude und Phase darstellen. Dabei ist die Amplitude der Frequenzkomponenten ein Maß für die in diesem Spektralbereich enthaltene Leistung. Die Phase vervollständigt die Information über den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes.

Trifft diese Strahlung auf Materie, lässt sich im Allgemeinen eine Anregung des Mediums beobachten, bei der der Strahlung Energie entzogen und die Materie kurzzeitig in energetisch höhere Niveaus angehoben wird. Anschließend wird die aufgenommene Energie wieder in elektromagnetische Strahlung oder Wärme umgewandelt. Diese Wechselwirkungen sind abhängig von der Frequenz der Strahlung und von dem Material. So führt die quantentheoretische Betrachtung dazu, dass Strahlung der Frequenz ν nur absorbiert oder emittiert werden kann, wenn das zweite Bohrsche Postulat $\Delta E = h\nu$ erfüllt ist. Dabei entspricht ΔE der Differenz zwischen den beiden materialspezifischen Energieniveaus vor und nach der Absorption bzw. Emission, h ist die Planck-Konstante. Durch frequenzselektive Intensitätsmessungen der an einer Materialprobe gestreuten – oder von ihr transmittierten – Strahlung entsteht ein für jedes Material eindeutiges Emissions- oder Absorptionsspektrum. Die Quantisierung der Energie führt entsprechend zu diskreten Absorptionslinien. [55]

Bei Molekülen mit permanentem oder induziertem elektrischen Dipolmoment entstehen diese Linien dadurch, dass das elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung am Dipolmoment angreift und das Molekül in Rotation um seinen Schwerpunkt oder in Vibrationen versetzt. Quantenmechanisch entspricht dies einem Übergang in ein höheres oder niedrigeres Rotations- bzw. Vibrationsniveau. Die Rotationslinien liegen typischerweise im Mikrowellen- und THz-Gebiet (3×10^{10} bis 3×10^{12} Hz). Bei hohem Druck kann durch Stöße zwischen unpolaren Molekülen ebenfalls ein kurzzeitiges Dipolmoment induziert und in Form von Rotationslinien beobachtet werden [61]. Übergänge im Infrarotgebiet (3×10^{12} Hz bis 3×10^{14} Hz) entstehen durch intramolekulare Schwingungen, die eine Veränderung des elektrischen Dipolmoments zur Folge haben.

Da die quantisierten Übergänge nicht immer rein rotatorischer oder vibronischer Art sind, sondern auch in Kombination untereinander auftreten können, werden zur genaueren Bezeichnung der einzelnen Übergangsstufen Quantenzahlen verwendet. Während Vibrationsübergänge durch die Quantenzahl ν beschrieben werden, sind J und K als Rotationsquantenzahlen ein Maß für den Gesamtdrehimpuls bzw. für dessen Projektion auf die Figurenachse des Moleküls. Für die weite-

re Betrachtung können die vibronischen Übergänge vernachlässigt werden, weil hier im Bereich unter 3 THz gearbeitet wurde und keine solchen Übergänge für die verwendeten Gase bekannt sind. [55]

Welche Rotationsübergänge angeregt und welche Anteile des elektromagnetischen Spektrums dabei absorbiert werden, ist von der räumlichen Struktur der Moleküle abhängig, welche mit der Strahlung in Wechselwirkung treten. In dieser Arbeit kommen ausschließlich Gase als Untersuchungsobjekt zur Verwendung, die zu den Halogenalkanen gehören oder über denselben molekularen Aufbau verfügen. Diese Molekülstruktur wird als symmetrischer Kreisel oder auch als ‚symmetric-top‘ bezeichnet [54] [55]. In Abbildung 11 ist als Beispiel die Struktur von Methylbromid dargestellt. Charakteristisch für symmetric-top Moleküle ist die pyramidenförmige Basis, an deren Spitze (im Bild das Kohlenstoffatom) ein weiteres Atom oder eine Gruppe gebunden ist.

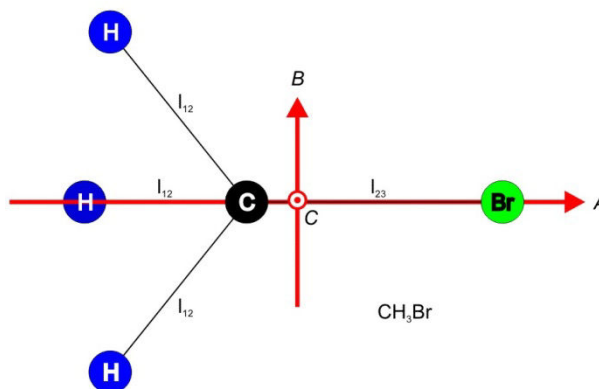


Abbildung 11: Räumliche Struktur des Moleküls CH_3Br als Beispiel für einen symmetrischen Kreisel. Das Dipolmoment ist auf Grund der Symmetrie entlang der Figurenachse A ausgerichtet. Dadurch kann ein elektrisches Feld das Molekül in Rotation um die gleichwertigen Achsen B und C versetzen.

Die Trägheitsmomente I_A, I_B, I_C des Moleküls bezüglich einer Rotation um die Achsen A, B, C können theoretisch aus den Bindungslängen l_{12} und l_{23} , dem Bindungswinkel sowie aus den Massen der einzelnen Atome gemäß [54] berechnet werden. Ist I_A klein gegenüber den andern Trägheitsmomenten, so ist das Molekül von länglicher Form (engl.: prolate), ist es hingegen größer als I_B, I_C dann ist das Molekül eher flach (engl.: oblate) [54]. Die verwendeten Halogenalkane Methylchlorid, Methylbromid und Methyliodid zählen zu den länglichen symmetrischen Kreiseln. Trifluormethan (CHF_3), bei dem die Fluor-Atome die Basis und das Kohlenstoff-Atom die Spitze der Pyramide darstellen, gehört zu den flachen symmetric-top Molekülen. Auf Grund der Symmetrie ist bei diesen Molekülen immer $I_B = I_C$.

Das resultierende Dipolmoment des Moleküls ist wegen der Symmetrie entlang der Figurenachse A ausgerichtet. Ein vorherrschendes elektrisches Feld bewirkt deshalb ein Drehmoment, welches orthogonal auf A steht. Durch die Rotation des Moleküls um eine beliebige Schwerpunktsachse besitzt es einen Drehimpuls $\vec{L} = I\vec{\omega}$, mit dem Trägheitsmoment I und der Rotationsgeschwindigkeit $\vec{\omega}$. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung entspricht dann einer Erhöhung des Drehimpulses um $\Delta\vec{L} = I\Delta\vec{\omega}$ und damit einer Erhöhung der Rotationsenergie $W(J, K)$, welche für symmetric-top Moleküle nach [54] durch

$$W(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (\text{Gl. 46})$$

bestimmt ist,

mit

$$A = h/(8\pi^2 I_A), B = h/(8\pi^2 I_B) \quad (Gl.47)$$

als Rotationskonstanten. D_J , D_K und D_{JK} sind Zentrifugalverzerrungskonstanten und berücksichtigen, dass die Atomabstände im Molekül und, damit verbunden, auch die Trägheitsmomente bezüglich der Rotationsachsen von der Rotationsgeschwindigkeit abhängen. Die Rotationsquantenzahl J steht anschaulich für die quantisierten Einheiten des Gesamtdrehimpulses \vec{L} des Moleküls und kann die Werte $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ annehmen. K gibt dagegen die quantisierten Einheiten der Komponente \vec{L}_A , also der Projektion von \vec{L} auf die Figurenachse A , an und liegt im Wertebereich von $K = -J$ bis $K = J$. Zu jedem Energieniveau $W(J)$ gibt es also $2J + 1$ Unterniveaus $W(J, K)$ mit unterschiedlichen K -Werten. Am Bild des rotierenden Moleküls bedeutet dies, dass es unter Berücksichtigung der Drehrichtung für jede durch J gekennzeichnete Rotationsgeschwindigkeit genau $2J + 1$ Winkel zwischen Drehachse und Figurenachse A gibt. [5] [54]

Die Auswahlregeln für mögliche Rotationsübergänge bei symmetric-top Molekülen sind [54]:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta K = 0 \quad (Gl.48)$$

Dies bedeutet, dass nur solche durch elektromagnetische Strahlung verursachte Übergänge erlaubt sind, bei denen sich die gesamte Rotationsenergie des Moleküls um den Betrag $\Delta W = W(J+1, K) - W(J, K)$ erhöht oder verringert. Der Anteil der Rotationsenergie um die Figurenachse bleibt dabei auf Grund des fehlenden Dipolmoments rechtwinklig zur Figurenachse unverändert ($\Delta K = 0$). Andere Übergänge sind verboten und treten im Spektrum nicht auf.

Wegen $\Delta E = h\nu$ sind den diskreten Energieportionen ΔE , die dem elektromagnetischen Feld entzogen werden, eine bestimmte Absorptionswellenlänge und Übergangsfrequenz ν_{JK} beim Übergang von J nach $J + 1$ zugeordnet. Sie wird errechnet aus Gleichung 46 für zwei benachbarte Werte von J :

$$\nu_{JK} = 2(J+1)(B - D_{JK}K^2) - 4D_J(J+1)^3 \quad (Gl.49)$$

Hierbei fällt auf, dass die Rotationskonstante A in Gleichung 49 nicht enthalten ist. Dies erklärt sich daraus, dass der Drehimpulsanteil \vec{L}_A keine Änderung durch das elektromagnetische Feld erfahren kann, weil keine entsprechende Komponente des Dipolmomentes vorhanden ist.

1.4.3 Linienformen

Das elektrische Feld stellt in der Regel genügend Energie bereit, um nicht nur ein einzelnes Molekül des Gases, sondern sehr viele Moleküle anzuregen und in Rotation zu versetzen bzw. deren schon vorhandene Rotationsenergie zu erhöhen. Angeregte Rotationszustände klingen entweder nach einer endlichen Lebensdauer von alleine wieder ab oder werden durch Stöße mit anderen Molekülen gestört. Dies lässt die diskreten Energieniveaus der Moleküle um einen Mittelwert herum variieren, so dass auch die von Bohr postulierte diskrete Energiedifferenz ΔE um einen Mittelwert schwankt [59]. Als Konsequenz daraus werden zusätzlich Spektralanteile bei-

derseits der Resonanzfrequenz ν_{JK} absorbiert und man spricht von Linienverbreiterung, was im Folgenden näher erläutert wird.

Gemäß der Fourier-Analyse könnte eine einzelne scharfe Linie nur dann entstehen, wenn die Periodizität der Rotation nicht unterbrochen wird. Dies erfordert jedoch unendlich lang rotierende Moleküle. Auf Grund des natürlichen Abklingens der von allen Molekülen aufgenommenen Rotationsenergie mit der Zeitkonstanten τ_n macht sich ein kontinuierlicher Frequenzanteil im Fourier-Transformspektrum beiderseits der Resonanzfrequenz bemerkbar. Die typische Linienform, die aus der endlichen Lebensdauer der Rotationszustände resultiert, wird Lorentz-Profil genannt und durch folgende Absorptionslinienformfunktion wiedergegeben [56]:

$$g_\alpha(\omega) = \frac{\Delta\omega_n / 2\pi}{(\omega - \omega_{JK})^2 + (\Delta\omega_n / 2)^2} \quad (Gl. 50)$$

Linienformfunktionen werden üblicherweise in Abhängigkeit der Übergangs-Kreisfrequenz $\omega_{JK} = 2\pi\nu_{JK}$ dargestellt. Die *natürliche Linienbreite* $\Delta\omega_n$ stellt die Dämpfung der Rotation dar und wird durch die natürlichen Lebensdauern τ_{J+1} und τ_J der beiden beteiligten Zustände bestimmt zu $\Delta\omega_n = 1/\tau_{J+1} + 1/\tau_J$ [62].

Mit Linienbreite wird in diesem Kontext die volle Halbwertsbreite der Formfunktion bezeichnet, also die spektrale Breite der Linie an den Stellen beiderseits von ω_{JK} , bei denen der Funktionswert gerade die Hälfte des Maximalwertes erreicht. [56] [60]

Eine weitere Ursache für die Verbreiterung von Absorptionslinien ist der Dopplereffekt. Den Molekülen kann nach Boltzmann und Maxwell eine Geschwindigkeit zugeordnet werden, die unter anderem von der Temperatur und der Masse abhängig und nicht gleichverteilt ist [63]. Bewegt sich nun ein Molekül beispielsweise parallel zur Ausbreitungsrichtung der zu absorbierenden elektromagnetischen Welle, so erscheint deren Kreisfrequenz im Koordinatensystem des Moleküls um $\pm\delta\omega$ verschoben. Absorbiert werden kann aber nur die Mittenkreisfrequenz ω_{JK} innerhalb der natürlichen Linienbreite oder innerhalb der durch Stöße verbreiterten Linien. Dies entspricht einer Kreisfrequenz $\omega = \omega_{JK} \mp \delta\omega$ im Laborkoordinatensystem. Auf Grund der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in Gasen ist durch diesen Effekt eine Linienverbreiterung in Form eines Gauß-Profiles zu beobachten:

$$g_\alpha(\omega) = e^{-\left(\frac{\omega - \omega_{JK}}{0,6 \Delta\omega_d}\right)^2} \quad (Gl. 51)$$

Die *Doppler-Breite* $\Delta\omega_d$ ist gegeben durch $\Delta\omega_d = 7,162 \cdot 10^{-7} \omega_{JK} \sqrt{T/M}$, wobei T der Zahlenwert der absoluten Temperatur des Gases und M die Massenzahl der Moleküle ist. [56] [64]

Im Unterschied zur natürlichen Linienbreite, die durch Abklingen der Rotationsenergie verursacht wird, rührt die *Druckverbreiterung* $\Delta\omega_p$ von elastischen und inelastischen Stößen der Moleküle untereinander her. Mit erhöhtem Druck im Gas geht auch eine höhere Molekülkonzentration einher. Eine reduzierte freie Weglänge der Moleküle als Folge daraus erhöht die

Stoßwahrscheinlichkeit proportional zum Gasdruck. Nach Townes und Schawlow ist bei der Druckverbreiterung zwischen „adiabatischen“ und „diabatischen“ [54, pp. 350-351] Stößen zu unterscheiden. Adiabatische Stöße sind solche, bei denen keine Energie zwischen den Stoßpartnern übertragen wird; allerdings erfahren die rotierenden Moleküle während der Stöße Phasenänderungen in ihrer Rotation, was neuen Anteilen im Frequenzspektrum entspricht. Bei diabatischen Stößen hingegen wird Energie übertragen. Die dadurch induzierten Übergänge beenden faktisch die momentanen Rotationszustände der Moleküle, was zu einem frühzeitigen Abklingen der Rotationsenergie führt. Im Frequenzbereich entsprechen diese Vorgänge einer weiteren Verbreiterung der Absorptionslinie. Die volle Halbwertsbreite ergibt sich dann zu $\Delta\omega_p = 2/\tau_p$ mit τ_p als der mittleren Zeit zwischen zwei Molekülstößen. Elastische Stöße bewirken zusätzlich zur Verbreiterung eine Verschiebung des Linienprofils entlang der Frequenzachse. Da die Druckverbreiterung ebenso wie die natürliche Verbreiterung darauf beruht, dass die Rotation der Moleküle exponentiell mit der Zeit abnimmt, ist die Linienform hier auch ein Lorentz-Profil. Um beide Effekte zu berücksichtigen muss in Gleichung 50 die Dämpfung $\Delta\omega_n$ durch $\Delta\omega_n + \Delta\omega_p$ ersetzt werden. [56] [64] [59] [60]

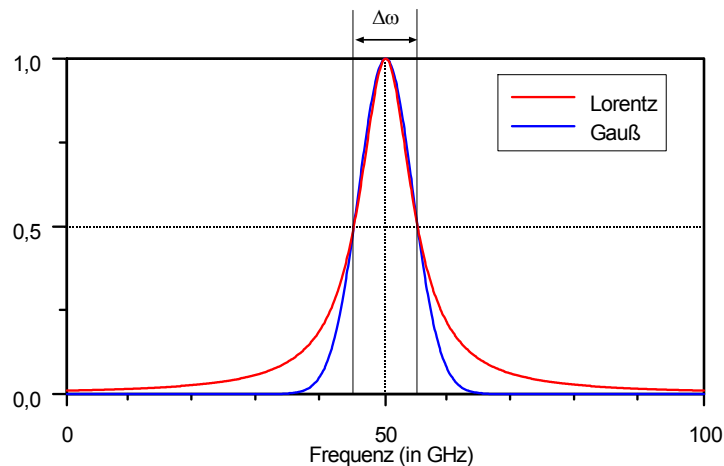


Abbildung 12: Die Lorentz-Kurve als typisches Absorptionsprofil für natürliche- und Druckverbreiterung. Die Gaußverteilung gibt die Absorption bei Dopplerverbreiterung wieder. Beide Kurven sind aus Gleichungen 50 und 51 für $\omega_{JK} = 50$ GHz und $\Delta\omega = 10$ GHz berechnet und auf 1 normiert.

Aus Abbildung 12 wird der grundlegende Unterschied zwischen beiden Absorptionsprofilen deutlich: Während sich Gauß- und Lorentz-Funktionen im Kern mehr oder weniger decken, zeigt das Lorentz-Profil in den Flanken wesentlich mehr Spektralanteile auf als bei der Gaußkurve.

Bei hohen Drücken wird der Einfluss der natürlichen Lebensdauer im Vergleich zur hohen Stoßfrequenz klein, so dass er bei den vorliegenden Messungen unberücksichtigt bleiben kann. Die Dopplerverbreiterung, bei der genau genommen die Gauß-Funktion mit dem Lorentz-Profil gefaltet werden müsste, was dann zu einem „analytisch nicht mehr lösbaren“ Voigt-Profil führen würde [64], kann ebenfalls für die hier verwendeten Gase vernachlässigt werden, weil ihr Beitrag

zur Gesamtlinienbreite so klein ist, dass er durch das verwendete Mess-System im Terahertz-Frequenzbereich nicht aufgelöst werden kann. Es verbleibt hier die Druckverbreiterung, die die Linienform maßgeblich beeinflusst.

Wenn von Rotationslinien gesprochen wird, sind meist die Absorptionslinien gemeint. Dies sei der historischen Tatsache geschuldet, dass es lange Zeit nicht möglich war, die Phaseninformation der Strahlung und damit die dispersiven Eigenschaften der Gase auszuwerten. Erst mit kohärenten Verfahren wie z. B. der TTDS wurde es möglich, die Dispersion zu messen.

Die Dispersion als Realteil $\chi'(\omega)$ und die Absorption als Imaginärteil $\chi''(\omega)$ der komplexen elektrischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ hängen über die Kramers-Kronig-Relation

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} CHW \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (Gl. 52)$$

und

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} CHW \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (Gl. 53)$$

zusammen, wobei CHW für den Cauchy-Hauptwert des nachfolgenden Integrals steht. [24] [57]

Zu jeder Absorptionslinie J, K gibt es demnach auch eine Dispersionslinie J, K , die um ω_{JK} herum zentriert ist. In Abbildung 13 ist der qualitative Zusammenhang zwischen beiden Anteilen des komplexen Spektrums bzw. der komplexen Suszeptibilität veranschaulicht.

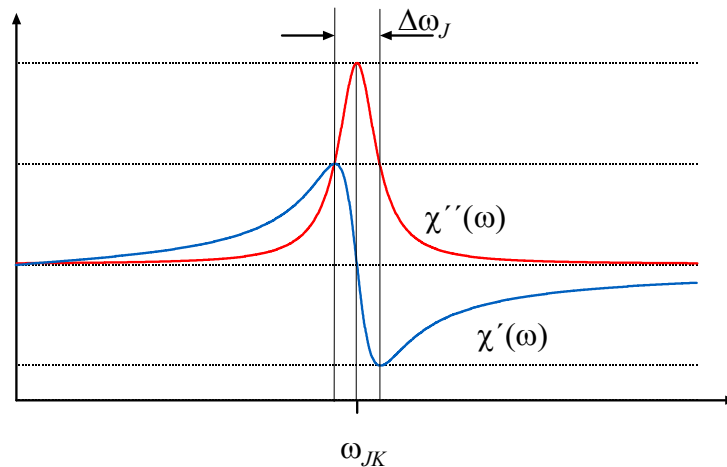


Abbildung 13:
Charakteristische Form von Absorptions- (rot) und Dispersionslinien (blau) mit der Linienbreite $\Delta\omega_J$ (Abbildung nach [6, p. 219])

Bei den Frequenzen, bei denen $\chi''(\omega)$ einen Wendepunkt aufweist, nämlich bei $\omega_{JK} \pm \frac{1}{2} \Delta\omega_J$, zeigt $\chi'(\omega)$ jeweils ein Maximum bzw. ein Minimum. Andererseits erfährt $\chi'(\omega)$ den stärksten Abfall und einen Nulldurchgang beim Maximum von $\chi''(\omega)$. In Bereichen starker Absorption, d.h. innerhalb der vollen Halbwertsbreite, ändert sich die Dispersion also am meisten. Außerhalb

dieses Bereiches steigt sie monoton an. Während die Resonanzfrequenz ω_{JK} zwar am stärksten absorbiert wird, dafür aber keine Phasenverschiebung erfährt, sind die unmittelbar benachbarten Frequenzen am stärksten von einer Phasenänderung betroffen. Ein extrem kurzer und damit sehr breitbandiger elektromagnetischer Impuls, wie er bei der TTDS erzeugt und transmittiert wird, erfährt also nicht nur durch Absorption, sondern auch durch Dispersion der resonanten Frequenzanteile eine bemerkenswerte Umformung seiner zeitlichen Struktur.

Für reine Rotationsübergänge ergibt sich nach [5] der Leistungsabsorptionskoeffizient für das gesamte Spektrum $\alpha(\omega)$ aus einer Überlagerung der Absorptionskoeffizienten $\alpha_{JK}(\omega)$ der einzelnen Linien zu

$$\alpha(\omega) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J \alpha_{JK}(\omega). \quad (Gl. 54)$$

Analog setzt sich die Dispersion $\Delta k(\omega)$ aus den Dispersionsbeiträgen $\Delta k_{JK}(\omega)$ der einzelnen Übergänge zusammen:

$$\Delta k(\omega) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J \Delta k_{JK}(\omega) \quad (Gl. 55)$$

Die Absorptionskoeffizienten $\alpha_{JK}(\omega)$ und Dispersionsbeiträge $\Delta k_{JK}(\omega)$ berechnen sich aus

$$\alpha_{JK}(\omega) = C_{JK} \omega g_{\alpha}(\omega, \omega_{JK}) \quad (Gl. 56)$$

und

$$\Delta k_{JK}(\omega) = 2C_{JK} \frac{\omega \omega_{JK}}{\omega_{JK}^2 - \omega^2} g_k(\omega, \omega_{JK}). \quad (Gl. 57)$$

In diesen Gleichungen ist der Faktor C_{JK} die u. a. von Druck, Temperatur, Dipolmoment und Molekülgeometrie abhängige Gewichtung. Die beiden Ausdrücke $g_{\alpha}(\omega, \omega_{JK})$ und $g_k(\omega, \omega_{JK})$ bilden den Kern der Absorptions- und Dispersionsfunktion und können wie folgt angegeben werden:

$$g_{\alpha}(\omega, \omega_{JK}) = \frac{\Delta \omega_J}{(\omega - \omega_{JK})^2 + \left(\frac{\Delta \omega_J}{2}\right)^2} f_{\alpha}^{+} - \frac{\Delta \omega_J}{(\omega + \omega_{JK})^2 + \left(\frac{\Delta \omega_J}{2}\right)^2} f_{\alpha}^{-} \quad (Gl. 58)$$

$$g_k(\omega, \omega_{JK}) = 1 - \frac{\Delta \omega_J^2}{8\omega_{JK}} \left(\frac{\omega_{JK} + \omega}{(\omega_{JK} - \omega)^2 + \left(\frac{\Delta \omega_J}{2}\right)^2} f_k^{+} + \frac{\omega_{JK} - \omega}{(\omega + \omega_{JK})^2 + \left(\frac{\Delta \omega_J}{2}\right)^2} f_k^{-} \right) \quad (Gl. 59)$$

Der Index in der Linienbreite $\Delta\omega_j$ zeigt an, dass die Druckverbreiterung nicht bei allen Rotationslinien gleich ist, sondern sich mit J ändert; näheres hierzu ist [5] zu entnehmen. Die Variablen f_α^\pm und f_k^\pm in Gleichungen 58 und 59 sind Funktionen und werden im folgenden Kapitel 1.4.4 erläutert. Durch Einsetzen von Gleichungen 56 bis 59 in Gleichungen 54 und 55 kann für die bekannten Resonanzfrequenzen ω_{JK} (Gleichung 49) das gesamte Absorptions- und Dispersionspektrum berechnet werden. [5]

1.4.4 *Molecular Response Theory*

Rotierende Moleküle werden bei Stößen mit anderen Molekülen in Ihrer Bewegung gestört; ihre Rotationen sind nicht mehr in Phase und die Orientierung der Moleküle im Raum wird im Allgemeinen verändert. Wenn derart gestörte polare Moleküle während des Stoßes erneut mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten, dann wird dem Feld, ergänzend zur für die Rotation benötigte Energie, zusätzlich auch etwas Energie entzogen, wenn sich die molekularen Dipole wieder an dem eben erwähnten elektrischen Feld ausrichten. Da es sich bei den Stoßprozessen selbst um extrem kurze zeitliche Vorgänge handelt, ist die mit der Neuausrichtung der Moleküle verbundene Absorption hauptsächlich in den Flanken und weniger in der Nähe des Kerns der Absorptionslinien und vor allem bei hohem Druck zu beobachten. [5]

Die Linienformfunktionen für Absorption und Dispersion in Gasen unter hohem Druck wurden von verschiedenen Forschergruppen in unterschiedlicher Weise angegeben. Dabei wiesen die theoretisch berechneten Linienformen besonders im Hinblick auf diesen zusätzlichen Absorptionsbeitrag teilweise Widersprüche auf. Die Darstellung in Gleichungen 58 und 59 wurde von Harde, Cheville und Grischkowski entwickelt. Sie verbanden damit die beiden bisher geläufigsten Stoßtheorien, nämlich die Lorentz-Theorie [65] und die von van Vleck und Weisskopf [66], die jeweils von unterschiedlichen Annahmen nach intermolekularen Stößen ausgingen [5] [56].

Lorentz setzte voraus, dass intermolekulare Stöße so stark sind, dass die Orientierung eines rotierenden Moleküls nach einem solchen Stoß rein zufällig verteilt ist. Experimentell wurde nachgewiesen, dass die nach der Lorentz-Theorie berechneten Flanken der Absorptionslinien für Frequenzen über den IR-Bereich gut mit den Messungen übereinstimmten, für den fernen Infrarot-Bereich und darunter jedoch zu niedrige Werte lieferte. Insbesondere gab es Unstimmigkeiten bei dem Übergang von resonanter zu nicht resonanter Anregung der Moleküle, d.h. für $\omega_{JK} = 0$ müsste die Lorentz-Theorie in die Debye-Theorie übergehen, die von einer Boltzmann-Verteilung der Dipole nach Molekülstößen ausging [5]. Dieser Übergang war nicht gegeben.

Van Vleck und Weisskopf suchten das Problem zu bereinigen und setzten als Anfangsbedingung eine instantan vorliegende Orientierung der Dipole am momentanen elektrischen Feld unmittelbar nach dem Stoß voraus, wobei für die Ausrichtung der Dipole thermisches Gleichgewicht angenommen wurde. Der mathematische Übergang zur Debye-Theorie war für nicht resonante Anregung damit gewährleistet, dennoch zeigten sich auch hier Abweichungen zwischen Theorie und Praxis. Für niedrige Frequenzen stimmten die Profile überein, im IR-Bereich und darüber ergaben sich jetzt zu hohe Werte.

Lorentz' Ansatz erzielt gute Ergebnisse in den Bereichen, in denen die Reaktionszeit der Moleküle wesentlich langsamer ist als die Schwingungen des erregenden elektromagnetischen Feldes. Die van Vleck-Weisskopf-Theorie greift in Bereichen, wo die Periode der Erregerschwingungen wesentlich größer ist als die molekulare Reaktionszeit. Hier können sich die Moleküle am momentanen elektrischen Feld ausrichten.

Beide Gebiete überschneiden sich im THz-Bereich. Durch Einführung der molekularen Reaktionszeit τ_c , die für die Zeit steht, die Moleküle brauchen, um sich während eines Stoßes wieder an dem elektrischen Feld auszurichten, gelang es Harde und Grischkowski, beide Theorien ineinander zu überführen und die nun neu berechneten Absorptionslinien in Einklang mit den Messungen zu bringen [5] [56].

Aus diesen Überlegungen heraus entstand die *Molecular Response Theorie*, die besagt, dass sich polare Moleküle während der Stöße mit anderen Molekülen an einem vorherrschenden elektrischen Feld ausrichten können und dafür eine endliche Zeit benötigen. Diese molekulare Reaktionszeit τ_c steckt in den Schalt-Funktionen f_α^\pm , f_k^\pm , die für $f_\alpha^\pm = 1$ Gleichung 58 in ein Lorentz-Profil überführen und für $f_\alpha^\pm = \pm\omega/\omega_{JK}$ in die van Vleck-Weisskopf-Theorie mündet.

Die Schalt-Funktionen f_α^\pm , f_k^\pm sind über die molekulare Reaktionszeit wie folgt zu bestimmen: [5] [56]

$$f_\alpha^\pm(\omega, \omega_{JK}) = 1 - \frac{\omega_{JK} \mp \omega}{\omega_{JK}} \frac{1 + \Delta\omega_J \tau_c / 2}{1 + (\omega_{JK} \mp \omega)^2 \tau_c^2} \quad (Gl. 60)$$

und

$$f_k^\pm(\omega, \omega_{JK}) = 1 - \frac{\omega_{JK} \mp \omega}{\omega_{JK}} \frac{1 - 2(\omega_{JK} \mp \omega)^2 \tau_c / \Delta\omega_J}{1 + (\omega_{JK} \mp \omega)^2 \tau_c^2} \quad (Gl. 61)$$

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, weitere Messungen an Gasen durchzuführen, um die Gültigkeit der Molecular Response Theory zu bestätigen. Dazu wurden die Absorptions- und Dispersionsspektren von Methylchlorid gemessen und der Parameter τ_c bestimmt und mit den von Harde, Cheville und Grischkowski veröffentlichten Daten [5] verglichen. Darüber hinaus wurden die Gase Methylbromid, Methyljodid und Trifluormethan vermessen, um die Abhängigkeit der molekularen Reaktionszeit vom Trägheitsmoment der Moleküle zu untersuchen.

1.4.5 Experimentelle Bestimmung von Absorption, Dispersion und elektrischer Suszeptibilität

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die theoretische Berechnung des komplexen Absorptions- und Dispersionsspektrums von Gasen behandelt. Diese ist Voraussetzung, um durch Fourier-Transformation die Ausbreitung von elektromagnetischen THz-Pulsen in diesen Gasen zu simulieren. Auf der experimentellen Seite wird von eben dieser Puls-Ausbreitung im Zeitbereich ausgehend das Spektrum ermittelt und dann mit dem theoretischen Spektrum verglichen. Zeit- und Frequenzbereich sind unterschiedliche, jedoch gleichwertige Darstellungsformen der elektromagnetischen Strahlung.

Im Folgenden wird gezeigt, wie mit der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie das Absorptions- und Dispersionsspektrum der elektromagnetischen Strahlung in einer Probe experimentell bestimmt werden kann [58]. Anschließend wird erläutert, wie die komplexe elektrische Suszeptibilität einer Materialprobe, die großen Einfluss auf die auftretende Wechselwirkung hat, mit dem komplexen Spektrum verknüpft ist und daher aus den Messungen bestimmt werden kann.

1.4.5.1 Absorptions- und Dispersionsspektrum

Zunächst wird eine Referenzmessung durchgeführt, d.h. der zeitliche Verlauf des THz-Pulses ohne Materialprobe im THz-Strahlengang wird aufgezeichnet. Dazu muss die Messzelle evakuiert oder mit Inertgas, wie z. B. Stickstoff, gespült werden. Der Referenz-Puls $E_0(t)$ hat exakt den gleichen Strahlverlauf und beinhaltet jegliche systembedingten Fehler, denen auch die Probenmessung unterworfen ist, so dass beispielsweise Reflexionen an Zellfenstern für die weitere Betrachtung nicht relevant sind. Durch Fourier-Transformation des Referenz-Pulses gewinnt man das komplexe Referenzspektrum $E_0(\omega)$. Nach der linearen Dispersionstheorie verändert eine im Strahlengang befindliche Gasprobe durch Absorption und Dispersion das Referenzspektrum gemäß

$$E(z, \omega) = E_0(\omega) e^{-ik(\omega)z}, \quad (\text{Gl. 62})$$

wobei z die Koordinate in Ausbreitungsrichtung ist. Die komplexe Ausbreitungskonstante $k(\omega)$ ist gegeben durch:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c_0} (n_0 + n(\omega)) - i \frac{\alpha(\omega)}{2} \quad (\text{Gl. 63})$$

Hier ist n_0 der frequenzunabhängige und $n(\omega)$ der frequenzabhängige Anteil am Brechungsindex des Gases und $\alpha(\omega)$ steht für den frequenzabhängigen Leistungsabsorptionskoeffizienten. Sowohl $n(\omega)$ als auch $\alpha(\omega)$ sind materialspezifisch.

Einsetzen von $k(\omega)$ in Gleichung 62 führt auf folgende Darstellung des Spektrums nach Durchlaufen der Gasprobe mit der Länge $z = L$.

$$E(L, \omega) = E_0(\omega) e^{-\frac{\alpha(\omega)L}{2}} e^{-i\frac{\omega}{c_0}(n_0+n(\omega))L} \quad (\text{Gl. 64})$$

Hieraus ist zu erkennen, dass der Imaginärteil der komplexen Ausbreitungskonstante $k(\omega)$ die Dämpfung des elektromagnetischen Feldes und damit das Absorptionsspektrum beschreibt, während der Realteil von $k(\omega)$ den Phasenverlauf und damit das Dispersionsspektrum bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{Re}\{k(\omega)\} &= \frac{\omega}{c_0} (n_0 + n(\omega)) \quad - > \quad \text{Dispersionsspektrum} \\ \text{Im}\{k(\omega)\} &= \frac{\alpha(\omega)}{2} \quad - > \quad \text{Absorptionsspektrum} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 65})$$

Um die Ausbreitungskonstante bestimmen zu können, muss zusätzlich zum Referenz-Puls auch das Terahertz-Signal nach Durchlaufen der Probe gemessen und in den Frequenzbereich transformiert werden (Gleichung 64).

Trennung von Gleichung 64 in Real- und Imaginärteil führt auf die Beziehungen

$$\frac{\omega}{c_0}(n_0 + n(\omega))L = \arctan \frac{E''E'_0 - E'E''_0}{E'E'_0 + E''E''_0} \quad (\text{Gl. 66})$$

und

$$\frac{\alpha(\omega)}{2}L = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{E'^2_0 + E''^2_0}{E'^2 + E''^2} \right), \quad (\text{Gl. 67})$$

wobei E'_0 den Realteil und E''_0 den Imaginärteil des Referenzspektrums darstellen und E' der Realteil und E'' der Imaginärteil des transmittierten Spektrums ist. Das Absorptions- und Dispersionspektrum kann also durch Fourier-Transformation des Transmissions- und des Referenzspektrums direkt berechnet werden. [58]

Das Dispersionspektrum kann man auch als

$$\text{Re}\{k(\omega)\} = \frac{\omega}{c_0}(n_0 + n(\omega)) = \frac{\omega}{c_0}n_0 + \Delta k(\omega) \quad (\text{Gl. 68})$$

darstellen, sodass der frequenzabhängige Brechungsindex $\frac{\omega}{c_0}n(\omega) = \Delta k(\omega)$ der Dispersionsnotation gemäß Gleichung 55 entspricht.

1.4.5.2 Elektrische Suszeptibilität

Im Folgenden wird gezeigt, wie aus dem gemessenen Absorptions- und Dispersionspektrum die komplexe elektrische Suszeptibilität berechnet werden kann [58], welche über die elektrische Polarisation in die Wellengleichung eingeht und damit maßgeblichen Anteil am Wechselwirkungsprozess hat. Andererseits ist es ebenso möglich, aus der bekannten Suszeptibilität das Absorptions- und Dispersionspektrum zu bestimmen.

Ausgangspunkt ist wieder die Wellengleichung (Gleichung 42), die durch

$$E(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(z, \omega) e^{i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} E_0(\omega) e^{i(\omega t - k(\omega)z)} d\omega \quad (\text{Gl. 69})$$

als inverse Fourier-Transformierte des von der Probe transmittierten Spektrums $E(z, \omega)$ gelöst wird.

Als Bedingungsgleichung ergibt sich dann unter Vernachlässigen der Leitfähigkeit des Gases (s. Abschnitt 1.4.1) und unter Annahme einer linearen Antwort des Gases auf das elektrische THz-Feld [67] die Dispersionsrelation [58]:

$$k^2(\omega) = \frac{\omega^2}{c_0^2} (n_0^2 + \chi(\omega)) = \left(\frac{\omega}{c_0} (n_0 + n(\omega)) - i \frac{\alpha(\omega)}{2} \right)^2 \quad (\text{Gl. 70})$$

Auf der rechten Seite der Dispersionsrelation steht das Absorptions- und Dispersionsspektrum, das direkt aus der Messung berechnet werden kann, die linke Seite der Relation besteht aus dem nichtresonanten Brechungsindex n_0 und aus der komplexen Suszeptibilität.

Aus dem linken Teil von Gleichung 70 in Verbindung mit dem komplexen Ansatz für die Suszeptibilität $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ folgt [56]

$$k = \frac{\omega}{c_0} n_0 \left(1 + \frac{\chi'(\omega)}{2n_0^2} - i \frac{\chi''(\omega)}{2n_0^2} \right). \quad (\text{Gl. 71})$$

Aus dem direkten Vergleich der Real- und Imaginärteile von Gleichung 71 mit der Definitionsgleichung der Ausbreitungskonstanten $k(\omega)$, was der Wurzel aus dem rechten Teil der Dispersionsrelation entspricht, folgen die Bestimmungsgleichungen für die komplexe Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= 2n_0 n(\omega) & n(\omega) &= \frac{\chi'(\omega)}{2n_0} \\ \chi''(\omega) &= \frac{c_0}{\omega} n_0 \alpha(\omega) & \alpha(\omega) &= \frac{\omega}{c_0} \frac{\chi''(\omega)}{n_0} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 72})$$

Mit den Gleichungen 72 ist es möglich, aus den gemessenen Absorptions- und Dispersionsspektren die komplexe elektrische Suszeptibilität unmittelbar zu berechnen oder bei bekannter Suszeptibilität die Spektren zu bestimmen.

1.4.6 Simulation und Fitting

Die in Abschnitt 1.4.2 bis 1.4.4 aufgeführten Formeln zur Simulation, also zur theoretischen Bestimmung des Spektrums, basieren auf der Modellvorstellung zur Wechselwirkung von rotierenden Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung. Das mathematische Modell für symmetric-top Moleküle ist erprobt und beschreibt die auftretende Wechselwirkung treffend. Es stimmen sowohl die theoretischen mit den gemessenen Spektren als auch folgerichtig im Zeitbereich die transmittierten gemessenen THz-Pulse mit den aus den theoretischen Spektren transformierten Pulsen gut überein. Allerdings enthalten die Gleichungen für die Rotationslinien diverse materialspezifische Parameter, die für den jeweils herrschenden Druck und die Temperatur nicht immer genügend genau bekannt sind oder deren Berechnung selbst nur auf eingeschränkt gültigen Modellen beruht. Diese sind:

- die Rotationskonstanten A, B, D_J, D_{JK}, D_K
- die Übergangs-Kreisfrequenzen ω_{JK}
- die Linienbreite $\Delta\omega_j$ der druckverbreiterten Linienform. $\Delta\omega_j$ ist auch Druck- und J -abhängig [5].
- die Gewichtung C_{JK} in den Absorptions- und Dispersionskoeffizienten $\alpha_{JK}(\omega)$ bzw. $\Delta k_{JK}(\omega)$
- die molekulare Reaktionszeit τ_c . Sie geht in die Linienformfunktion ein.

Die Orientierung der Moleküle am vorherrschenden elektrischen Feld während der Stöße geschieht innerhalb der molekulare Reaktionszeit τ_c , die mit einigen hundert Femtosekunden so kurz ist, dass deren Beitrag zum Absorptions- und Dispersionsspektrum weit entfernt vom Linienkern in den Flanken liegt. Um diesen Beitrag identifizieren zu können, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

Erstens sind alle anderen Modellparameter so anzupassen, dass simulierte und gemessene Spektren oder alternativ die Pulsformen im Zeitbereich so genau wie möglich übereinstimmen; dies wird mit dem aus dem Englischen entlehnten Begriff Fitting bezeichnet. Erschwert wird dies durch die Begrenzungen des Mess-Systems, wie z. B. den endlichen Dynamikbereich. Zweitens ist der gesuchte Effekt so gering, dass dessen Auswirkung bei einer einzelnen Absorptionslinie allein in der Regel nicht nachweisbar ist. Deshalb muss das ganze Rotationspektrum als Überlagerung aller angeregten Linien betrachtet werden, so dass auch dieser Effekt kumuliert. Die Auswertung in den fernen Flanken, jenseits der Bande der Rotationslinien, kann dabei ausreichen, um auf die Linienform und speziell auf die molekulare Reaktionszeit zu schließen. Die Rotationslinien liegen für die vermessenen Gase vollständig im erzeugten und nachweisbaren THz-Frequenzbereich.

Ein an der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg entwickeltes Computer-Programm, Prop6⁶, wurde zur Simulation der Spektren und der Pulsausbreitung und zu deren Fitting an die experimentell gewonnenen transmittierten THz-Pulse genutzt. In Prop6 wurde im Wesentlichen die Simulation des Absorptions- und Dispersionsspektrums gemäß Abschnitt 1.4.2 bis 1.4.4 sowie deren zugehöriger Puls, abhängig vom zurückgelegten Weg in der Materialprobe, implementiert. Theoretische Spektren und Pulse werden den Gemessenen in einem vergleichenden Plot gegenübergestellt. Sämtliche experimentelle Systemvariablen und Materialparameter können separat eingestellt und damit die Simulation optimal an die Messung gefittet werden.

⁶ Konzeption: Hermann Harde, Programmierung: Hermann Harde und Jürgen Pfuhl

2 BESCHREIBUNG DES VERWENDETEN ASOPS-SYSTEMS

Für die vorliegende Arbeit wurde ein THz-System verwendet, welches in den Kernfunktionalitäten aus kommerziell erhältlichen Bausteinen besteht und durch selbst entwickelte Komponenten ergänzt und verbessert wurde.

Die kommerziellen Elemente sind hauptsächlich die Laser, der Regler und das Stellglied zum Koppeln der Laser-Repetitionsraten, der THz-Emitter, die Detektor-Anteile und die Datenerfassungshardware, wie in Abbildung 14 schematisch gezeigt.

Bei den neu entwickelten Anteilen handelt es sich im Wesentlichen um die Erzeugung des Triggersignals durch optische Kreuzkorrelation, eine Repetitionsratensteuerung für den Abtast-Laser (nicht abgebildet), die Fehlersignaleinheit für die Kopplung der Repetitionsraten sowie das Matlab-Messprogramm. Zu allen verwendeten Geräten und Komponenten sind ergänzende Angaben im Anhang aufgelistet.

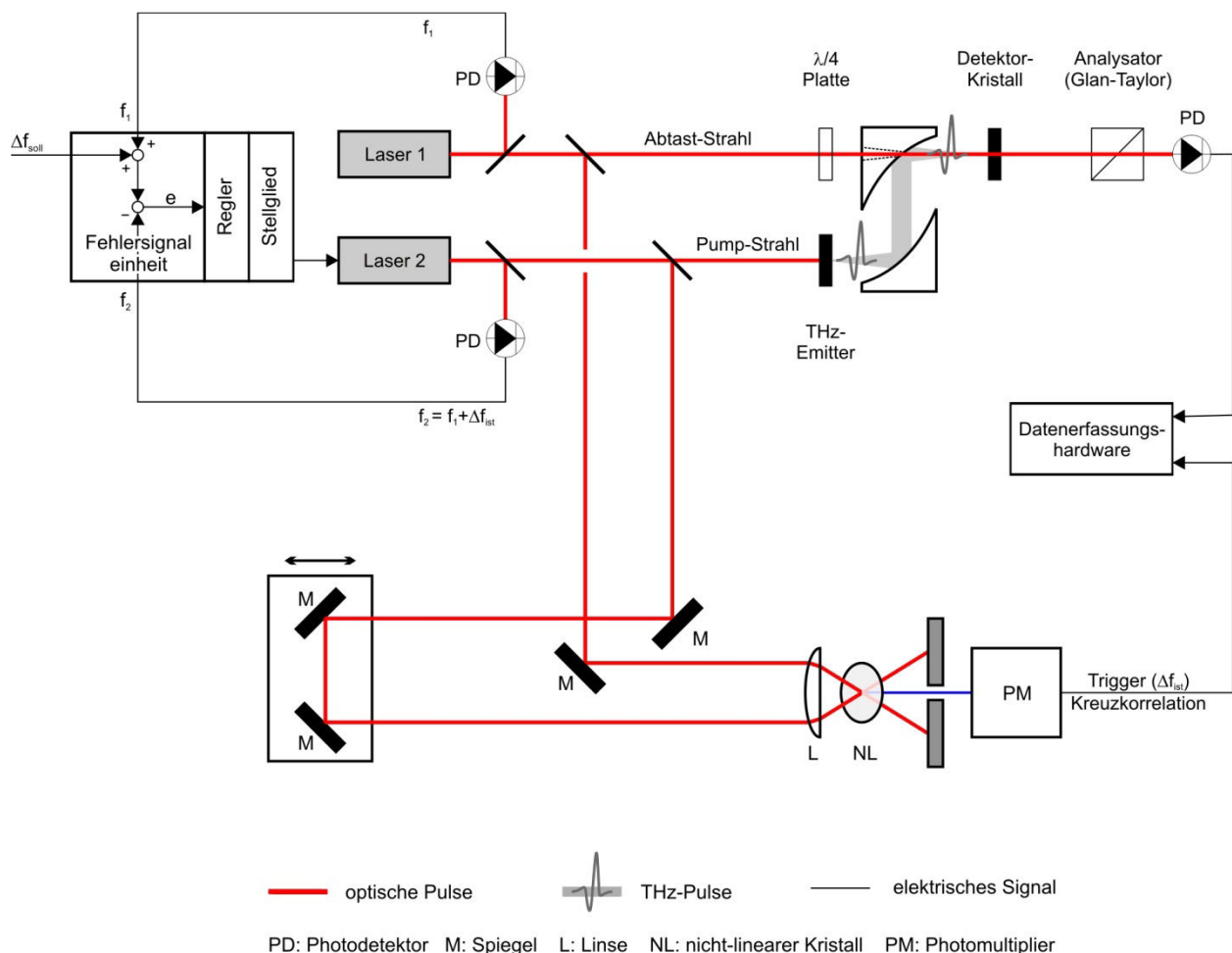


Abbildung 14: Schematische Darstellung des verwendeten ASOPS-Systems

Das System besteht aus den Laserstrahlquellen, der Elektronik zum Koppeln der Laser-Repetitionsraten (oben links), der Erzeugung, Führung und Detektion der THz-Strahlung (oben rechts) und aus der Datenerfassung einschließlich Triggersignal-Erzeugung (unten). Elemente für das Management der zu untersuchenden Gase sind nicht dargestellt.

2.1 Laserstrahlquellen

2.1.1 Allgemeines

Zur Erzeugung der ultrakurzen Pump- und Abtast-Pulse wird ein Titan-Saphir (Ti:Sa)-Doppel-Laser genutzt. Das Modell GigaJet Twin 20/20 besteht aus zwei symmetrisch angeordneten und ansonsten identischen Ring-Lasern in einem Gehäuse. Es wird durch je einen grünen cw-Laser gepumpt und erzeugt durch Modenkopplung 30 fs-Laserpulse [68] im nahen Infrarot-Bereich bei je 1 W Ausgangsleistung. Als Pumpquellen dienen hier zwei Nd:YVO₄-Laser, Typ Verdi-5W von Coherent, die jeweils eine Leistung von 5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm einkoppeln. In Abbildung 15 ist die schematische Strahlführung im Resonator sowie ein GigaJet Twin bei geöffneter Abdeckung zu sehen.

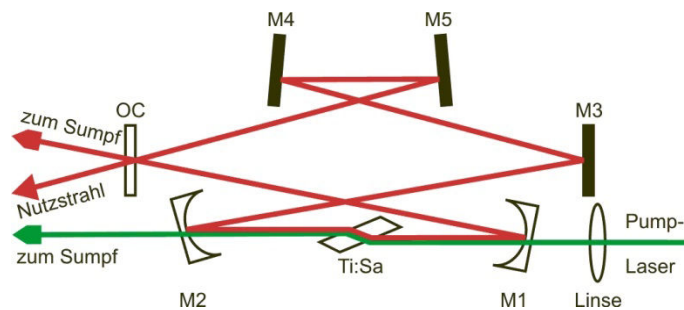


Abbildung 15: GigaJet Twin 20/20 mit zwei symmetrisch aufgebauten Ring-Oszillatoren

oben: Strahlführung in einem der beiden Oszillatoren; M1-M5 sind Spiegel, durch den teildurchlässigen Auskoppelspiegel (OC) wird die Nutzstrahlung ausgekoppelt. (Bild nach [68])

rechts: Die Pumpstrahlung wird durch die Metallröhren (rechts im Bild) eingekoppelt und auf die Ti:Sa-Kristalle fokussiert, welche vorne an den Kupferblöcken gehalten werden.



Zur Kühlung der Laser kommt ein Wasserkühler von FerroTec, Modell FT230, zum Einsatz. Der Kühlkreislauf ist seriell ausgeführt: Das frisch gekühlte Wasser durchfließt zuerst die Halterungen der Ti:Sa-Kristalle des GigaJet Twin (gelbe Schläuche in Abbildung 15), anschließend nacheinander die Bodenplatten der beiden Verdi-Laser. Diese Anordnung ist bewusst so gewählt, damit die fs-Laser mit ihren temperatur empfindlichen Repetitionsraten mit thermisch unbelastetem Wasser gekühlt werden. Das leicht vorgewärmte Kühlwasser ist für die Temperaturstabilisierung der beiden Verdi-Pumplaser ausreichend.

2.1.2 Verstimmbare Repetitionsraten

Die Repetitionsrate eines modengekoppelten Lasers mit klassischem Resonator ist bestimmt durch $f_{rep} = 1/T_u = c/2L_{Res}$ [69]. Dabei ist T_u die Umlaufzeit im Resonator, c die Lichtgeschwindigkeit und L_{Res} die Resonatorlänge. Daraus folgt, dass durch Änderung der Resonator-

länge um ΔL_{Res} die Repetitionsrate um $\Delta f_{\text{rep}} / f_{\text{rep}} \approx \Delta L_{\text{Res}} / L_{\text{Res}}$ verstimmt werden kann, solange ΔL_{Res} klein gegenüber L_{Res} ist. In einem Ring-Resonator gilt das gleiche Prinzip, hier wird jedoch $2L_{\text{Res}}$ durch L_{Res} ersetzt.

Zur Feinjustage des GigaJet Twin sind die Spiegel M5 in beiden Resonatoren auf je einem Piezo-Aktuator montiert. Mit diesem Aktuator (Physik Instrumente, Modell PZT P010-00H) ist es in Kombination mit einem Hochspannungsverstärker (Piezomechanik GmbH, Modell SVG 150bip/3) möglich, die Repetitionsrate des Lasers zu trimmen. Der Verstärker verfügt für jeden Kanal über je einen einstellbaren Spannungs-Offset und einen Steuereingang, die Ausgangsspannung ist auf ± 150 V begrenzt. Bei dieser Spannung hat das Piezo-Element einen maximalen Hub von $\pm 1,9$ μm [70]. Die Verschiebung des Spiegels in eine theoretische Repetitionsratenänderung umzurechnen, ist nicht ohne größeren mathematischen Aufwand möglich, weil die exakte Änderung der Resonatorlänge ΔL_{Res} beim Ring-Resonator auch noch von der geometrischen Anordnung und den fokussierenden Eigenschaften der Spiegel abhängt. Messungen am System haben jedoch eine nahezu lineare Empfindlichkeit von 25 Hz/V und damit eine maximale Verstimmbarkeit von $\pm 3,75$ kHz ergeben.

Um die Modenkopplung des Lasers zu initiieren, wird über den Auskoppelspiegel OC eine kurze und geringe mechanische Störung im Resonator bewirkt. Dazu ist OC auf einer verschiebbaren Spiegelhalterung montiert, die durch Federn in ihrer Ruheposition gehalten wird. Zum Einkoppeln der mechanischen Störung ist ein Drücker durch die Gehäusewand geführt und durch einen Hebel mit der Spiegelhalterung verbunden. Die Ruheposition wird durch eine Mikrometerschraube definiert, über welche der Resonator justiert wird. Nach kurzem Betätigen des Drückers geht der Laser in der Regel vom Dauerstrich- in den Moden gekoppelten Betrieb über.

Problematisch ist dabei die Positionsungenauigkeit der Spiegelhalterung nach Betätigung des Drückers. Die resultierenden Repetitionsraten der beiden Laser nach dem Modenkoppeln weichen zum Teil einige zehn Kilohertz von dem auf Grund der Resonatorjustage erwarteten Wert ab. Dies führt dazu, dass der Repetitionsratenunterschied Δf auch unter Zuhilfenahme der oben beschriebenen, Piezo-basierten Verstellmöglichkeit nicht auf den für das ASOPS Verfahren benötigten Wert Δf_{soll} (hier 10 kHz) justiert werden kann.

Um dem abzuhelpen, wurde für diese Arbeit ein kleiner handelsüblicher Schrittmotor im Gehäuse des GigaJet Twin integriert und über einen O-Ring mit der Mikrometerschraube der OC-Halterung des Pump-Lasers verbunden. Die Spannung des O-Rings wurde so eingestellt, dass durch etwas Schlupf trotz diskreter Schrittmotorstellungen auch Zwischenwerte über die Mikrometerschraube auf die Position von OC vermittelt werden können. Die Ansteuerelektronik für den Motor wurde vom Zentralen Elektronischen Entwicklungslabor der Helmut-Schmidt-Universität (ZEE) entwickelt und in einem externen Gehäuse realisiert. Damit kann nun nach dem Modenkoppeln nachträglich die Repetitionsrate von außerhalb des Gehäuses mit einem Drucktaster so eingestellt werden, dass $\Delta f \approx \Delta f_{\text{soll}}$. Im Foto in Abbildung 15 ist der Schrittmotor, der O-Ring und das Steuerkabel gut zu erkennen, welches durch die Anschlussplatte an der Vorderseite des GigaJet Gehäuses herausgeführt ist.

2.1.3 Pulsdauern

Die Angabe der Pulsdauern (30 fs) bezieht sich auf die Pulse unmittelbar hinter dem Auskoppelspiegel OC. Außerhalb des Resonators werden die Pulszüge noch über je zwei Spiegel mit Femto-Sekunden(fs)-Beschichtung und durch ein Fenster aus dem Gehäuse und geleitet. Außerhalb wird der Pump Laser über den gekeilten Strahlteiler des Photodetektor-Moduls (s. Kapitel 2.2), zwei fs-beschichtete Spiegel und eine Linse auf den THz-Emitter fokussiert. Der Weg des Abtast-Lasers führt über eine $\lambda/4$ -Wellenplatte und eine Linse auf den Detektorkristall. Die genannten optischen Komponenten fügen den Pulsen zusätzlich Dispersionsanteile zu, so dass die Pulsdauern am THz-Emitter bzw. am Detektorkristall 106 fs bzw. 97 fs betragen.

Durch den Einsatz von vier Kompressionsspiegeln, die paarweise eine negative Dispersion aufweisen, konnte die Dispersion der Laserpulse teilweise kompensiert werden. Die dafür verwendeten Spiegel (Layertec, GVD: $-65 \text{ fs}^2 \pm 20 \text{ fs}^2$ bei 700 nm – 900 nm) wurden von GigaOptics mit dem Laser mitgeliefert. Sie werden außerhalb des Gehäuses so in den Strahlengang eingefügt, dass die Strahlen an dem Spiegelpaar mehrfach reflektiert werden. Die Pumppulse konnten nach durchlaufen von sechs Doppelreflexionen auf 71 fs verkürzt werden. Für die Abtast-Pulse waren fünf Durchläufe durch das Spiegelpaar für Pulsbreiten von 68 fs nötig.

Die Messungen der Pulsdauern wurden mit einem Autokorrelator nach [69] durchgeführt. Dabei ist die variable Verzögerung des einen Teilstrahles gegenüber dem anderen durch einen Shaker realisiert, die Frequenzverdopplung geschieht in einem Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) und als Detektor kommt ein Photomultiplier zum Einsatz.

2.2 Stabilisierung der Repetitionsraten

Wie bereits in Kapitel 1.3.7 herausgearbeitet wurde, ist für das ASOPS-Verfahren die absolute Zeitstabilität der einzelnen Repetitionsraten weniger wichtig als die Konstanz der Differenz Δf . Bedingt durch äußere Störgrößen kann jedoch weder die Stabilität der absoluten Wiederholraten noch die der Differenz gewährleistet werden. Störgrößen sind z. B. höher frequente mechanische Vibrationen oder langsame Schwankungen der Umgebungstemperatur, die auf die Resonatoren einwirken und sowohl Jitter als auch langfristige Drift der Repetitionsraten bewirken.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Regelkreis zum Koppeln der Repetitionsraten genutzt, dessen Hauptkomponenten bis auf die Fehlersignalerzeugung von GigaOptics zusammen mit dem GigaJet Twin geliefert wurden. Das Prinzip ist in Abbildung 16 skizziert und basiert darauf, dass ein Laser, z.B. der Abtast-Laser, ohne systematische Beeinflussung frei schwingt; seine Repetitionsrate $f_1 = f_1(t)$ dient nach Addition von Δf_{soll} als Führungsgröße $f_{2,soll}$. Die Regelabweichung $e(t)$ wird an den Eingang eines Schleifenverstärkers als Regler gegeben. Dieser wiederum steuert über seine Ausgangsspannung $u(t)$ einen linearen Verstärker und dadurch den Piezo-Aktuator des Pump-Lasers an, so dass $e(t)$ gegen Null geht.

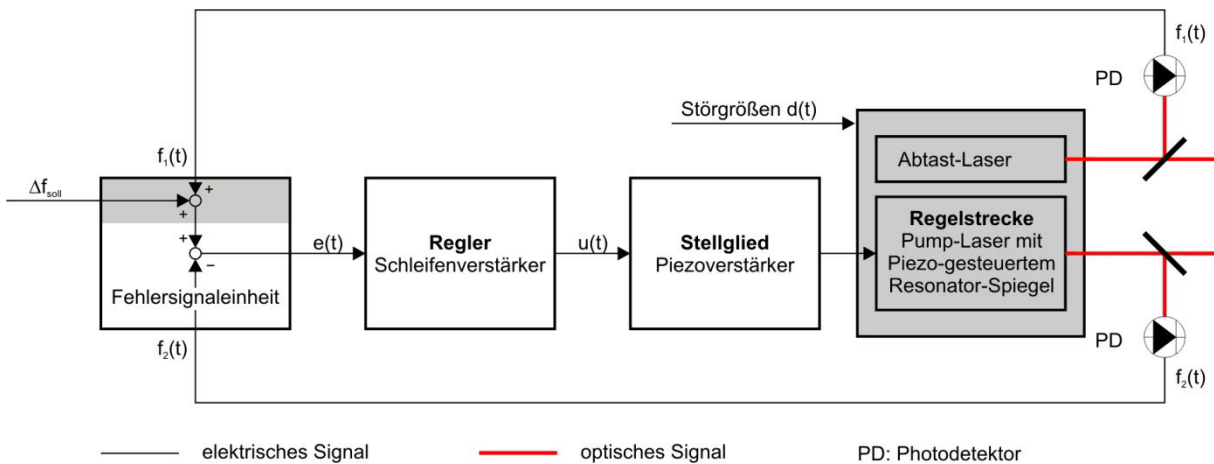


Abbildung 16: Regelkreis zur Stabilisierung der Repetitionsrate des Pump-Lasers. Abbildung nach [71].

Nachfolgend werden die Komponenten des Regelkreises näher beschrieben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Fehlersignaleinheit, die im Rahmen dieser Arbeit gefertigt wurde.

2.2.1 Photodetektor-Module

Die Photodetektor-Module detektieren die Repetitionsraten von Pump- und Abtast-Laser und stellen sie der Fehlersignaleinheit zur Verfügung. Sie bestehen je aus einem gekielten Strahlteiler, der einige Prozent der Nutzstrahlung von Pump- und Abtast-Laser abzweigt, einer Fokussierlinse und einer schnellen pin-Fotodiode mit angeschlossenem Bias-T⁷. Auf Grund der begrenzten Bandbreite der Anordnung können die einzelnen Femtosekunden-Laserpulse zeitlich zwar noch voneinander getrennt aufgelöst werden, allerdings mit einer extremen Verbreiterung. Das Ausgangssignal der Bias-Ts besteht daher aus einem Frequenzgemisch mit den Repetitionsraten als Grundschwingung, überlagert durch mehrere Oberschwingungen.

2.2.2 Fehlersignaleinheit

In der Fehlersignaleinheit wird das Fehlersignal $e(t) = f_{2,soll}(t) - f_2(t)$ als Ablage zwischen tatsächlicher Pump-Repetitionsrate f_2 und Soll-Repetitionsrate erzeugt. Die in dieser Arbeit genutzte Schaltung wurde nach einem Vorschlag von GigaOptics realisiert; Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt eines Fotos. Die Schaltung bekommt sowohl beide Repetitionsraten durch die Photodetektor-Module als auch die Vorgabe Δf_{soll} durch einen externen Funktionsgenerator (Hewlett Packard, Modell 3325A) bereitgestellt.

In einem Ein-Seitenband-Generator wird die Führungsgröße $f_{2,soll}(t) = f_1(t) + \Delta f_{soll}$ erzeugt. Nach der Trägerunterdrückung in einer weiteren Stufe und Mischung mit der Regelgröße $f_2(t)$ ist die Regelabweichung $e(t) = (f_1(t) + \Delta f_{soll}) - f_2(t)$ extrahiert und wird zum Regler geführt.

⁷ Ein Bias-T ist ein elektronisches Bauteil, vermittels dessen einem Signal eine Vorspannung (engl.: bias) hinzugefügt werden kann, um beispielsweise den Arbeitspunkt für ein nachfolgendes Gerät korrekt einzustellen [107].

In Abbildung 18 ist die prinzipielle Funktionsweise der Fehlersignaleinheit gezeigt. Das Kernstück ist der Einseitenband-Generator, der das obere Seitenband $f_1 + \Delta f_{soll}$ zur Verfügung stellt. Um das untere Seitenband $f_1 - \Delta f$ zu unterdrücken und das obere Seitenband nutzbar zu machen, muss Δf_{soll} direkt am Mischer M2 anliegen und das 90° phasengeschobene Δf_{soll} an Mischer M3.

Die Repetitionsratendifferenz ist mit 10 kHz so niedrig, dass der Mischer nicht mehr zuverlässig das Mischprodukt von der Repetitionsrate selbst trennen kann. Deshalb wird nach den Photodetektormodulen je ein Bandpass geschaltet, welcher der Schaltung die dritte Harmonische anstatt der Grundfrequenz zur Verfügung stellt. Im Schema nach Abbildung 18 muss dann f_1 durch $3f_1$, f_2 durch $3f_2$ und Δf_{soll} durch $3\Delta f_{soll}$ ersetzt werden. Das Fehlersignal selbst wird dadurch in seiner Qualität nicht beeinflusst. Das Arbeiten bei der dritten (oder höheren) Harmonischen bietet den Vorteil, dass durch die Vorgabe von $3\Delta f_{soll} = 30 \text{ kHz}$ die Trennung der Mischprodukte von der Trägerfrequenz technisch sauberer realisiert werden kann.

Die Mischer sind als *double balanced mixer* ausgeführt. Die Trägerfrequenz wird dadurch relativ stark geblockt, dennoch ist eine separate Unterdrückung des verbleibenden Trägeranteils nötig.

Zur Pegelanpassung für die einzelnen Bauteile wurden weitere und im Bild nicht angegebene Verstärker- und Abschwächermodule verwendet. Als weiteres Detail wurde nach den Photodetektor-Modulen je ein Splitter geschaltet, der die Hälfte der elektrischen Leistung abzweigt und damit die beiden Repetitionsraten zur Erzeugung eines Triggersignals für die Datenerfassungshardware ermöglicht.

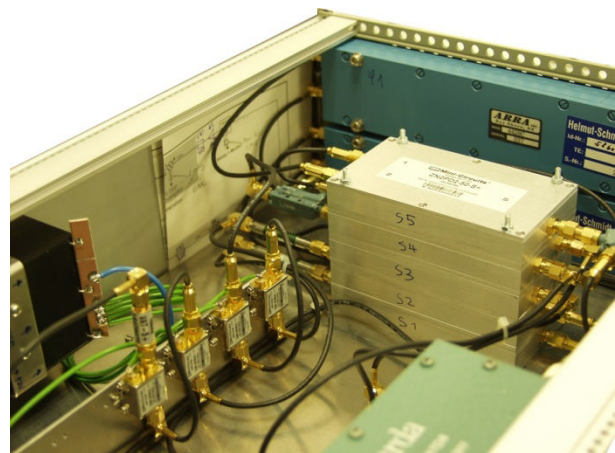


Abbildung 17: Ausschnitt aus der Fehlersignaleinheit

Die Komponenten α_2 und φ_3 wurden vom Zentralen Elektronischen Entwicklungslabor (ZEE) der HSU als trimmbarer 90° -Phasenschieber in einem 19-Zoll-Einschub ausgeführt. Die übrigen Teile der Fehlersignaleinheit wurden vom Autor⁸ als separates Gerät in ein 19-Zoll-Gehäuse integriert. Eine Tabelle der verwendeten Bauteile findet sich im Anhang.

⁸ mit Unterstützung von Jürgen Pfuhl, Professur für Lasertechnik und Werkstoffkunde, HSU

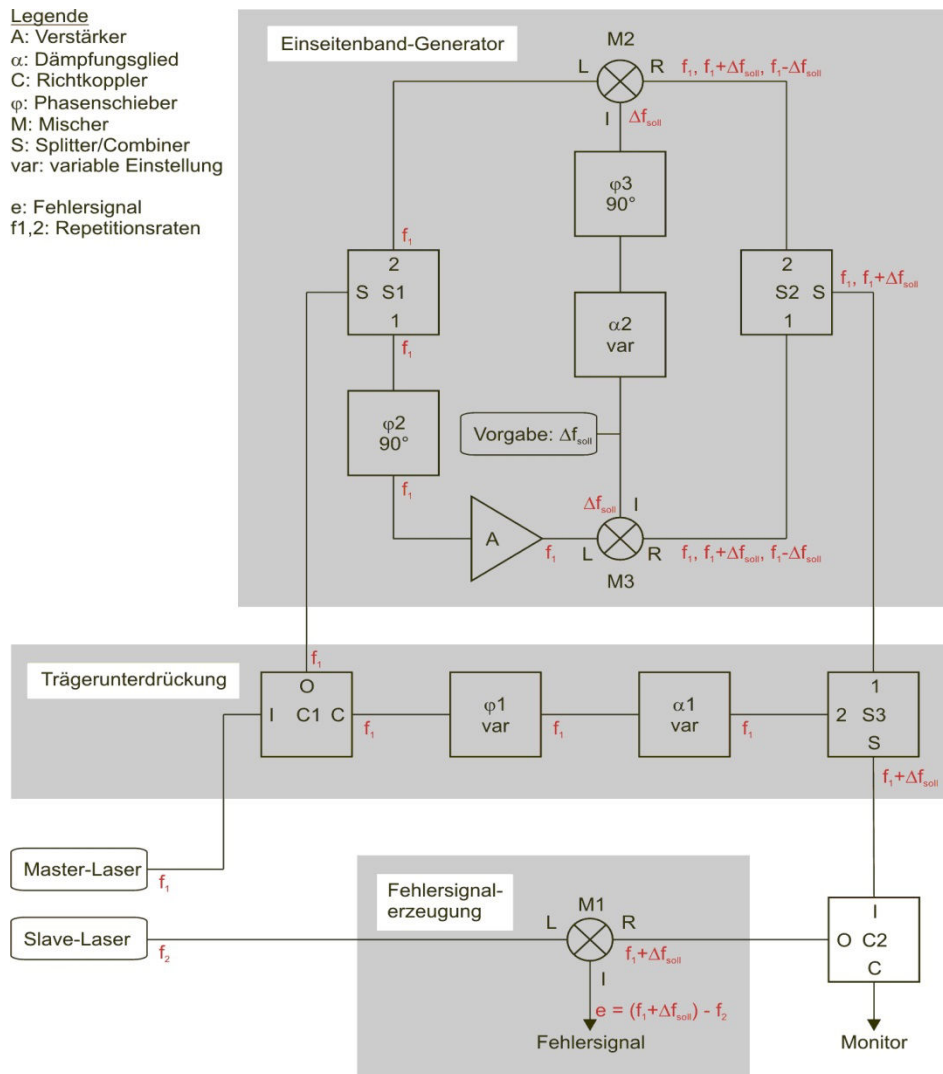


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Fehlersignaleinheit

f_1, f_2, e sind zeitabhängige Größen, Δf wird konstant vorgegeben. Schaltungsentwurf und Abbildung in Anlehnung an einen Vorschlag und mit freundlicher Genehmigung der Firma GigaOptics.

2.2.3 Schleifenverstärker

Die „Loop-Amplifier Unit“ [71] ist ein PI-Regler und gehört zum Lieferumfang der TL-1000/S, der Stabilisierungseinheit von GigaOptics. Dieser Baustein besteht im Wesentlichen aus je einem Eingangsverstärker, Ausgangsdämpfer, Proportionalverstärker und zwei Integrierern. Alle Stufen sind in ihrer Wirkung verstellbar. Das Ausgangssignal der Fehlersignaleinheit wird dem Schleifenverstärker am Eingang zugeführt, am Ausgang liegt eine Spannung an, die als Stellgröße den Piezo-Verstärker zur Änderung der Repetitionsrate $f_2(t)$ ansteuert.

2.2.4 Stabilisierung der absoluten Repetitionsraten

Während des Betriebs des Systems hat sich gezeigt, dass im Laufe eines Arbeitstags trotz Klimatisierung des Labors lokale Temperaturschwankungen von bis zu 1,5 °C auftreten können.

Dies führt über die Zeit zwar nur zu einer vergleichsweise geringen Drift der Laserrepetitionsraten, die im Bereich kleiner 20 kHz, und damit noch deutlich innerhalb der Stabilitätsgrenzen liegt (s. Kapitel 1.3.7). Um jedoch für eine Messreihe möglichst optimale und vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, das die absolute Repetitionsrate f_1 des Abtast-Lasers in der Mitte des Stabilitätsdiagramms (Abbildung 10) hält.

Zu diesem Zweck wurde ein erweiterter Regelkreis mit Mess- und Stellglied, wie in Abbildung 19 dargestellt, umgesetzt: Ein Spektrumanalysator (Advantest, Modell R3361BH) erfasst die Repetitionsrate f_1 , diese wird zu Beginn der Messreihe als $w = f_1(t_0)$ von einem in Matlab geschriebenen Programm abgefragt. Das Programm liest dann in 5-Sekunden-Intervallen die aktuelle Repetitionsrate $f_1(t_n)$ aus und vergleicht sie mit der Führungsgröße w . Überschreitet die Regelabweichung eine bestimmte Schwelle, hier 50 Hz, so wird die zuletzt eingestellte Ausgangsspannung $u(t_{n-1})$ einer angeschlossenen steuerbaren Spannungsquelle um ein Inkrement erhöht bzw. vermindert. Die Spannungsquelle wiederum ist an den Piezo-Verstärker angeschlossen, so dass $f_1(t_n)$ mit jedem Inkrement um ca. 40 Hz in Richtung $f_1(t_0)$ korrigiert wird.

Da es sich bei der Temperaturdrift um einen sehr langsam veränderlichen Prozess handelt, sind die gewählte Zeitkonstante und das Inkrement ausreichend, um die Repetitionsrate sicher und ohne unnötige Überschwingungen zu stabilisieren. Bei diesem Verfahren ist jedoch zu berücksichtigen, dass durch die Repetitionsratenregelung der Resonator mit jeder Veränderung minimal verstimmt wird. Dadurch kann sich theoretisch die Strahlage sowie die Pulsleistung und -dauer ändern. Im praktischen Betrieb ist dies jedoch erst bei größeren Stellgrößen relevant. Eine Überwachung der Pulsqualität des Lasers ist daher zu empfehlen. Für diese Arbeit wurde zur Überwachung ein, auf einem optischen Gitter basierendes, Spektrometer verwendet, welches das Modenspektrum der Laserstrahlung sichtbar macht.

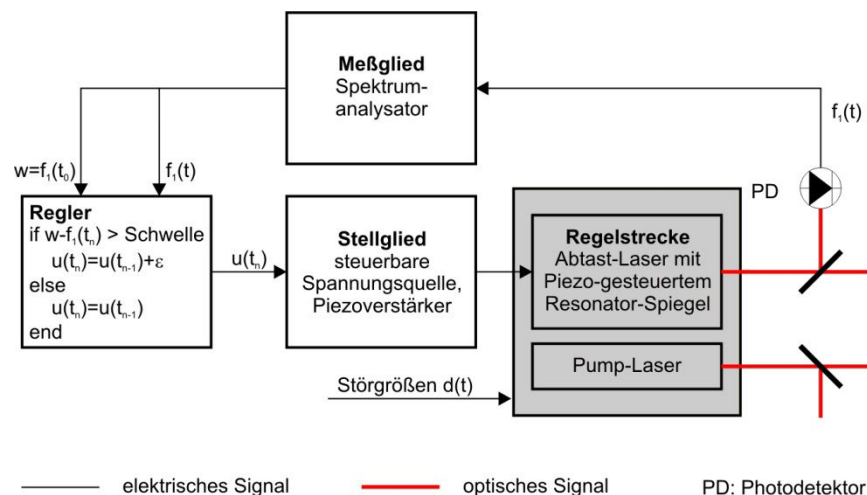


Abbildung 19: Schema der Temperaturdrift-Kompensation für die Repetitionsrate. Regelkreis nach [72].

2.3 Erzeugung und Führung der THz-Strahlung

2.3.1 THz-Emitter Tera-SED

Zur Erzeugung von THz-Strahlung für den vorgesehenen Zweck wird hier ein THz-Emitter nach dem in Abschnitt 1.1 beschriebenen photoleitenden Prinzip verwendet. Als „Large-Area“-Element [73] beinhaltet der Emitter Tera-SED (GigaOptics) jedoch nicht nur einen einzelnen photoleitenden Schalter, sondern eine Vielzahl von parallel angeordneten Elektrodenstrukturen. In Abbildung 20 wird der prinzipielle Aufbau dieses Elements gezeigt. Positiv und negativ geladene Elektroden greifen ineinander, wodurch sich zwischen entgegengesetzt geladenen Elektroden ein elektrisches Feld aufbaut. Dieses beschleunigt die durch Laserbeleuchtung induzierten Ladungsträger im Gallium-Arsenid Substrat, was auf Grund der Größe der Beschleunigung zur Emission von THz-Strahlung führt. [73]

Durch die abwechselnd positive und negative Ladung der Elektroden entsteht im Substrat ein jeweils entgegengesetzt ausgerichtetes elektrisches Feld (Abbildung 20 links). Bei gleichmäßiger Beleuchtung und Ladungsträgererzeugung würden sich die einzelnen Anteile der THz-Strahlung folglich aufheben. Deshalb ist jeder zweite Zwischenraum, wie in Abbildung 20 gezeigt, durch eine Metallschicht maskiert. Dadurch werden im darunter liegenden GaAs keine freien Ladungsträger erzeugt, einzelne THz-Feldanteile sind gleichgerichtet und überlagern sich konstruktiv. Der Öffnungswinkel des THz-Strahls beträgt bis zu $\pm 15^\circ$. [74]

Elektrodenbreite und -abstand wurden mit einem Auflicht-Mikroskop gemessen (s. auch Abbildung 21). Beide Größen betragen $5\ \mu\text{m}$, dies bedingt eine Stärke des treibenden elektrischen Feldes von $20\ \text{kV/cm}$ pro $10\ \text{V}$ angelegter Versorgungsspannung. Die räumliche Periodizität der Anordnung ist $20\ \mu\text{m}$. Über die ca. $6\ \text{mm}$ breite nutzbare Fläche verteilen sich ungefähr 300 Elektrodenpaare, bei Beleuchtung mit einem auf $0,3\ \text{mm}$ fokussierten Laserstrahl sind ca. 15 Paare beteiligt.

Zum Schutz der Elektrodenstruktur ist die Anordnung mit einer dünnen Schicht aus Siliziumdioxid (SiO_2) überzogen [73]. Diese Schicht wird durch die zusätzliche Bruchkante in der Aufnahme in Abbildung 21 rechts sichtbar.

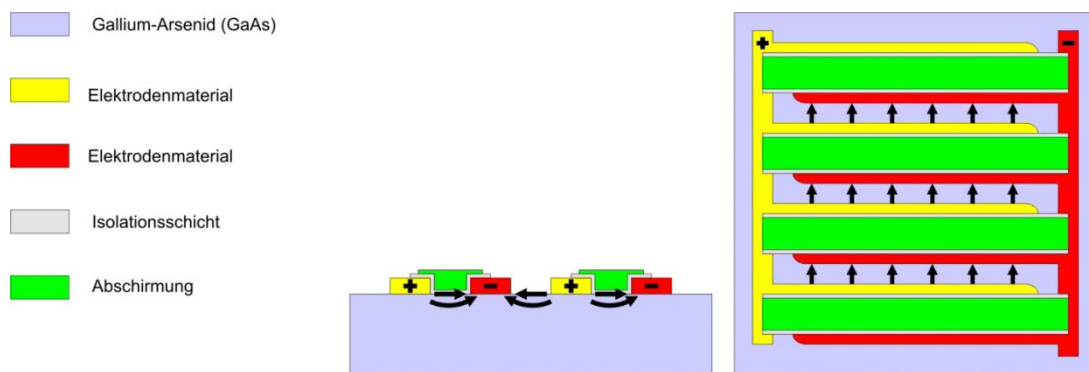


Abbildung 20: Schema des THz-Emitters Tera-SED. links: Querschnittsansicht eines Ausschnitts; bei Beleuchtung von oben emittiert die Anordnung nach unten. rechts: Ansicht von oben auf die aktive Fläche. Abbildung nach [73].

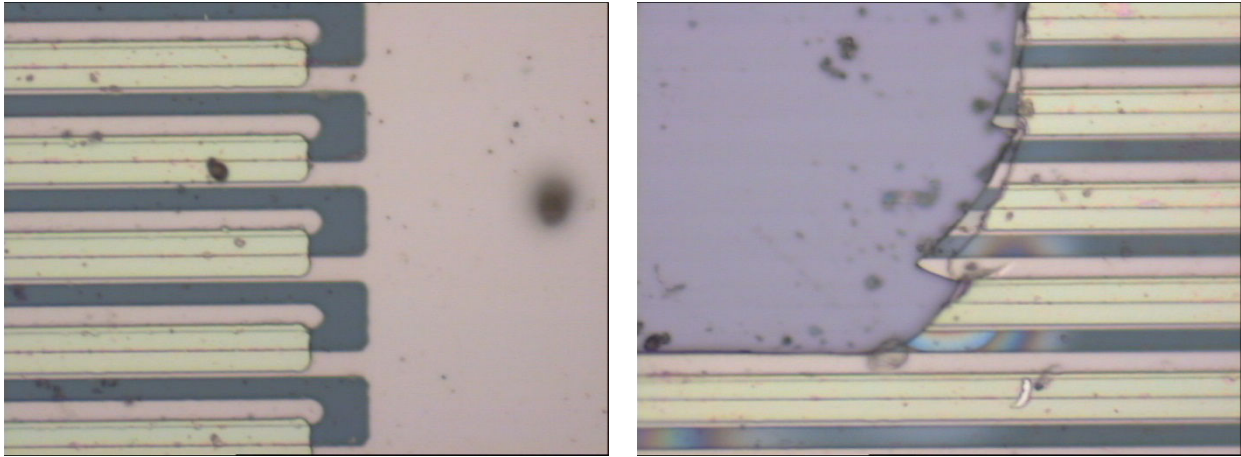


Abbildung 21: Mikroskopische Aufnahme eines Tera-SED-Emitters. links: Zu sehen ist ein Ausschnitt der mäanderförmigen Elektrodenanordnung, das Substrat und die Schirmung. Die Breite und der Abstand der Elektroden beträgt je $5\ \mu\text{m}$. rechts: Bruchkante eines zerstörten THz-Emitters – hier ist zusätzlich an der Kante die SiO_2 -Schutzschicht [73] zu erkennen.

Die Leistungsfähigkeit des Tera-SED Emitters ist von verschiedenen Parametern abhängig. Es folgt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Beziehungen [73]:

Zur effizienten Nutzung muss die Photonenenergie der Laserstrahlung ausreichend sein, um durch den inneren Photoeffekt genügend Ladungsträger vom Valenz- in das Leitungsband zu heben. Für GaAs ist demnach eine Wellenlänge kürzer $860\ \text{nm}$ erforderlich.

Die Dauer der Laserpulse beeinflusst die Bandbreite der emittierten THz-Strahlung. Pumppulse kürzer als $100\ \text{fs}$ sind empfohlen.

Sowohl die Amplitude als auch die spektrale Intensität und Bandbreite der THz-Pulse nimmt mit der Beschleunigungsfeldstärke zu. Für die THz-Pulsamplitude ist dieser Zusammenhang nahezu proportional.

Die Intensität der THz-Strahlung wird maximal, wenn der Laser auf ca. $0,3\ \text{mm}$ fokussiert wird.

Insgesamt sollte die elektrische Verlustleistung im Tera-SED Emitter $750\ \text{mW}$ nicht überschreiten [75]. Bei den Messungen zu dieser Dissertation wurde in der Regel mit einer Versorgungsspannung von $12\ \text{V}$ gearbeitet. Bei Beleuchtung des Emitters stellte sich ein durchschnittlicher Strom von ca. $70\ \text{mA}$ ein. Damit wurde die empfohlene Leistungsaufnahme nur gering überschritten. Bei höherer Betriebsspannung und damit höherer THz-Feldstärke, welche mit dem Tera-SED grundsätzlich möglich ist, muss die Spannung ein Tastverhältnis < 1 aufweisen, um eine thermische Überhitzung des Emitters zu vermeiden. Das ASOPS-Verfahren macht sich jedoch gerade die streng periodische Erzeugung von THz-Pulsen zu nutze, so dass eine regelmäßige Unterbrechung des Vorgangs durch Austastung der Beschleunigungsspannung nicht in Frage kommt.

2.3.2 THz-Strahlführung

Das System ist so aufgebaut, dass der Ort der THz-Pulserzeugung im Fokus eines Off-Axis-Parabolspiegels liegt, welcher die THz-Strahlung um 90° umlenkt und kollimiert (siehe Abbildung 22). Es handelt sich hier um einen gängigen Aufbau für THz-Spektroskopie in Transmissionskonfiguration; die zu untersuchende Materialprobe wird im kollimierten THz-Strahlengang positioniert [76].

Ein zweiter, baugleicher Spiegel lenkt die THz-Pulse erneut um 90° ab und fokussiert sie auf den Detektorkristall, wo sie mit den Abtast-Pulsen gemeinsam auftreffen. Damit der THz- und der Abtast-Strahl einen möglichst langen Überlappungsbereich im Detektormaterial haben, verlaufen beide Strahlen kollinear. Dazu ist im zweiten Spiegel eine Durchtrittsöffnung für den Abtast-Strahl mit einem Durchmesser von 3 mm gebohrt.

Die Spiegel wurden am ZMKE der Helmut-Schmidt-Universität gefertigt; sie bestehen aus Kupfer, die effektive Brennweite beträgt 50 mm. Im Terahertz-Frequenzbereich ist der Reflexionsgrad von Kupfer größer als 99 % [76], die Verluste durch das Spiegelmateriale sind demnach zu vernachlässigen.

Auf Grund der Abstrahlcharakteristik des THz-Emitters und der Brennweite der Kupferspiegel ist der THz-Strahl beim Auftreffen auf den zweiten Spiegel auf ca. 27 mm aufgeweitet. Die Fläche, die für die Abtast-Strahldurchführung ausgespart wurde und deshalb nicht zur Fokussierung der Nutzstrahlung auf den Detektor beiträgt, hat einen Anteil von nur ca. 1,5 % am Strahlquerschnitt. Die gesamten durch Spiegelmateriale und -geometrie bedingten Verluste an THz-Leistung können demnach mit deutlich weniger als 5 % abgeschätzt werden.

Weil die elektromagnetische Strahlung im THz-Bereich mit einfachen Mitteln direkt nicht nachweisbar ist, wurde für den Aufbau und die erste Justage des Systems folgende Vorgehensweise gewählt⁹. Der THz-Emitter wird dazu durch eine gleich starke Mattscheibe ersetzt, die auftreffende Laserstrahlung (nahes Infrarot, 812 nm) wird daran gestreut. Die gestreute transmittierte Laserstrahlung simuliert dadurch den Strahlverlauf des THz-Strahles und kann mit Hilfe eines Infrarot-Viewers oder einer IR-Detektionskarte verfolgt werden. Dadurch ist es sehr einfach möglich, die Lage des simulierten THz-Fokuspunktes mit dem Auftreffpunkt des Abtast-Strahles auf dem Detektor in Einklang zu bringen. Anschließend wird die Mattscheibe wieder durch den THz-Emitter ersetzt und die Feinjustage durchgeführt.

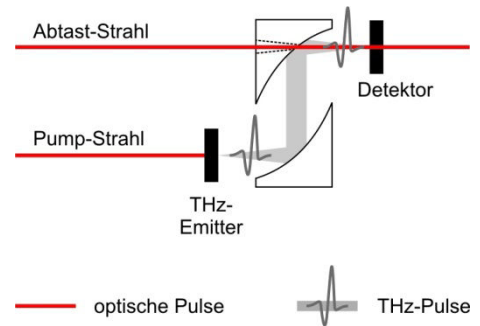


Abbildung 22: THz-Strahlführung

⁹ nach einem Vorschlag von Jürgen Pfuhl, Professur für Lasertechnik und Werkstoffkunde, HSU

2.4 Detektor-Aufbau

Der verwendete Aufbau für die elektro-optische Detektion besteht aus folgenden Bausteinen:

- Verzögerungsplatte $\lambda/4$
- Detektorkristall aus ZnTe, verschiedene Dicken von 0,2 mm bis 1 mm
- Analysator
- Photodetektor mit Fokussierlinse und Spannungsversorgung

Mit diesen Elementen wurde das in Kapitel 1.2 beschriebene Detektionsschema realisiert.

Weil die Absorptionsbanden der hier vermessenen Gase deutlich unter 2 THz liegen, wurde – trotz der in Kapitel 1.2.3 beschriebenen Einschränkungen – zu Gunsten eines besseren Signal-Rausch-Verhältnisses für die meisten Messungen ein ZnTe-Kristall der Stärke 1 mm verwendet.

Die Verzögerungsplatte führt eine Phasenverzögerung zwischen zwei orthogonal zueinander stehenden Feldkomponenten des Abtast-Pulses von $\pi/2$ ein. Dadurch wird die lineare Polarisation in eine zirkulare gewandelt. Das Bauteil ist auf die Wellenlänge des Abtast-Lasers abgestimmt.

Der Detektorkristall besteht aus ZnTe, beide Strahldurchtrittsflächen sind poliert. Die Ausrichtung der Oberflächen (110) entspricht dem in der TTDS verwendeten quasi-Standard für ZnTe.

Eine Kenngröße für elektro-optische Anwendungen ist die Feldstärke, welche benötigt wird, um eine Verzögerung von einem Viertel der Wellenlänge λ zu bewirken. Diese Viertelwellen-Feldstärke kann aus Gleichung 9 ermittelt werden, indem für I die gewünschte Phasenverzögerung (hier $\pi/2$) eingesetzt wird. Sie gilt konkret für die in Kapitel 1.2. hergeleitete Konfiguration und ist durch $E_{z,\lambda/4} = \lambda / (2dn_0^3 r_{41})$ bestimmt. Für 1 mm starkes ZnTe und $\lambda = 822$ nm ist $E_{z,\lambda/4} = 45$ kV/cm.

Da beim verwendeten Aufbau nur eine Feldkomponente der modulierten Abtast-Pulse ausgewertet wird, kam als Analysator ein Glan-Taylor Prisma (Melles Griot, 03PTY 101/C) zum Einsatz. Das Prisma wurde so gedreht, dass dessen Durchlass-Achse parallel zu der Hauptachse der Polarisationsellipse ausgerichtet ist.

Mit einer plankonvexen Linse (Brennweite 50 mm) wird der modulierte Abtast-Strahl auf den Photodetektor fokussiert. Im Photodetektor (New Focus, NFO1801-FS-AC-N) ist eine Silizium-PIN-Diode verbaut, welche für den Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1050 nm geeignet ist. Das Signal wird mittels eines Hochpass-Filters zur Verfügung gestellt. Weitere Kenndaten des Fotoempfängers sind Tabelle 5 zu entnehmen. Für Justagezwecke steht an einem separaten Ausgang der Gleichanteil des Signals bereit. Als Spannungsquelle für ± 15 V kommt das Modell NGT 35 von Rhode & Schwarz zum Einsatz.

Die Bandbreite des Photodetektors ist auf die Abtastfrequenz der Datenerfassungskarte abgestimmt. Wäre die Bandbreite wesentlich höher, würden die schnellen Abtast-Pulse noch einzeln aufgelöst im elektrischen Signal enthalten sein. Das wiederum bedeutet, dass die Abtastfrequenz der Datenerfassungskarte in geeigneter Weise an die Repetitionsrate des Abtast-Lasers gekoppelt

werden müsste, damit die Abtastungen immer zu dem Zeitpunkt erfasst werden, wenn gerade ein Abtast-Puls am Detektor ankommt.

Der Photodetektor mittelt also über mehrere Abtast-Pulse und stellt damit die notwendige Hold-Funktion für die Datenerfassung zur Verfügung.

Tabelle 5: Kenndaten des Photodetektors NFO 1801 [77]

Kenngröße	Wert
Empfindlichkeit (bei 820 nm)	$\sim 0,5 \text{ A/W}$
Verstärkung	40 V/mA
3-dB Bandbreite	25 kHz – 125 MHz
NEP (Noise Equivalent Power)	$30 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$

2.5 Datenerfassung

2.5.1 Hardware

Prinzipiell kann ein ASOPS-System mit einem handelsüblichen digitalen Oszilloskop betrieben werden, es sprechen jedoch drei Argumente für eine Datenerfassung mittels eines computergestützten Systems. Zum Einen ist die Steuerung und Parametereinstellung der Hardware sowie das Abspeichern der Daten im individuell benötigten Format mit einem PC leichter. Als zweiter Grund ist die Signalmittelung zu nennen. Diese ist für sehr gute Signal-zu-Rausch Werte anspruchsvoll und erfordert eine Signalverarbeitung auf einem Rechner. Der wichtigste Vorteil von A/D-Wandler-Karten ist jedoch die wesentlich höhere vertikale Auflösung.

Für die Erfassung der analogen Detektorsignale wurde aus genannten Gründen ein A/D-Wandler der Firma Gage Applied Technologies eingesetzt. Das Modell Octopus CompuScope 8329 ist eine PCI-Karte und kann in handelsüblichen PCs mit full-scale PCI-Slot eingebaut werden. Das Gerät, kurz Datenerfassungskarte genannt, verfügt über zwei Kanäle und bildet grundsätzlich den Funktionsumfang eines Digital-Oszilloskops ab. Die Anzeige der gewandelten Daten erfolgt über separate Software.

Zu der Zeit, als die Hardware für die Messungen beschafft wurde, waren Oszilloskope mit Auflösungen von 10 bit nominal bzw. rund 7 bit ENOB¹⁰ marktverfügbar. Die verwendete Datenerfassungskarte wandelt die analogen Signale jedoch mit 14 bit nominal bzw. 10,7 bit ENOB um. Inzwischen sind auch Karten mit 16 bit erhältlich.

Die Abtastfrequenz der A/D-Wandlerkarte kann per Software gewählt werden, sie ist jedoch bei den vorhandenen Messungen mit $f_s = 125 \text{ MS/s}$ auf die Bandbreite des Photodetektors abgestimmt.

¹⁰ ENOB: effective number of bits

Die A/D-Karte verfügt über einen Ringspeicher, in welchem die Abtastungen s_i als Datenvektor (s_i) abgelegt werden. Die Folge (s_i) repräsentiert die mit f_s diskretisierte Einhüllende der Abtast-Pulsfolge hinter dem Detektor; siehe auch Kapitel 1.3.3. Beginn und Ende der Datenerfassung, und somit die Länge des Scans bzw. Vektors, wird über Software konfiguriert. Die Firmware der Datenerfassungskarte wurde mit einer Erweiterung versehen, mit der bis zu 1024 Scans direkt auf der Karte gespeichert und als ein gemittelter Scan (\bar{s}_i) an den Rechner übertragen wird. Dadurch kann bei Messungen mit einer hohen Mittelwertbildung erheblicher Zeit- und Rechenaufwand für die Datenübertragung von A/D-Karte zum PC bzw. auch für die nachträgliche Mittelung eingespart werden.

Das zur Datenerfassung nötige Triggersignal wird über einen SMB-Steckverbinder angeschlossen.

2.5.2 Triggersignal-Erzeugung

Grundsätzlich kann bei der Datenerfassung auf das zu messende THz-Signal selbst getriggert werden, da periodisch mit $t_{\max} = 1/\Delta f(t)$ ein dominanter THz-Puls auftritt. Diese Methode setzt allerdings voraus, dass es immer ein genügend starkes THz-Signal gibt, was jedoch insbesondere während der Grundjustage des Systems nicht gewährleistet ist. Darüber hinaus würde sich auf Grund der eingestellten Trigger-Schwelle das gemessene Signal auf der Zeitachse verschieben, wenn sich die Pulsform wegen Absorption und Dispersion verändert. Auch würde eine durch Materialproben bedingte Verzögerung der THz-Pulse nicht im gemessenen Signal abgebildet werden. Deshalb sind Messungen, welche durch Triggerung auf das Signal selbst ausgelöst wurden, nicht miteinander vergleichbar und daher für diese Arbeit nicht verwertbar. Es ist also ein externes, unabhängiges Triggersignal notwendig, welches von den beiden Repetitionsraten abgeleitet und periodisch mit $1/\Delta f(t)$ die Datenerfassung triggert. Nähere Informationen zu den Bedingungen eines hinreichend genauen Triggersignals wurden in Kapitel 1.3.5 und 1.3.8 erarbeitet.

Zum Lieferumfang der TL-1000/S, der Stabilisierungseinheit von GigaOptics, gehört auch eine Fehlersignaleinheit. Diese ist zwar für den weiter oben genannten Zweck der Fehlersignalerzeugung beim konkret verwendeten Aufbau nicht geeignet, jedoch hat sie eine Zusatzfunktion, die als Mischprodukt von den beiden Repetitionsraten die Differenz $\Delta f(t)$ an einem BNC-Ausgang zur Verfügung stellt. Dieses Signal, entweder als Sinus-Schwingung oder über einen Schalter als Rechtecksignal wählbar, kann als externes Triggersignal genutzt werden. Das in einem DBM-Mischer erzeugte Signal wird aus den Ausgangssignalen der auch zur Repetitionsraten-Stabilisierung benutzten Photodetektor-Module gewonnen. Dieses Triggersignal wird im Folgenden als DBM-Trigger bezeichnet.

Der DBM-Trigger ist zwar auf $1/\Delta f(t)$ mit der jeweils aktuellen Repetitionsratendifferenz synchronisiert, allerdings kann er jitterbedingten schnelleren Fluktuationen nicht folgen und mittelt Δf in gewissem Maße. Diese Tatsache lässt sich durch die Bandbreitenbegrenzung des Mixers und der verarbeiteten Eingangssignale erklären. Da im Mischprodukt keine Phaseninformation

mehr in Bezug auf die beiden Repetitionsraten enthalten ist, jittert die Folge von Triggerpulsen selbst gegen die Folge der optisch abgetasteten THz-Pulse.

In Abbildung 23 wird anhand zweier Messungen gezeigt, welche Auswirkungen das jitternde Triggersignal auf ein aus vielen Scans gemitteltes THz-Signal hat (s. auch Abbildung 9).

Um diese Nachteile auszuschalten, wurde das bereits in 1.3.5 beschriebene Verfahren der Triggersignal-Erzeugung durch optische Kreuzkorrelation in einem nichtlinearen Kristall nach dem Schema aus Abbildung 24 realisiert. Das entsprechende Signal wird im Folgenden als Kreuzkorrelations-Signal bezeichnet. Ein Foto der Umsetzung findet sich in Abbildung 25.

Das verwendete nichtlineare Element ist ein BBO-Kristall. Der frequenzverdoppelte, blaue Strahl, der unter der Winkelhalbierenden austritt, entsteht immer nur dann, wenn sich Pump- und Abtast-Pulse zeitlich und räumlich im BBO überlappen. Das bedeutet, dass die Abtast-Pulse die Pump-Pulse analog zum ASOPS-Schema abtasten. Das Ergebnis ist ein Pulszug, der unter der Winkelhalbierenden den BBO verlässt, der sich alle $t_{\max} = 1/\Delta f(t)$ wiederholt und dessen Einhüllende die Kreuzkorrelation aus Pump- und Abtast-Puls repräsentiert. Der Photomultiplier detektiert diesen Pulszug bzw. integriert darüber.

Das daraus entstehende Ausgangssignal des Photomultipliers besteht aus Pulsen, die eine konstante Phasenlage zu den optisch abgetasteten THz-Pulsen besitzt, weil sowohl Kreuzkorrelationspulse als auch abgetastete THz-Pulse aus exakt den gleichen und theoretisch abzählbaren Pump- und Abtast-Pulsen entstehen. Dies bedeutet aber auch, dass ein Kreuzkorrelationspuls nach dem Photomultiplier, ebenso wie eine THz-Pulsform, aus vielen Einzelpulsen zusammengesetzt ist.

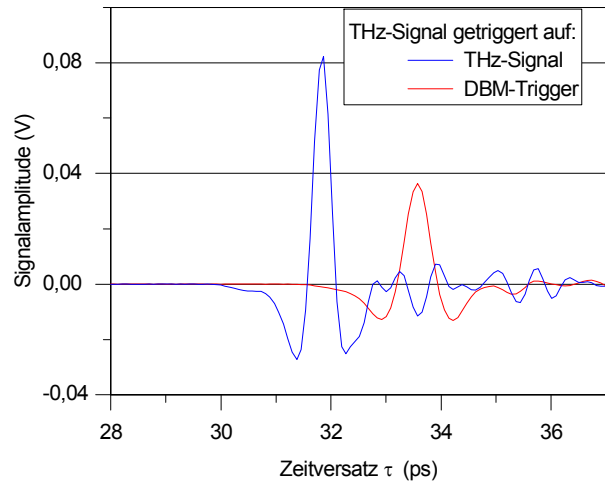


Abbildung 23: Der Mittelwert von 2^{15} Scans, welche durch Triggerung auf das THz-Signal selbst gestartet wurden (blaue Linie) und im Vergleich dazu der Mittelwert von 2^{15} Scans, die durch Triggerung auf den DBM-Trigger initiiert wurden.

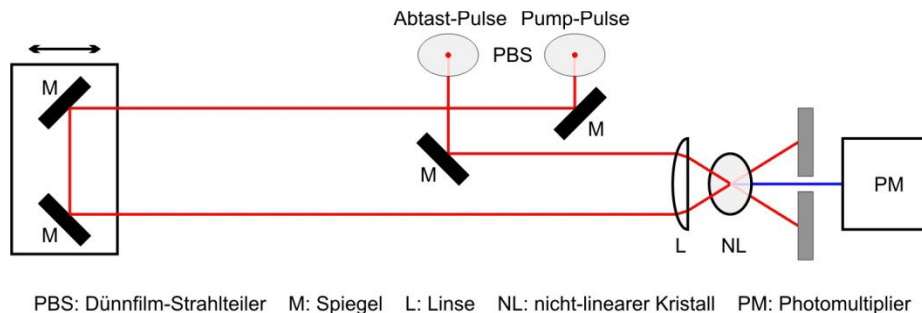


Abbildung 24: Schema des Kreuzkorrelations-Triggers

Um aus dem Kreuzkorrelations-Signal ein brauchbares Triggersignal, den KK-Trigger, zu machen, wird es durch einen constant fraction discriminator in ein Rechtecksignal umgewandelt.

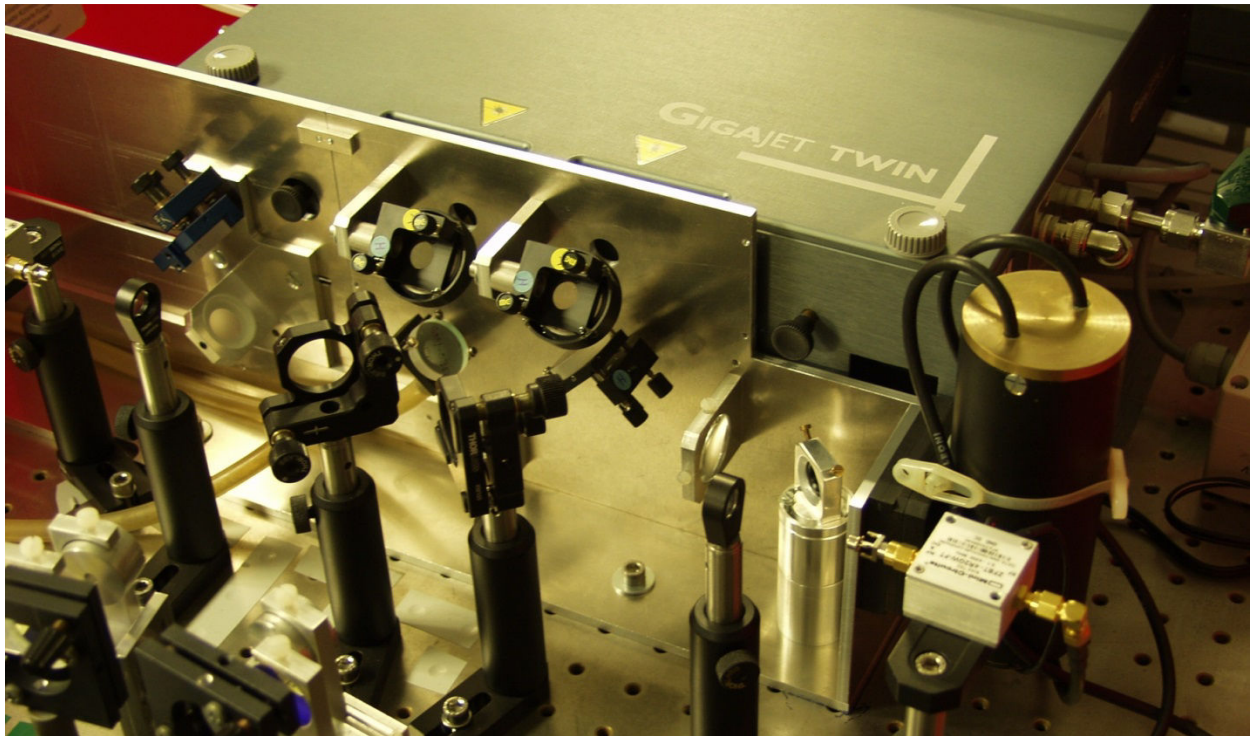


Abbildung 25: Kreuzkorrelations-Triggereinheit an Aluminium-Platte montiert

Für die Beziehung zwischen den optischen Weglängen der Teilstrahlen gelten folgende Definitionen:

- a : optische Weglänge des Abtast-Strahls vom Strahlteiler bis zum elektro-optischen Detektor
- a' : optische Weglänge des abgezweigten Abtast-Strahls vom Strahlteiler bis zum nicht-linearen BBO-Kristall
- b : optische Weglänge des Pump/THz-Strahls vom Strahlteiler bis zum elektro-optischen Detektor
- b' : optische Weglänge des abgezweigten Pump-Strahls vom Strahlteiler bis zum nicht-linearen BBO-Kristall

Das Kreuzkorrelationssignal als Triggerereignis tritt genau dann gleichzeitig mit der optisch abgetasteten THz-Pulsform am EO-Detektor auf, wenn gilt:

$$(a - b) = (a' - b') + n \frac{c}{f_1} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{Gl. 73})$$

Die Phasenlage zwischen Triggerflanke und optisch abgetastetem THz-Puls sei für diesen Fall definiert als $\Phi_{\text{Trig-THz}} = 0$, so dass durch Erfüllung dieser Bedingung sichergestellt ist, dass bei der Datenerfassung der Hauptpuls des THz-Signals gleich zu Beginn des Scans elektrisch abgetastet wird. Weiteres Verschmieren des Hauptpulses im späteren Verlauf durch kumuliertes Jittern des Triggersignals gegen das THz-Signal wird dadurch vermieden.

Es kann nötig werden, $\Phi_{\text{Trig-THz}}$ zu verändern, wenn z. B. eine Messzelle mit Ein- und Austrittsfenster in den THz-Strahlengang eingebracht wird, so dass sich b ändert. Darum ist in der Realisierung der KK-Triggererzeugung der Arm b' variabel ausgeführt, die beiden linken Spiegel im Schema Abbildung 24 können gemeinsam um die Länge $cf/2$ verschoben werden.

Abbildung 26 zeigt das Ausgangssignal des CFD. Dargestellt ist ein einzelner Puls, dessen steigende Flanke als Kreuzkorrelations-Trigger genutzt wird.

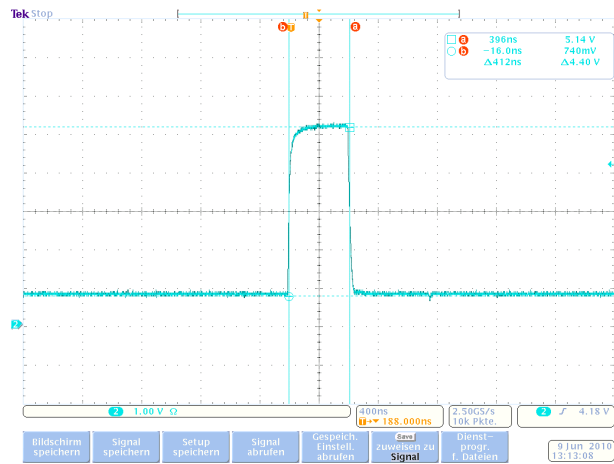


Abbildung 26: Ausgangssignal des Constant Fraction Discriminators. Dieses Signal basiert auf dem Kreuzkorrelationssignal und stellt den Kreuzkorrelations-Trigger (KK-Trigger) dar.

2.5.3 Software

Für die Datenerfassungskarte ist eine Oszilloskop-Software marktverfügbar, welche sämtliche Anzeige-Funktionalitäten eines Hardware-Oszilloskops auf dem Computerbildschirm umsetzt. Diese Software unterstützt allerdings die Firmware-Erweiterung zur integrierten Mittelwertbildung nicht.

Um die weiter oben beschriebenen Vorteile der integrierten Mittelwertbildung zu nutzen, musste im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Anzeige-Software erstellt werden, welche alle Anforderungen an das genutzte ASOPS-System unterstützt. Zur Datenerfassungskarte kann ein Software Development Kit (SDK) für MATLAB gekauft werden. In diesem SDK sind alle nötigen Treiber und Routinen enthalten, die benötigt werden, um die Karte anzusprechen, sie zu konfigurieren und alle Funktionen auszuführen. Als Entwicklungsumgebung wurde MATLAB R2007a verwendet.

MATLAB selbst verfügt über eine Datenerfassungs-Toolbox, welche auch eine fertige Bedienoberfläche in Form einer Oszilloskop ähnlichen Anzeige beinhaltet. Diese Toolbox unterstützt jedoch nicht die Datenerfassungskarten des Herstellers Gage Applied, deshalb wurde *THzcope*, ein angepasstes Anzeige- und Messprogramm als MATLAB-Datei mit graphischer Benutzeroberfläche programmiert. In Abbildung 27 ist ein Screenshot des Messprogramms zu sehen.

Das abgespeicherte Messergebnis wird als *.dat Datei abgespeichert. Die Datei enthält in einer bzw. zwei Spalten die Messdaten von Kanal 1 und/oder Kanal 2 der Datenerfassungskarte. Die Datei kann direkt von Prop6 eingelesen werden.

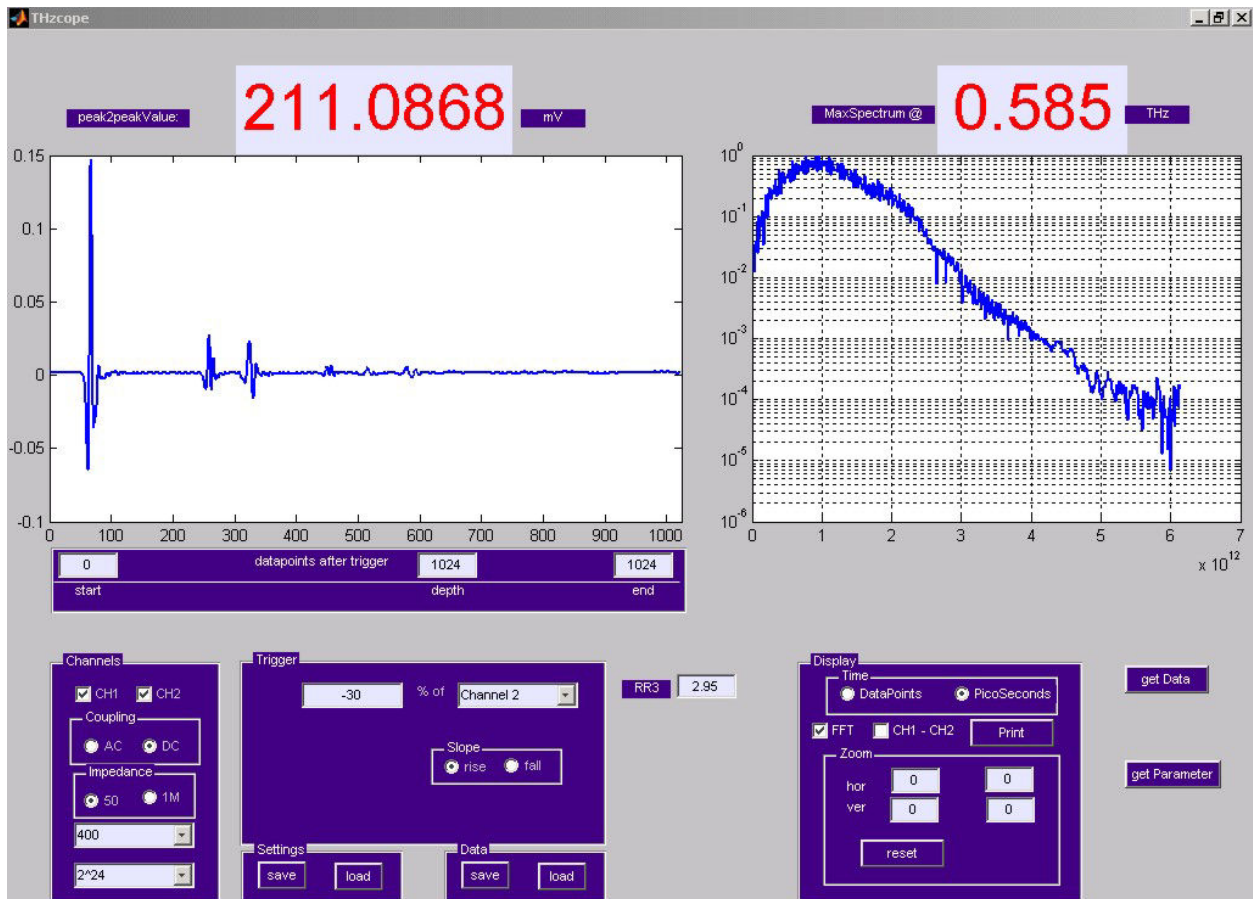


Abbildung 27: Screenshot von THzcope, dem Datenerfassungs-Programm für die Messungen. Im Hauptfenster ist die Mittelung von 2^{24} THz-Pulsen mit je zwei Reflexionen zu sehen. Rechts davon ist das Spektrum des gemittelten Signals halblogarithmisch aufgetragen.

Die wesentlichen Funktionen von THzcope sind:

- Ansprechen der Datenerfassungskarte
- Wahlmöglichkeit von Start und Ende des Messzeitfensters in Bezug auf das Triggerereignis
- Konfigurieren der Datenerfassungskarte bezüglich Kopplungsart (AC/DC), Eingangsimpedanz und Messbereich
- Einstellen der Anzahl der aufzunehmenden und zu mittelnden Scans (von 1 bis 2^{28})
- Wahl und Konfiguration des Trigger-Eingangs
- Übernahme der Laserrepetitionrate als Parameter für die korrekte Darstellung
- Auslesen der eingestellten Parameter
- Starten und Beenden der Datenerfassung
- Darstellung des Zeitsignals und dessen Fourier-Spektrum
- Abspeichern des gemittelten Messergebnisses

2.6. Peripherie

2.6.1 *Führung und Lagerung der Gase*

Bei der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Gase vermessen, die gesundheitsschädlich sind und bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit aggressive Säuren bilden. Deshalb musste der gesamte Aufbau zur Führung und Lagerung der Gase mechanisch stabil und abgedichtet erfolgen.

Um das Leitungssystem nach einer Messung vollständig zu entleeren, was auf Grund der teilweise starken Adsorption an den Innenwänden mitunter schwierig ist, wurde sowohl eine Vakuumpumpe (Pfeiffer, Typ UNO 012 A) eingesetzt als auch ein Spülgasanschluss (Stickstoff) vorgesehen.

Die Zu- und Ableitungen bestehen aus 6 mm starken Edelstahlrohren und Kunststoffleitungen. Die verwendeten Verschraubungen und Ventile kommen von der Firma Swagelok.

Der Druckaufnehmer (MKS Instruments, Typ 220DA) ist für Drücke bis 5 Bar ausgelegt und steuert das Druckanzeigerät (MDS Instruments, Typ PR 4000-F2V1N) an.

Die Messzelle besteht aus einem Edelstahlrohr mit zwei seitlichen Gasein- und -auslässen sowie je einem 10 mm starken Silizium-Fenster an den THz-Strahl-Durchtrittsflächen. Der Innendurchmesser beträgt 40 mm, die Absorptionslänge ist 209 mm.

2.6.2 *Reduktion des Wassereinflusses*

Wassermoleküle haben ein hohes elektrisches Dipolmoment, welches mit 1,84 Debye in der gleichen Größenordnung wie dasjenige der zu vermessenden Gase liegt [78]. Luftfeuchtigkeit verursacht demnach unter anderem vergleichsweise starke Rotationslinien im THz-Spektralbereich. Die Messzelle selbst wird zwar vor dem Befüllen mit Probegas evakuiert und die Reinheit des Gases selbst ist mit $> 99,99\%$ sehr hoch. Dennoch durchläuft der THz-Strahl vor und hinter der Messzelle eine Strecke von ca. 20 cm Länge, wo Absorption durch Luftfeuchtigkeit die Messungen beeinflussen kann. Auf Grund des Messverfahrens mit je einer Referenz- und einer Probenmessung werden systematische Fehler, welche bei beiden Messungen auftreten, der Theorie nach in der Auswertung eliminiert. In realen Auswertungen bleiben Reste von Wasserlinien dennoch im Absorptions- und Dispersionsspektrum bemerkbar.

Um den Einfluss von Wasser auf die THz-Strahlung zu minimieren, wurde die gesamte THz-Strahlführung in einer Flowbox untergebracht. Die Box hat kleine Durchtrittsöffnung für Pump- und Abtast-Laser sowie einen Anschluss zur Spülung mit Inertgas. Zusätzlich wurden zwei Behälter mit dem stark hygroskopischen Trockenmittel Silikagel im Inneren der Box aufgestellt.

Wenige Minuten nach dem letzten Schließen der Flowbox tritt die Wirkung der Spülung in Verbindung mit dem Trockenmittel ein. Die H_2O -Linien in den Spektren mit den zugehörigen Schwingungen im Zeitsignal werden deutlich geringer. Um zufriedenstellende Messungen durchzuführen, muss das Silikagel jedoch 30 Minuten bis eine Stunde wirken, um die restliche Feuchtigkeit aus der Luft zu ziehen.

3 CHARAKTERISIERUNG DES VERWENDETEN ASOPS-SYSTEMS

3.1 Laserstrahlung

Im Folgenden werden die Strahleigenschaften von Pump- und Abtast-Laser beschrieben. Dabei sind Pulsdauer, spektrale Verteilung, Pulsenergie und Leistung sowie Divergenz und Beugungsmaßzahl M^2 berücksichtigt. Zum Abschluss wird ein einfaches Verfahren vorgestellt, welches für die Bestimmung von Laserstrahl-Durchmessern entwickelt wurde.

3.1.1 Zeitliches Pulsprofil

Zur Bestimmung der Laser-Pulsdauern wurde ein Autokorrelations-Interferometer benutzt, welches in [79] und [80] näher beschrieben wird. Die Anregung des Verzögerungselements erfolgte mit einer dreieckförmigen Spannung. Die Puls-Autokorrelationssignale des Pump- und Abtastlasers sind in Abbildung 28 gezeigt und weisen eine gemessene Breite von $\Delta\tau_{AK}$ auf. Zu jeder dieser Darstellungen gehört ein Referenz-Autokorrelationssignal, in welches eine – durch die Dicke eines Glas-Etalons definierte – Pulsverzögerung eingeführt wurde. Anhand dieses Referenzsignals kann der für die Autokorrelation gültige Zeitkonversationsfaktor C_{AK} bestimmt werden.

Die Berechnung der tatsächlichen Pulsdauer Δt_{Puls} erfolgt dann gemäß der Formel

$$\Delta t_{Puls} = \frac{\Delta\tau_{AK}}{C_{AK}\sqrt{2}}, \quad (Gl. 74)$$

mit $1/\sqrt{2}$ als Entfaltungsfaktor für Laserpulse mit Gauß-Profil. [81] [80]

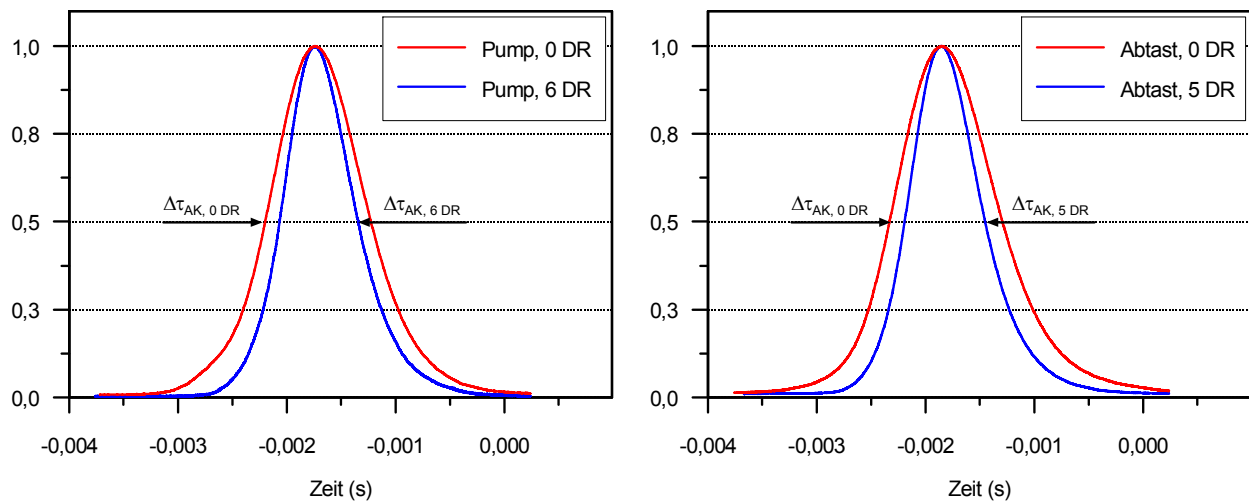


Abbildung 28: normierte Autokorrelationsfunktionen jeweils mit (blau) und ohne (rot) Durchlaufen eines Kompressions-Spiegelpaars mit 6 bzw. 5 Doppelreflexionen (DR). Die dargestellten Plots sind der Mittelwert aus 512 Messungen. Pulsdauer des Pump-Lasers: 103 fs bzw. 71 fs (6 DR), Pulsdauer des Abtast-Lasers: 98 fs bzw. 68 fs (5 DR)

Die Autokorrelation der Pulsdauern von Pump- und Abtast-Laser in Abbildung 28 ist jeweils für die Fälle mit und ohne Pulskompression dargestellt. Die Pulsbreiten der Laser betragen unkomprimiert 98 fs (Abtast-Laser) und 103 fs (Pump-Laser) bzw. nach mehrfachem Durchlaufen der Kompressionsspiegel 68 fs und 71 fs.

3.1.2 Spektrum

Die zentrale Wellenlänge und die spektrale Verteilung der modengekoppelten Laser sind beispielhaft in Abbildung 29 dargestellt. Diese Daten wurden mit einem IR-Spektrometer von Ocean Optics, Modell USB 2000, aufgenommen.

Während das Spektrum des Pump-Lasers mit 32,3 nm Halbwertsbreite gleichmäßig und glatt ausfällt, sind im gezeigten Spektrum des Abtast-Lasers Unregelmäßigkeiten in beiden Flanken zu erkennen, es weist auch nur eine Breite von 28 nm auf. Hier handelt es sich um Lasermoden, die nicht vollständig zur Modenkopplung beitragen. Die Ursache dafür ist eine Verunreinigung des Laserkristalls durch ein Staubkorn. Nach Reinigung des Kristalls hatte auch der Abtast-Laser ein glattes Spektrum und eine Halbwertsbreite von 33 nm.

Das Strahlungsmaximum liegt für den Pump-Laser bei $\lambda_0=812$ nm und für den Abtast-Laser bei $\lambda_0=822$ nm.

In Einheiten der Frequenz ausgedrückt entspricht die Linienbreite der beiden modengekoppelten Laser ca. 14,7 THz. Das Puls-Bandbreite-Produkt ist für gaußförmige Pulse nach [69, p. 322] größer als 0,44. Dies impliziert, dass die Laserpulse unmittelbar hinter dem Resonator eine Breite von mindestens 30 fs haben.

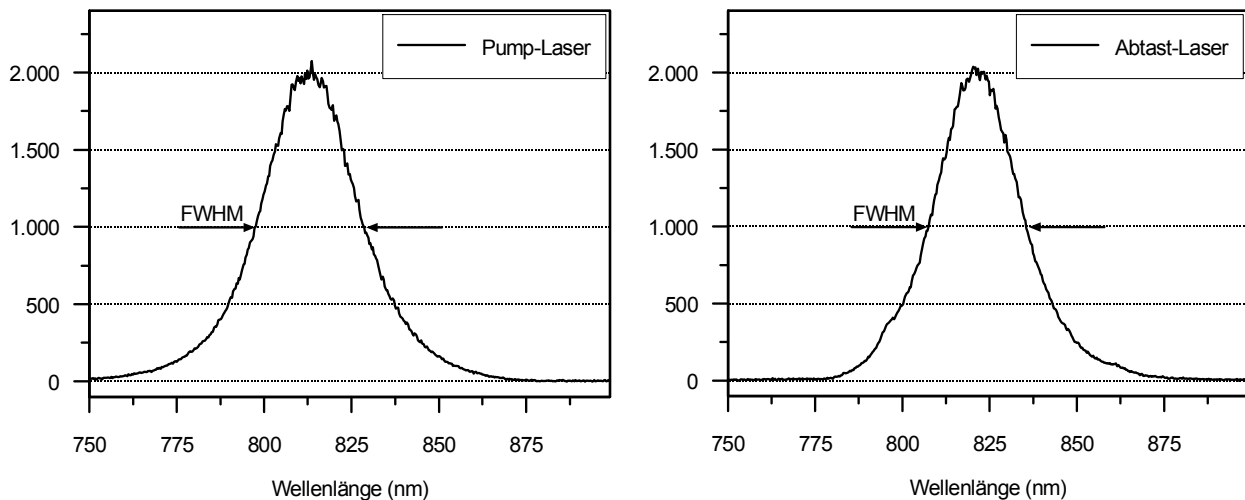


Abbildung 29: Messkurven eines IR-Spektrometers von beiden Lasern im modengekoppelten Zustand. Die Halbwertsbreite FWHM beträgt hier 32,3 nm (Pump-Laser) bzw. 28 nm (Abtast-Laser).

3.1.3 Pulsenergie und Leistung

Die gesamte Ausgangsleistung P_{ges} des Abtast- und des Pump-Lasers beträgt im modengekoppelten Zustand je ca. 1 Watt. Bei einer Repetitionsrate $f_{rep} = 1 \text{ GHz}$ korrespondiert dies mit einer Pulsenergie $W_{Puls} = 1 \text{ nJ}$.

Mit der Näherung $W_{Puls} \approx \Delta t_{Puls} \cdot P_{max}$ für einen gaußförmigen Puls der Breite Δt_{Puls} (FWHM) errechnet sich daraus eine Pulsspitzenleistung $P_{max} \approx 14 \text{ kW}$ für die komprimierten Pulse.

3.1.4 Beugungsmesszahl M^2 und Strahldivergenz

In der herstellerseitigen Dokumentation wird für den Pump-Laser ein leicht elliptisches Strahlprofil mit der Beugungsmaßzahl M^2 von 1,06 und 1,10 angegeben. Für den Abtast-Laser ist M^2 mit 1,07 und 1,15 spezifiziert.

Für Laserstrahlen im Fernfeld ist das Strahlparameterprodukt aus Divergenzwinkel θ und Durchmesser w_0 der Strahltaile nach [82, p. 5]:

$$\theta w_0 = M^2 \frac{4\lambda}{\pi} \quad (\text{Gl. 75})$$

Der Winkel θ ist hier der volle Winkel zwischen zwei gegenüberliegenden, gedachten seitlichen Begrenzungen des Strahles, an denen die Intensität auf jeweils $1/e^2$ abgefallen ist. Der entsprechende Strahldurchmesser an der Stelle z wird mit $w(z)$ bezeichnet.

Der Divergenzwinkel wurde im verwendeten Aufbau durch Messung der Strahldurchmesser $w(z)$ an verschiedenen Stellen z bestimmt; er beträgt ca. 1,7 mrad bei Pump- und Abtast-Laser. Mit Gleichung 75 ergibt sich eine fiktive mittlere Strahltaile im Resonator von $w_0 = 0,67 \text{ mm}$ für den Pump-Laser und von $w_0 = 0,68 \text{ mm}$ für den Abtast-Laser.

3.1.5 Bestimmung des Strahldurchmessers

Die Strahldurchmesser wurden nach einem vereinfachten Verfahren bestimmt, welches sich an das in ISO 11146 genannte Verfahren mit variabler kreisförmiger Apertur [82, p. 5] anlehnt. Mit r wird im Folgenden der Abstand von der Laserstrahlmitte bezeichnet.

Statt einer variablen Apertur wurde hier eine Lochblende verwendet, deren Durchmesser $d_{LB} = 25 \text{ }\mu\text{m}$ fix und viel kleiner als der Strahldurchmesser ist. Die Lochblende wurde so im Strahlengang positioniert, dass die Transmission maximal ist. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass das Intensitätsprofil $I(z, r)$ von gaußförmigen Laserstrahlen in einem engen Bereich um die Strahlmitte ($r = 0$) herum näherungsweise konstant ist und der maximalen Intensität $I_{max}(z)$ entspricht, also

$$I(z, r < d_{LB}/2) \approx I(z, r = 0) = I_{max}(z). \quad (\text{Gl. 76})$$

Die transmittierte Leistung P_{LB} hinter der Lochblende ist dann:

$$P_{LB} = I_{\max}(z) \frac{\pi}{4} d_{LB}^2 \quad (Gl. 77)$$

Die gesamte Leistung P_{ges} im Laserstrahl ist

$$P_{ges} = I_{\max}(z) \frac{\pi}{8} w^2(z), \quad (Gl. 78)$$

was aus der Integration des Intensitätsprofils über die Querschnittsfläche des Strahles folgt [69, p. 229].

Durch Messen der Gesamtleistung und der transmittierten Leistung kann der Strahldurchmesser unter Berücksichtigung der Gleichungen 77 und 78 so berechnet werden:

$$w(z) = d_{LB} \sqrt{2 \frac{P_{ges}}{P_{LB}}} \quad (Gl. 79)$$

Mit dem durch Gleichung 79 beschriebenen und für diese Arbeit entwickelten Verfahren lässt sich auch der Durchmesser von gaußschen Strahlen bestimmen, wenn der Durchmesser zu groß für die variable Apertur nach ISO 11146 ist. Für andere Strahlprofile oder andere Definitionen des Durchmessers ist das Verfahren ebenso geeignet, wenn Gleichung 78 entsprechend angepasst wird.

3.2 Langzeitstabilität, Kurzzeitstabilität und Jitter

3.2.1 Timing-Jitter der Laserpulse

Die Repetitionsraten der frei oszillierenden Abtast- und Pump-Laser sind hauptsächlich statistischen Schwankungen unterworfen, reagieren jedoch bauartbedingt auch auf Umwelteinflüsse, wie z.B. mechanische oder akustische Impulse, die über den Labortisch oder die Luft auf den Laser einwirken.

Die kurzzeitigen Abweichung $\delta f_{1,2}$ der Repetitionsraten von ihrem Mittelwert sind geringer als 300 Hz. Dies entspricht einem Jitter $j_{1,2}$ von 0,3 ppm und liegt damit deutlich innerhalb des in Kapitel 1.3.7 hergeleiteten Stabilitätsbereichs.

Wegen der Äquivalenz von Frequenz- und Periodendauer-Jitter $|j_{1,2}| \approx |j_T|$ und mit $j_T = \delta T / \bar{T}$ weisen die Puls-Periodendauern demnach eine Abweichung δT vom Mittelwert \bar{T} in Höhe von kleiner als 0,3 fs auf.

Die Langzeitstabilität der Laserpulse ist durch eine leichte Veränderung der Raumtemperatur über mehrere Stunden hinweg beeinträchtigt. Die daraus folgende Abweichung der Repetitionsraten ist kleiner als 20 kHz und wurde mit Hilfe des in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Regelkreises stabilisiert.

3.2.2 Timing-Jitter zwischen DBM-Trigger und THz-Pulsformen

Wie in Kapitel 1.3.6 dargelegt, weisen der Pulszug des DBM-Triggers und die THz-Pulsformen gegeneinander Timing-Jitter auf. Die aus der optischen Kreuzkorrelation generierten Pulse (KK-Pulse) sind hingegen jederzeit synchron zu den THz-Pulsformen.

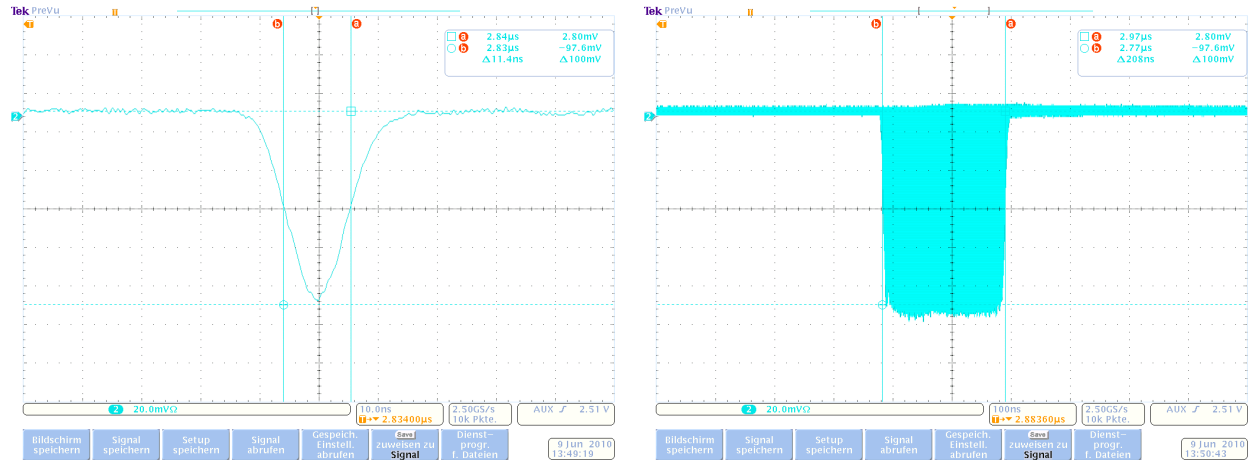


Abbildung 30: Jitter zwischen DBM-Trigger und KK-Pulsen. Gemessen wurde das KK-Signal, getriggert auf den DBM-Trigger. Links: Einzelaufnahme eines KK-Pulses, FWHM 11,4 ns. Rechts: Hüllkurve aller KK-Pulse innerhalb einer Sekunde, FWHM 208 ns.

Aus Abbildung 30 wird ersichtlich, in welcher Größenordnung die DBM-Triggerpulse gegen die KK-Pulse – und damit auch gegen die THz-Pulsformen – jittern. In der linken Abbildung ist ein KK-Puls als Ausgangssignal des Photomultipliers gezeigt, dessen Halbwertsbreite 11,4 ns beträgt. Mit dem Zeitkonversionsfaktor C auf die Pikosekunden-Skala zurücktransformiert, entspricht dies einer Breite von ca. 114 fs (s. Gleichung 15). Die rechte Seite der Abbildung gibt die Überlagerung von ca. 10000 Kreuzkorrelationspulsen wieder, die während ca. einer Sekunde vom Oszilloskop aufgenommen wurden. Die Erfassung aller KK-Pulse wurde im Oszilloskop durch den DBM-Trigger ausgelöst. Die Breite des Clusters beträgt 208 ns. Somit beträgt im konkreten Fall der maximale Jitter zwischen THz-Pulsen und DBM-Trigger während des Messzeitraums ca. 197 ns, was ca. dem 500sten Teil einer vollen Scan-Periode t_{max} entspricht und nach Gleichung 36 deutlich zu viel für eine korrekte Signalmittelung ist.

3.2.3 Timing-Jitter der THz-Pulsform

Die THz-Pulsformen selbst weisen ebenfalls einen Timing-Jitter auf. Dies ist leicht nachzuweisen, indem das Messzeitfenster τ_{mess} über τ_{max} hinaus ausgedehnt wird und daher im gleichen Signal die THz-Pulsform der nachfolgenden Periode mit aufgenommen wird.

Auch bei den Aufnahmen in Abbildung 31 wurden aus praktischen Gründen die KK-Pulse anstatt der THz-Pulsform erfasst und dargestellt. Die Triggerung des aufgenommenen Signals erfolgt dabei auf die THz-Pulsform selbst bzw. auf einen KK-Puls.

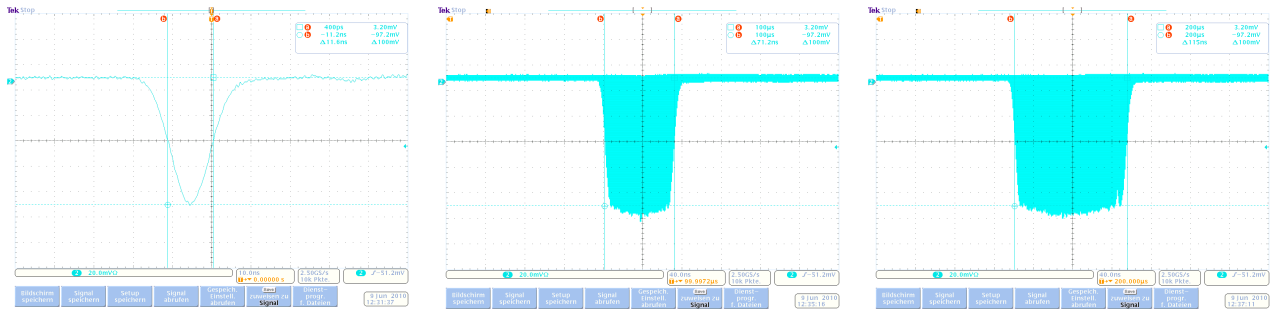


Abbildung 31: Timing-Jitter der THz-Pulsform

Mit dem Oszilloskop aufgenommene THz-Pulsformen. Links: einzelne Pulsform in unmittelbarer Nähe des Trigger-Events; mitte: Überlagerung von ca. 10000 Pulsform-Aufnahmen zur Zeit $1/\Delta f$ nach dem Trigger; rechts: Überlagerung von ca. 10000 Pulsform-Aufnahmen zur Zeit $2/\Delta f$ nach dem Trigger. Breite des Pulszuges bzw. des Clusters: 11,6 ns (links), 71,2 ns (mitte) und 115 ns (rechts). Bei diesen Aufnahmen wurde auf die THz-Pulsform selbst getriggert.

Links in der Abbildung ist ein einzelner KK-Puls mit der Halbwertsbreite von 11,6 ns gezeigt. Die mittlere Abbildung gibt die Überlagerung von ca. 10000 KK-Pulsen wieder, die während einer Sekunde vom Oszilloskop aufgenommen wurden. Diese Pulse liegen zeitlich $1/\Delta f$ hinter dem Trigger-Event. Die Breite des Clusters beträgt 71,2 ns, abzüglich der Pulsbreite verbleiben ca. 60 ns als maximaler Jitter. Rechts in der Abbildung ist eine ähnliche Situation zur Zeit $2/\Delta f$ zu sehen, die Clusterbreite ist hier bereits 115 ns, der Jitter beträgt maximal 103 ns. Verglichen mit einer vollen Scan-Periode t_{\max} entsprechen diese Jitter dem 1700sten, bzw. 1000sten Teil.

Das Jittern der Pulsformen kumuliert offenbar mit der Zeit. Weitere Aufnahmen mit noch größerem zeitlichen Abstand t_{mess} zum Triggerereignis legen einen quadratischen Zusammenhang zwischen t_{mess} und der kumulierten Jitterbreite J_{THz} (FWHM) gemäß

$$J_{\text{THz}} = -0,81t_{\text{mess}}^2 + 0,0007t_{\text{mess}} + 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad (\text{Gl. 80})$$

nahe, wobei t_{mess} und J_{THz} in Sekunden einfließen.

Analog zu den Stabilitätsbedingungen für den Trigger nach Kapitel 1.3.8 und Gleichung 38 sollte auch hier

$$\left| \frac{1}{2} J_{\text{THz}} \right| < \frac{1}{2f_s} \quad (\text{Gl. 81})$$

gelten, damit bei der Signalmittelung keine Verfälschungen auftreten.

Aus Gleichungen 80 und 81 folgt, dass ab einem Abstand zum Trigger von $t_{\text{mess}} = 2,5 \mu\text{s}$ bzw. $\tau_{\text{mess}} = 25 \text{ ps}$ erste Fehler auftreten können. Dies entspricht einem Vierzigstel einer vollen Scan-Periode. Daher ist es wichtig, das Triggerereignis unmittelbar vor dem Abschnitt des THz-Signals zu platzieren, welcher Gegenstand der Untersuchung ist.

3.3 THz-Emitter und THz-Strahlung

3.3.1 Elektrische Feldstärke der THz-Strahlung

Der Pumplaser wird durch zwei Strahlteiler, eine Linse und einen Spiegel soweit abgeschwächt, dass ca. 650 mW Laserleistung zur Ladungsträgererzeugung im THz-Emitter zur Verfügung stehen. Der Laserstrahl ist auf ca. 0,3 mm fokussiert. Der Emitter wird mit einer Betriebsspannung von 10 V betrieben, was einem elektrischen Feld von 20 kV/cm zwischen den Elektroden entspricht. Unter diesen Bedingungen wird eine elektrische THz-Feldstärke von ungefähr 20 V/cm erzeugt [73].

3.3.2 Polarisation der THz-Strahlung

Aus der Geometrie des THz-Emitters folgt, dass die THz-Strahlung linear polarisiert ist, und zwar orthogonal zu den Elektrodenpaaren.

Mit einem Drahtgitterpolarisator für den THz-Frequenzbereich (Microtech Instruments, G25-S) konnte dies bestätigt werden.

3.3.3 THz-Emitter

Der Vorzug des Tera-SED-Emitters ist die große aktive Fläche. Die homogene Elektrodenstruktur erlaubt eine einfache Justage des Emitters. Im Verlauf der Arbeiten zu dieser Dissertation hat sich jedoch herausgestellt, dass nicht alle Stellen des großflächigen Emitters gleiche Eigenschaften aufweisen.

3.3.3.1 Inhomogene Empfindlichkeit über die aktive Fläche

Durch Verschieben des planaren Emitters in der Ebene senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung können bessere und weniger gute Positionen gefunden werden. Deren korrespondierende THz-Pulsamplituden weichen um bis zu 50 % voneinander ab. Diese Unterschiede sind zwar reproduzierbar, sie treten jedoch nicht mit einer räumlichen Periodizität auf, sondern ohne erkennbaren Zusammenhang zwischen THz-Pulsamplitude und Position des Tera-SED. Als Gründe für diese Beobachtung sind eine teilweise inhomogene Substratstruktur des Trägermaterials GaAs zu nennen (s. auch Abbildung 21), aber auch Verschmutzungen wie z. B. Staub kommen als Ursache in Frage.

3.3.3.2 Reflexunterdrückung am Rand des Emitters

Der THz-Strahl beinhaltet den Haupt-Puls und mindestens einen Reflex, der durch Mehrfach-Reflexionen des THz-Pulses an den Oberflächen des Trägermaterials des Tera-SED entsteht. Eine ausführlichere Analyse der Reflexe im detektierten Signal ist in Kapitel 4.1.1 zu finden. Wird nun der THz-Emitter soweit verschoben, dass der Pump-Laserstrahl im Randbereich des Tera-SED-Emitters auf die aktive Fläche trifft, ist ein interessanter Effekt zu beobachten:

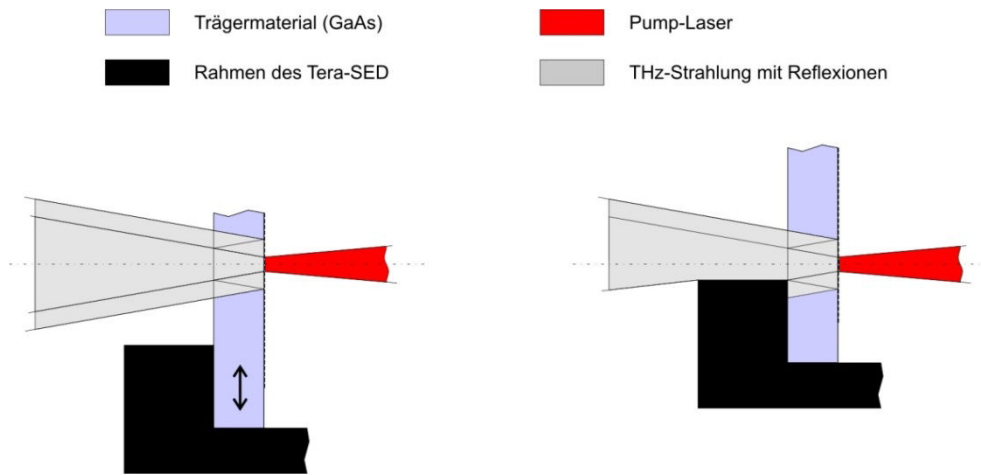


Abbildung 32: Eine Verschiebung des Tera-SED-Emitters im Strahlengang des Pump-Lasers bewirkt eine Verringerung des durch das Trägermaterial bedingten THz-Strahlreflexes.

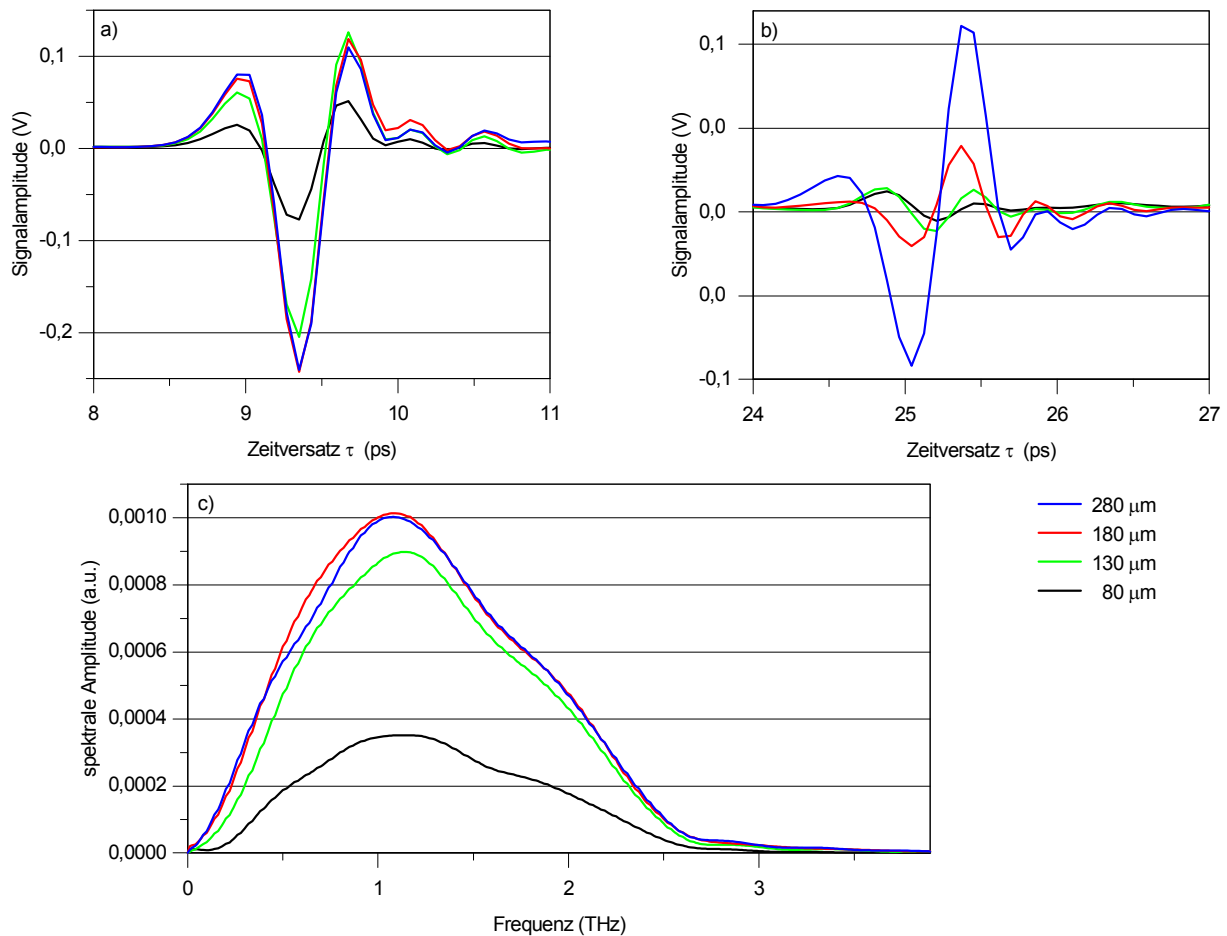


Abbildung 33: THz-Pulseigenschaften durch Erzeugung im Randbereich des Tera-SED Emitters. Angaben in μm beziehen sich auf den Abstand des Erzeugungsortes von dem Punkt, bei dem die THz-Strahlung vollständig geblockt wird. Bei größeren Abständen treten keine systematischen Änderungen auf.

a) Hauptpuls; b) Reflex bedingt durch Oberflächen des Trägersubstrats; c) Spektrum des Hauptpulses

Bei einer bestimmten Entfernung des Entstehungsortes der THz-Pulse vom Rand ist der Reflex im THz-Strahl deutlich geringer als bei Entstehung weiter in der Mitte der aktiven Fläche. Abbildung 32 und 33 verdeutlichen diesen Sachverhalt. Die Erklärung für dieses Verhalten ist, dass der THz-Puls, der an den beiden Flächen des Trägermaterials reflektiert wird und so den zeitlich verzögerten Reflex bildet, bauartbedingt räumlich teilweise geblockt wird (Abbildung 32 rechts).

Die Auswirkungen auf den Pulsverlauf und auf das Spektrum des Hauptpulses sind in Abbildung 33 gezeigt. Weitergehende Untersuchungen zu diesem Thema wurden bisher nicht durchgeführt.

3.4 Detektor-Aufbau

3.4.1 Quantitative Auswirkung der THz-Feldstärke auf die Abtast-Pulsintensität

Die Auswirkung der elektrischen Feldstärke der THz-Pulse auf die Intensität der Abtast-Pulse kann quantitativ angegeben werden. Dazu wird nach Gleichung 9 die zusätzliche Phasendifferenz zwischen den beiden Komponenten der Abtast-Pulse berechnet, welche durch den elektro-optischen Effekt entsteht. Mit $n_0 = 2,853$ [30, p. 756] und $r_{41} = 3,9 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ [19, p. 251] für die Abtast-Strahlung in ZnTe sowie der Maximalamplitude des THz-Feldes $E_{THz} = +20 \text{ V/cm}$ nimmt die zusätzliche Phasendifferenz den Betrag $\Gamma = 7 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ an.

Diese induzierte Differenz bewirkt eine Veränderung der elektrischen Feldkomponente der ursprünglich zirkular polarisierten Abtast-Pulse entlang der Geraden $x' = z'$ bzw. senkrecht dazu um einen Faktor $F_{eo} = 1 \pm 2,5 \cdot 10^{-4}$ (s. auch Kapitel 1.2.2.3)¹¹.

Mit dem Zusammenhang zwischen der Intensität $I_{abtast} = c\epsilon_0 E_{abtast}^2 / 2$ [20, p. 89] und der elektrischen Feldstärke E_{abtast} der Abtast-Pulse und mit der elektro-optisch modulierten Feldstärke $E_{abtast, eo} = E_{abtast} \cdot F_{eo}$ wird die Intensität des modulierten Abtast-Pulses entlang der Durchlass-Achse dann $I_{abtast, eo} = I_{abtast} \cdot F_{eo}^2$. Die Intensität der Abtast-Strahlung am Photodetektor erhöht sich demnach bei maximaler THz-Amplitude um 0,05%.

3.4.2 Beschränkung des analysierbaren Frequenzbereichs

Aus der Grenzfrequenz des Photodetektors $f_L = 25 \text{ kHz}$ folgt, dass der Aufbau im unteren Frequenzbereich unempfindlich ist. Mit Gleichung 19 ergibt sich eine untere analysierbare Grenze. Mit $\nu_{\min} = 2,5 \text{ GHz}$ liegt der Wert allerdings im Bereich der Frequenzauflösung und kann daher vernachlässigt werden.

¹¹ Der Wert für F_{eo} wurde durch Auftragen von E_z über E_x gemäß Gleichung 8 für die Fälle $\Gamma = 0$ und $\Gamma = 7 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ ermittelt.

Analog zur Untergrenze kann aus der Bandbreite des Photodetektors eine obere Grenze des analysierbaren Frequenzbereichs berechnet werden, die mit 12,5 THz weit über der systembedingten Obergrenze von 6,25 THz gemäß Gleichung 18 liegt.

3.5 Signal-Eigenschaften

3.5.1 Dynamikbereich und Signal-Rausch-Verhältnis

Die Untersuchung dieser beiden Eigenschaften ist differenziert durchzuführen. Dabei muss zwischen dem Signal einerseits und dem System zur Erfassung des Signals andererseits unterschieden werden. Darüber hinaus ist bei der Definition von Signal und System die Anwendung zu berücksichtigen, für welche das beschriebene ASOPS-System vorgesehen ist. Daher wird in 3.5.1.1 zunächst das THz-Signal im Zeitbereich ohne konkrete Anwendung betrachtet, während anschließend in 3.5.1.2 das Absorptionssignal von Probengasen als Signal für die THz-Spektroskopie definiert wird.

3.5.1.1 THz-Signal - Zeitbereich

Ein einzelnes Signal entsteht in mehreren Stufen: $N_{max}+1$ THz-Pulse werden von N_{max} Abtastpulsen im elektro-optischen Kristall optisch abgetastet und vom Detektor in ein kontinuierliches elektrisches Signal, den THz-Pulszug, gewandelt. Es lässt sich durch einen Scheitelwert \hat{u}_{THz} und durch einen Rauschpegel u_{Rausch} beschreiben, welcher hier näherungsweise durch die Standard-Abweichung des Signals unmittelbar vor dem Hauptpuls (Abbildung 34) ausgedrückt werden kann.

Mit $SNR = 20 \lg(\hat{u}_{THz} / u_{Rausch})$ dB kann das Signal-Rauschverhältnis (SNR) des THz-Pulszuges ermittelt werden. Der Dynamikbereich dieses Einzelsignals wird durch das Rauschen des Detektors begrenzt.

Das System besteht in diesem Fall aus der Datenerfassungshardware und dem Algorithmus zur Mittelwertbildung aus mehreren Einzelsignalen. Der Dynamikbereich des Systems wird nach oben durch den verfügbaren Messbereich und nach unten durch das Quantisierungsrauschen der Datenerfassungshardware und durch die Anzahl der Mittelungen vorgegeben.

Das Gesamtsignal wird im System durch die Abtastung und Mittelung der Einzelsignale gebildet, wobei das Signalrauschen stark redu-

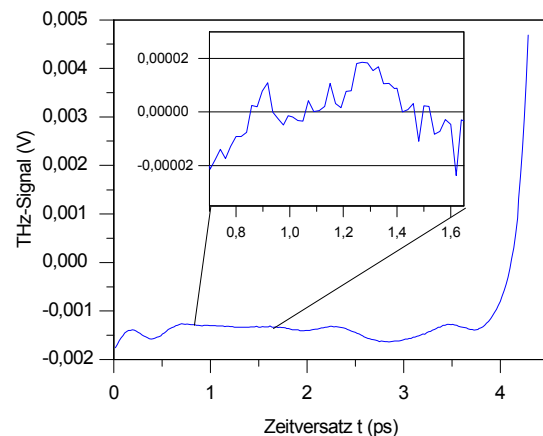


Abbildung 34: Signal und Rauschen, $\Delta f = 2,4$ kHz, 2^{24} Mittelungen

Das große Bild stellt den Bereich unmittelbar vor dem THz-Puls dar. Der Scheitelwert des Pulses ist -944 mV (nicht abgebildet). Der Ausschnitt zeigt das Rauschen, nach Subtraktion eines linearen Gleichanteils.

ziert und das SNR verbessert wird. Der Dynamikbereich des Gesamtsignals verbessert sich entsprechend.

Der Dynamikbereich der Octopus CompuScope 8329 Erfassungskarte ist mit 72 dB angegeben. Der Messbereich kann von ± 100 mV bis ± 5 V gewählt werden. Durch die Mittelung von 2^{24} Einzelsignalen wurde ein SNR des Gesamtsignals von 99,7 dB im Messbereich ± 1 V erreicht. Die Repetitionsratendifferenz wurde hier sehr niedrig auf $\Delta f = 2,4$ kHz gesetzt, um durch eine bessere Zeitaufösung auch Abtastwerte der Maximalamplitude des relativ schmalen Hauptpulses zu erfassen. Die Datenerfassungszeit für solch ein gutes Gesamtsignal liegt je nach Signallänge im Bereich von zwei bis drei Stunden. Für schnellere Datenaufnahmezeiten mit ca. 3 bis 7 Minuten¹² und 2^{20} Mittelungen bei $\Delta f = 10$ kHz kann ein SNR von ca. 87 dB erreicht werden.

Der Rauschpegel ist maßgeblich von der Leistung des Abtast-Lasers [83], der Bandbreite des Photodetektors und der Datenerfassungshardware abhängig. Am gezeigten Beispiel ist außerdem veranschaulicht, wie durch die Mittelung von sehr vielen Pulsformen ein exzellentes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden kann.

3.5.1.2 Absorptionssignal - Frequenzbereich

Im zweiten, anwendungsbezogenen Fall wird das Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Gases als Signal definiert. Das System besteht dann aus dem gesamten beschriebenen THz-Spektrometer. Dazu gehören auch die THz-Pulse, welche das Gas anregen, das optische Abtasten durch die Abtast-Pulse, der Detektor, die Datenerfassungshardware und die Mittelwertbildung. Ebenso sind dem System die Referenzmessung, die Transmissionsmessung mit Gas in der Zelle und der Algorithmus zur Berechnung des Absorptionssignals gemäß Gleichung 67 zuzuordnen.

Dieses erweiterte System hat einen deutlich geringeren Dynamikbereich als das reine THz-Signal aus 3.5.1.1: Im Zeitbereich ist beim transmittierten Puls, der die Absorptionsinformation beinhaltet, ein scheinbar großer Dynamikbereich gegeben, denn die Maximalamplitude ist im Vergleich zu den Pulsdetails noch immer sehr groß. Einige Frequenzanteile sind im Transmissionspuls jedoch stark gedämpft enthalten, was erst bei Transformation in den Frequenzbereich deutlich wird.

Die Bezugsgröße ist hier also nicht eine einzige Maximalamplitude im Zeitbereich, sondern die spektrale Verteilung im Frequenzbereich. Die Pulsenergie verteilt sich auf das gesamte Spektrum. Der Dynamikbereich muss daher für jede Frequenzkomponente getrennt betrachtet werden. Dabei gibt das Spektrum des Referenzpulses die Grenze vor.

Wenn das Absorptions-Signal in einigen Bereichen, z. B. auf einer Absorptionslinie, zu groß ist, dann wird die THz-Energie dieser Frequenz fast vollständig absorbiert. Es entsteht eine sehr stark nichtlineare Antwort des Systems. Als Folge ist das gemessene Absorptionssignal in solchen Bereichen abgeschnitten. Beispiele für eine solche Sättigung des Systems und die Begrenzung des Dynamikbereichs sind in Abbildung 44 b und 45 b zu sehen.

¹² siehe auch Kapitel 3.6

Da die Höhe des Absorptionsprofils von der Weglänge des THz-Strahles im Probegas (Absorptionslänge) abhängig ist, kann über die Länge der Messzelle der Dynamikbereich von System und Signal in Übereinstimmung gebracht werden. Für Versuche, bei denen das Absorptionsprofil vollständig gemessen werden soll, ist demnach eine kurze Messzelle zu wählen. Bei Messungen an den stark druckverbreiterten Flanken von Absorptionslinien kann eine längere Messzelle zum Einsatz kommen.

3.5.2 Nutzbare Bandbreite

Die THz-Pulse selbst decken den Frequenzbereich bis ca. 6,5 THz ab. Das Spektrum des in 3.5.1.1 definierten THz-Signals ist allerdings ab 2,7 THz nicht mehr breitbandig nutzbar. Dies liegt zum einen an der deutlichen Absorption des Detektormaterials ZnTe auf Grund von Phononenresonanzen im Bereich von 3 bis 5 THz. Zum anderen wird die geringe Restenergie in diesem Frequenzbereich durch vergleichsweise starke Absorptionslinien von Wasser gedämpft.

Für den in Kapitel 4.2 beschriebenen Verwendungszweck dieser Arbeit ist ein Frequenzbereich bis 2,2 THz ausreichend, so dass durch die beschriebenen Effekte keine Einschränkung entsteht.

3.6 Dauer der Datenerfassung

Die Dauer der Datenerfassung t_{DAQ} ist von verschiedenen Parametern abhängig und kann je nach Konfiguration einen beachtenswerten Faktor bei der Planung und Durchführung von Messserien annehmen. Neben einer guten Rechnerleistung und hoher PCI-Taktrate sind die wichtigsten Einflussgrößen

- die Größe des Messzeitfenster τ_{mess} , welche mit der Anzahl k der elektrischen Abtastungen im Datenvektor $(\bar{s}_i) = (\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_k)$ bzw. mit der zu übertragenden Datenmenge korreliert,
- die Anzahl p der gemittelten THz-Scans,
- die Repetitionsratendifferenz Δf – sie ist umgekehrt proportional zur Scan-Periode t_{max} , also zu der Zeit, die immer verstreicht, bis der THz-Pulszyklus von neuem beginnt und abgetastet werden kann.

Die Datenerfassungszeit kann mit einer empirischen Formel näherungsweise berechnet werden:

$$t_{DAQ} = \frac{P}{\Delta f} + p(F_1 + kF_2) + kp^2F_3 + F_4, \quad (Gl. 82)$$

bzw. mit Gleichungen 21 und 16 in Abhängigkeit von τ_{mess} :

$$t_{DAQ} = pF_1 + \frac{P}{\Delta f} [1 + f_2 f_s \tau_{mess} (F_2 + pF_3)] + F_4 \quad (Gl. 83)$$

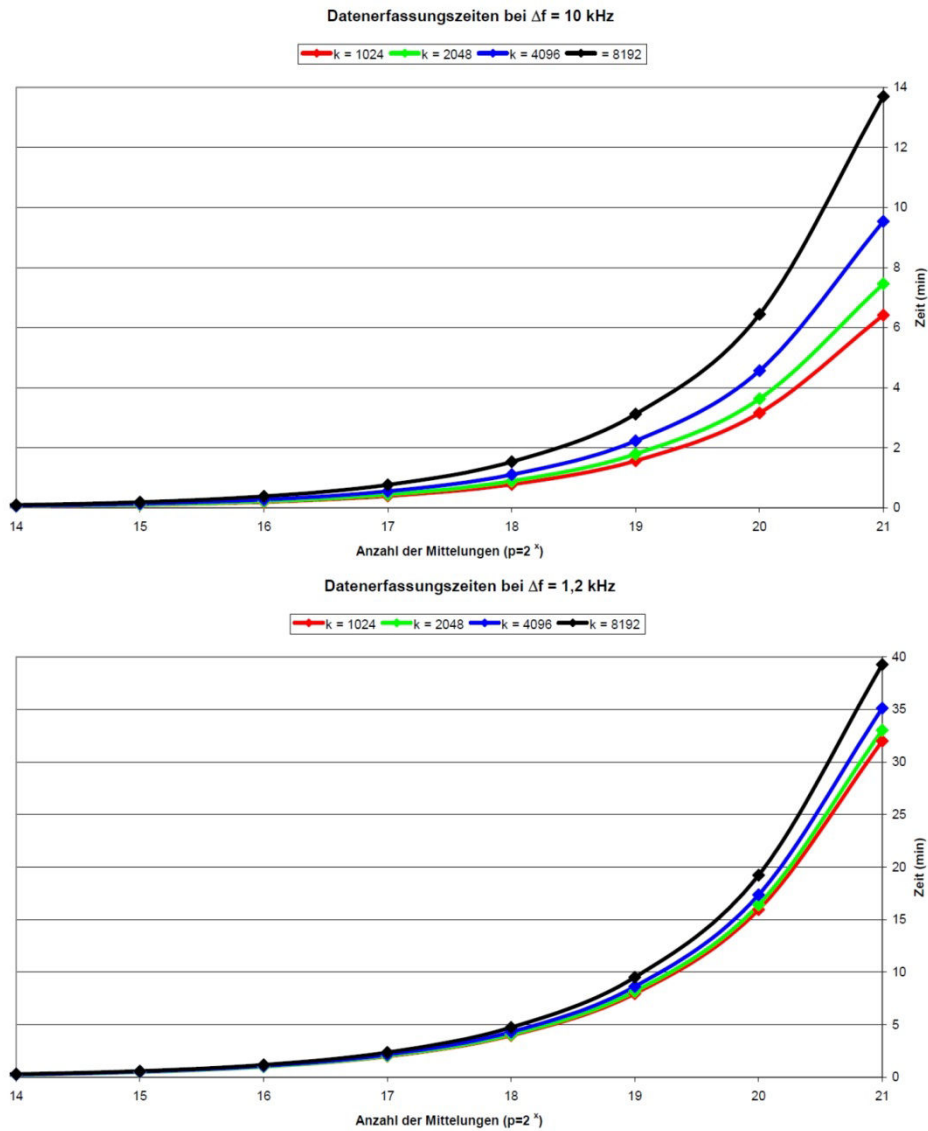


Abbildung 35: Die Datenerfassungszeiten t_{DAQ} beim verwendeten Aufbau. Die Zeit ist unter anderem abhängig von Δf , der Datenmenge k und der Anzahl der Mittelungen p .

Die Konstanten F_1 bis F_4 wurden durch Anfitzen von Gleichung 82 an gemessene Datenerfassungszeiten ermittelt und sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Konstanten zur Berechnung der Datenerfassungsdauer

Konstante	F1	F2	F3	F4
Wert	$5,4 \cdot 10^{-5}$ s	$2,34 \cdot 10^{-8}$ s	$2,7 \cdot 10^{-15}$ s	0,065 s

Gleichung 82 spiegelt den internen Ablauf einer vollständigen Datenerfassung mit p Scans wider. So zeigt der erste Summand eine Komponente, die sich direkt aus dem Produkt der THz-Periode $t_{\max} = 1/\Delta f$ und der Anzahl p der zu mittelnden Scans ergibt. Dieser Term ist unabhängig von der konkreten Datenerfassungshard- und -software. Hinzu kommt mit dem zweiten Term ein Anteil, der die Datenübertragung zwischen der Erfassungskarte und dem Rechner berücksichtigt. Der dritte Term ergibt sich aus der konkreten Implementierung des Messprogramms und fällt erst ab großen Mittelungszahlen ($p > 2^{22}$) ins Gewicht. F_4 ist die Zeit zum Starten und Beenden der Messung, diese ist vernachlässigbar klein und hier nur der Vollständigkeit halber angegeben.

Die beschriebenen Abhängigkeiten der Datenerfassungszeit und die Zeitkonstanten gelten in dieser Form nur für die konkret vorliegende Konfiguration des Aufbaus. Grundsätzlich wird jedoch jede andere ASOPS-Anordnung mit beliebiger Messeinrichtung qualitativ ähnliche Abhängigkeiten aufweisen. Eine graphische Darstellung der Gleichungen 82 und 83 sind in Abbildung 35 zu sehen.

4 MESSUNG AN GASEN

Nach der Molecular Response Theory (MRT) benötigen polare Moleküle eine endliche Zeit, um sich während intermolekularer Stöße am vorherrschenden elektrischen Feld zu orientieren. Dabei ist nicht das einzelne Molekül von Interesse, sondern die Gesamtheit aller durch die THz-Strahlung zur Rotation angeregten Moleküle. Die mittlere molekulare Orientierungszeit τ_c kann, wie in Kapitel 1.4 beschrieben, durch Anfitzen des theoretischen Absorptions- und Dispersions-Spektrums an die Messungen bestimmt werden.

Die Auswahl der bei der vorliegenden Arbeit untersuchten Gase folgte der bisher unbestätigten Annahme, dass die molekulare Reaktions- bzw. Orientierungszeit τ_c vom Trägheitsmoment der Moleküle I_B sowie von deren Dipolmoment abhängt. Dazu war es erstrebenswert, mehrere Gase zu untersuchen, deren Moleküle einen identischen strukturellen Aufbau besitzen und die zugleich ein hohes Dipolmoment aufweisen. Dazu bieten sich die Gase aus der Gruppe der Halogenalkane an (s. Tabelle 7). Hier bilden jeweils drei Wasserstoffatome und ein Kohlenstoffatom die Methylgruppe, an der bei jedem Gas ein anderes Halogen mit unterschiedlicher Masse und Bindungslänge sitzt (s. auch Abbildung 11). Damit stehen vier Moleküle zur Verfügung, deren Trägheitsmoment I_B bezüglich der Rotation orthogonal zur Figurenachse mit zunehmender Masse des Halogens größer wird.

Die verwendeten Parameter des ASOPS-Systems sind in Kapitel 4.1 aufgeführt. In diesem Abschnitt werden zudem einige Besonderheiten in den Messergebnissen erklärt, die keine Ursache in den Probengasen selbst haben, sondern in der Verwendung des oben beschriebenen Systems begründet sind.

Harde, Cheville und Grischkowski haben bereits den Parameter τ_c für Methylfluorid und Methylchlorid veröffentlicht [5]. Da Methylfluorid auf Grund der zur Zeit geltenden Umweltschutzvorschriften im Fachhandel nicht erhältlich ist, werden zur Auswertung die Daten von Harde et al. für dieses Gas zur Auswertung mit herangezogen. Darüber hinaus wurde für diese Arbeit das flache symmetric-top Molekül Trifluormethan untersucht. Zusätzlich werden die Daten für Ammoniak zur Auswertung der molekularen Reaktionszeit mit herangezogen, welche von Harde, Zhao, Wolff, Cheville und Grischkowsky veröffentlicht [84] wurden.

Tabelle 7: Die zur Auswertung verwendeten Gase variieren im Trägheits- und Dipolmoment. Dabei weisen die Halogenalkane und Trifluormethan grundsätzlich einen identischen strukturellen Aufbau auf. Die Angaben zum Trägheitsmoment sind nach einer Formel und aus geometrischen Angaben aus [54] berechnet.

Name	Summenformel	Trägheitsmoment I_B (in 10^{-46} kgm ²)	Dipolmoment (in Debye)	Molekülstruktur
Methylfluorid	CH ₃ F	3,3	1,79 [54]	symmetric-top (lang)
Methylchlorid	CH ₃ Cl	6,3	1,869 [54]	symmetric-top (lang)
Methylbromid	CH ₃ Br	8,8	1,822 [54]	symmetric-top (lang)
Methyliodid	CH ₃ I	11,2	1,643 [85]	symmetric-top (lang)
Trifluormethan	CHF ₃	8,0	1,640 [54]	symmetric-top (flach)
Ammoniak	NH ₃	0,282	1,468 [54]	pyramidal

In dieser Arbeit werden zum ersten Mal die komplexe elektrische Suszeptibilität bzw. das Absorptions- und Dispersionsspektrum im THz-Bereich für gasförmiges Methyljodid und Trifluormethan im vibronischen Grundzustand veröffentlicht. Zwar zeigten Vij et al. seit 1988 THz-Absorptions- und Dispersionsspektren von flüssigem und von in Cyclohexan gelöstem Methyljodid, jedoch nicht von gasförmigem [86] [87] [88]. Seit den 1970er Jahren werden für Methyljodid und seine Isotopologe in der Gasphase Laser-aktive Übergänge im THz-Frequenzbereich beobachtet [89] [90]. Diese werden in der Regel durch optisches Pumpen mittels CO₂-Laser angeregt. Für das flache symmetric-top Molekül Trifluormethan wurden 2001 bis 2004 nur Absorptions-Spektren im überkritischen Zustand von Saitow et al. veröffentlicht [91] [92].

Eine vollständige Angabe des komplexen THz-Spektrums beider Gase fehlt bisher. Aus diesem Grund werden in Kapitel 4.2 die Spektren von Methyljodid und Trifluormethan ausführlicher behandelt als die Spektren der übrigen vermessenen Gase, für die es schon mehrere relevante Veröffentlichungen gibt.

Der durch die Molecular Response Theory beschriebene Effekt ist nur auf Grund von und während intermolekularer Stöße beobachtbar. Deshalb wurden die Gase bei hohen Drücken bis zu 4 Bar vermessen; durch den hohen Druck stehen viele Moleküle als Stoßpartner zur Verfügung und es besteht eine hohe Stoßwahrscheinlichkeit. Bei Raumtemperatur liegt der Sättigungsdampfdruck von Methylbromid und Methyljodid jedoch deutlich unter 4 bar. Um bei hohen Drücken den Wechsel in die flüssige Phase zu verhindern und so Messungen an den Gasen mit hohen Stoßwahrscheinlichkeiten durchführen zu können, wurde der Gesamtdruck durch Stickstoff (N₂) als inertes Puffergas erhöht. Dadurch wird ein hoher Gesamtdruck bei gleichzeitig niedrigem Partialdruck des Probengases erzielt. Das Programm Prop6 berücksichtigt bei der Simulation dementsprechend, dass das Puffergas zusätzlich zur Eigendruckverbreiterung einen weiteren Anteil zur Druckverbreiterung beiträgt. Die Ergebnisse in Bezug auf die Molecular Response Theory werden in Kapitel 4.3 vorgestellt.

4.1 Messdatenanalyse

Zur Erzeugung und Erfassung der THz-Pulse wurde das in Kapitel 2 beschriebene und gemäß Kapitel 3 erweiterte ASOPS-System genutzt. Die verwendeten Parameter-Einstellungen des Systems sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

In den THz-Strahlengang wurde eine röhrenförmige Messzelle aus Edelstahl eingefügt, welche beiderseits durch hochreine Siliziumfenster begrenzt ist. Diese Fenster sind mit einer Dicke von 10 mm stabil genug, um höheren Drücken ohne Verformung oder Bruch standzuhalten, dennoch sind sie für THz-Strahlung nahezu transparent. Die Absorptionslänge L in der Messzelle beträgt 209 mm, alle Messungen sind für Raumtemperatur gültig.

Charakteristische Besonderheiten der Messdaten werden nachfolgend im Zeit- und Frequenzbereich angesprochen und in Bezug auf ihr Störpotenzial für die Messdatenauswertung untersucht. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden sie dann im Allgemeinen nicht mehr besonders erwähnt.

Tabelle 8: Konfiguration des für die Messungen verwendeten ASOPS-Systems

Parameter	Symbol	Wert
Repetitionsrate Pump-Laser	f_2	0,984 GHz
Repetitionsratendifferenz	Δf	10 kHz
Abtastfrequenz der Datenerfassungskarte	f_s	125 MHz
Bandbreite des Photodetektors	B_{PD}	125 MHz
Nominale Zeitauflösung	τ_{nom}	81,3 fs
Reale Obergrenze des analysierbaren THz-Bereiches	ν_{max}	6,15 THz
Untere Grenzfrequenz (3 dB) des Photodetektors	f_L	25 kHz
Untergrenze des analysierbaren THz-Bereiches	ν_{min}	2,46 GHz
Zahl der elektrischen Abtastungen eines Messzeitfensters	k	2048
Messzeitfenster	τ_{mess}	166,5 ps
Frequenzauflösung	$\delta\nu$	6,01 GHz

4.1.1 Besonderheiten im Zeitbereich

Im Verlauf dieser Arbeit wurde das Mess-System kontinuierlich verbessert. Auch wenn die Qualität der THz-Pulse zeitweise noch nicht optimal war, wurden bereits Messungen an verschiedenen Gasen durchgeführt, welche hier mit ausgewertet werden. Daher sind einige Pulszüge und deren Spektren beispielsweise noch durch starke Reflexionen der Pulse an der Emitter-Oberfläche gekennzeichnet, wie in Abbildung 36 deutlich wird.

Die in der Bildbeschreibung erwähnten Begriffe ‚Reflexion im Emitter‘ bzw. ‚Reflexion im elektro-optischen Kristall‘ sind formal nicht korrekt. Genau genommen handelt es sich hier um eine Doppelreflexion des jeweiligen Strahles auf Grund von Brechungsindexsprüngen an zwei Grenzflächen. An der Strahlaustrittsfläche wird ein Teil der Strahlung reflektiert. Von diesem Anteil wird wiederum ein Teil an der ursprünglichen Strahleintrittsfläche zurückreflektiert, so dass ein kleiner Bruchteil der Strahlungsleistung den Emitter bzw. den EO-Kristall nicht nur einmal, sondern dreimal passiert.

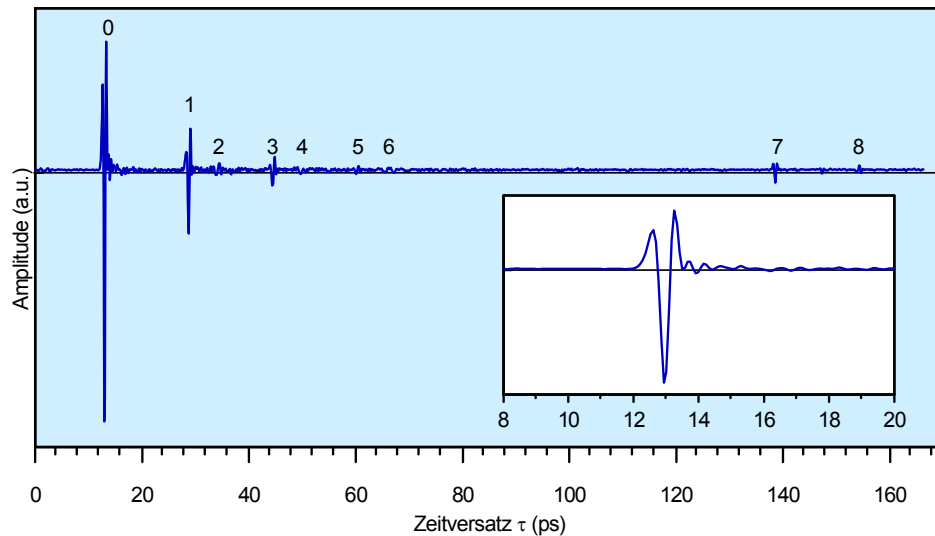


Abbildung 36: Ein aufgenommenener THz-Puls mit verschiedenen Merkmalen:

0) THz-Hauptpuls; 1) Reflexion des THz-Hauptpulses im GaAs des THz-Emitters; 2) eine Reflexion des Abtast-Strahles im elektro-optischen Kristall tastet nachfolgende THz-Pulse ab; 3) Weitere Reflexion von Merkmal 1 im GaAs des THz-Emitters; 4) die gleiche Reflexion des Abtast-Strahles wie bei Merkmal 2 im elektro-optischen Kristall tastet nachfolgende THz-Reflexion von Merkmal 1 ab; 5) Weitere Reflexion von Merkmal 3 im GaAs des THz-Emitters; 6) die gleiche Reflexion des Abtast-Strahles wie bei Merkmal 2 und 4 im elektro-optischen Kristall tastet nachfolgende THz-Reflexion von Merkmal 3 ab; 7) eine Reflexion des Abtast-Strahles in der Fokussierlinse tastet nachfolgende THz-Pulse ab; 8) die bei Merkmal 7 beschriebene Reflexion des Abtast-Strahles tastet eine Reflexion von THz-Pulsen am GaAs des THz-Emitters ab, analog zu Merkmal 1.

Zu unterscheiden sind Grenzflächen-Reflexionen der THz-Pulse von denen der optischen Pump-Pulse. Doppelreflexionen der THz-Pulse führen dazu, dass ein real vorhandenes THz-Signal abgetastet wird, welches nach der Zeit t_{refl} nach dem Hauptpuls zusätzlich am elektro-optischen Detektor anliegt. Doppelreflexionen des Abtast-Strahles bewirken hingegen ein zusätzliches Abtasten von THz-Pulsen zu einer späteren Zeit t_{refl} , die dann als Überlagerung von Pseudo-Pulsen im THz-Signal auftreten.

Die Zeit t_{refl} zwischen Hauptpuls und Reflexionspuls im THz-Signal berechnet sich aus

$$t_{refl} = \frac{n2d}{c_0}, \quad (Gl. 84)$$

mit n als wellenlängenabhängigen Brechungsindex und d der Dicke des Materials zwischen den beiden Grenzflächen. c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Reflexionen der THz-Pulse an den Grenzflächen der $d = 10$ mm dicken Messzellenfenster liegen auf dem Zeitstrahl außerhalb des Messzeitfensters, so dass sie hier nicht zu berücksichtigen sind.

Ein weiteres Merkmal der aufgenommenen Pulszüge ist die deutlich erkennbare Modulation des Signals, welche unmittelbar nach dem Hauptpuls noch relativ stark ist und bald darauf abklingt. Im vergrößerten Ausschnitt des Hauptpulses in Abbildung 36 ist diese Modulation gut erkennbar. Es handelt sich hier um ein Charakteristikum für die elektro-optische Detektion und rührt

von der Ausbreitung von Phonon-Polaritonen im ZnTe-Kristall her [34]. Weitere Modulation kommt von der Absorption durch restliche Luftfeuchtigkeit im THz-Strahlengang.

Bezeichnend für ein ASOPS-Mess-System ist die periodische Wiederholung aller zeitlichen Vorgänge. Dies zeigt sich besonders darin, dass angeregte Zustände, welche nach der THz-Zyklusdauer $\tau_{\max} = 1/f_2$ noch nicht abgeklungen sind, zu Beginn des darauf folgenden Zyklus im aufgenommenen Signal wiederzufinden sind und sich dem eigentlichen Signal überlagern. So ist z. B. in Abbildung 36 vor dem THz-Hauptpuls eine leichte Modulation erkennbar, die durch Reflexionen höherer Ordnung und in daraus resultierender Absorption durch Wasser begründet ist. In Abbildung 37 ist die Fourier-Transformation der ersten 12 ps vor dem THz-Hauptpuls aus Abbildung 36 dargestellt. Hier ist der THz-Spektralanteil mit Absorptionseinschnitten durch Wasser sehr gut zu sehen.

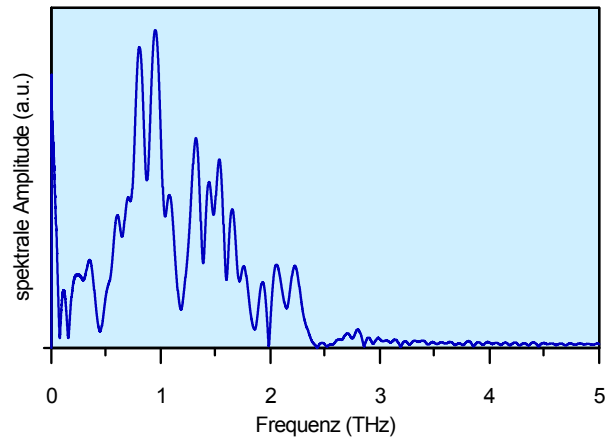


Abbildung 37: Fourier-Transformation des Signalverlaufes vor dem THz-Hauptpuls aus Abb. 36

Im verwendeten Aufbau tritt ein weiterer systematischer Fehler auf: In Abbildung 36 kann man einen Offset der Puls-Amplitude beobachten. Diese Abweichung vom Null-Niveau ist genau genommen keine Konstante, sondern ein in Δf periodisches Untergrund-Signal, welches auf ein Übersprechen des Triggersignals auf den Datenkanal innerhalb der Datenerfassungskarte hindeutet. Da das Messzeitfenster im Vergleich zur Scan-Periodendauer klein ist, kann das Untergrundsignal als lineare Steigung angesehen werden.

Für die Simulation und deren Fitting an die Messungen sind die zusätzlichen Pulse durch Doppelreflexionen des THz- oder Abtast-Strahles theoretisch unschädlich. Das trifft auch auf die ASOPS-bedingten Relikte aus vorherigen Pulszügen zu. Es handelt sich hier nämlich um ein zusammengesetztes Signal, welches auf der Abtastung tatsächlich vorhandener THz-Pulse basiert und das mit der zu untersuchenden Materialprobe wechselwirkt. Durch restliche Wassermoleküle bedingte Modulationen sind im Referenz- und im Mess-Pulszug vorhanden und verursachen daher keinen nennenswerten Fehler. Ebenso ohne Relevanz für das Fitting ist der Offset, da er näherungsweise einem Gleichanteil entspricht und dies bei der Wechselwirkung keine Auswirkung hat. Weil diese Merkmale im Referenz-Pulszug enthalten sind, kann die Simulationssoftware die Reaktion des Materials entsprechend berechnen. Für die Auswertung der Messungen in Bezug auf die molekulare Reaktionszeit τ_c sind die Relikte im höheren Frequenzbereich jedoch störend.

Bei der Ausbreitung eines THz-Pulses im Gas erfährt dieser wegen Absorption und Dispersion eine Umformung seines Amplituden- und Phasenspektrums. Damit einhergehend verändert sich seine zeitliche Struktur mit jedem Wegelement, das er durch das Gas fortschreitet. Zusätzlich zum transmittierten Hauptpuls treten im weiteren zeitlichen Verlauf Strukturen auf, die „kommensurable Echos“ [93] genannt werden.

Diese Echos bestehen aus äquidistanten THz-Pulsen, die mit zunehmendem Abstand zum Hauptpuls schwächer werden und sich verformen. Sie haben ihre physikalische Ursache darin, dass durch den breitbandigen THz-Puls sehr viele Rotationsniveaus gleichzeitig angeregt werden und somit die Moleküle als rotierende Dipole ihrerseits elektromagnetische Wellen ausstrahlen, die sich gegenseitig überlagern. Weil die Rotationsfrequenzen der Moleküle näherungsweise ganzzahlige Vielfache des Rotationslinienabstandes $2B$ sind, mit B als Rotationskonstante, kommen die Moleküle in ihrer Bewegung regelmäßig nach der Zeit $t = 1/2B$ in Phase, was durch Interferenz der ausgestrahlten Felder zu einem registrierbaren THz-Puls führt. Die Abschwächung späterer Echos ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Zeit nicht mehr so viele rotierende Moleküle zur Überlagerung zur Verfügung stehen, da durch Molekülstöße immer mehr angeregte Zustände beendet wurden. Je höher der Druck im Gas, also je mehr Stoßpartner zur Verfügung stehen, desto stärker ist die Dämpfung der kommensurablen Echo-Folge, was mathematisch nach Fourier-Transformation mit breiteren Linienprofilen korrespondiert (s. Abschnitt 1.4.3 → Druckverbreiterung). Da die molekularen Rotationsfrequenzen tatsächlich nicht exakt ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz sind, z. B. wegen der Isotopenmischung des Gases oder auf Grund von zentrifugaler Verzerrung, verschmieren die von den Molekülen ausgestrahlten Pulse auf der Zeitskala zusätzlich zur Dämpfung. [67] [93]

Ein Beispiel für die kommensurablen Echos ist in Abbildung 38 zu sehen; als Probegas dient hier Methyljodid. Zur besseren Veranschaulichung wurde das Signal zwischen Haupt-Puls und Echos gleich Null gesetzt, so dass die weiter oben erwähnten Reflexionen etc. hier nicht zu sehen sind.

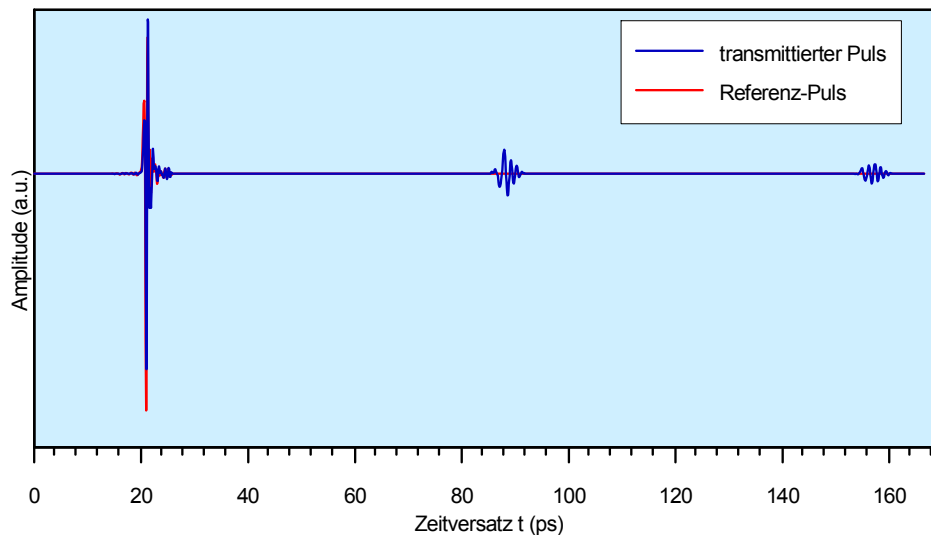


Abbildung 38: Referenz-Puls (rot) und transmittierter Puls nach 20,9 cm Methyljodid bei 100 hPa (blau). Die Echos im zeitlichen Abstand von $1/(2B)$ sind gut zu erkennen.

4.1.2 Besonderheiten im Frequenzbereich

Durch den Offset im Signal entsteht im Spektrum ein sehr dominanter quasi-Gleichanteil. In Abbildung 39 ist die Transformation des Signals aus Abbildung 36 gezeigt, nachdem der Offset zuvor vom Signal subtrahiert wurde.

Die Reflexionen und Modulationen im aufgenommenen THz-Signal machen sich auch im Frequenzbereich bemerkbar. Da bei der Fourier-Transformation ein periodisches Signal vorausgesetzt bzw. angenommen wird, findet sich jede zeitliche Lagebeziehung, z.B. zwischen einem beliebigen Reflexionssignal und dem Hauptpuls, als eine Ondulation im Transmissionspektrum wieder. Schon die zeitliche Begrenztheit des Signals selbst – das gewählte Messzeitfenster beträgt hier 166,5 ps – sorgt in Verbindung mit dem Signalabbruch für eine Ondulation mit der Periode 6 GHz.

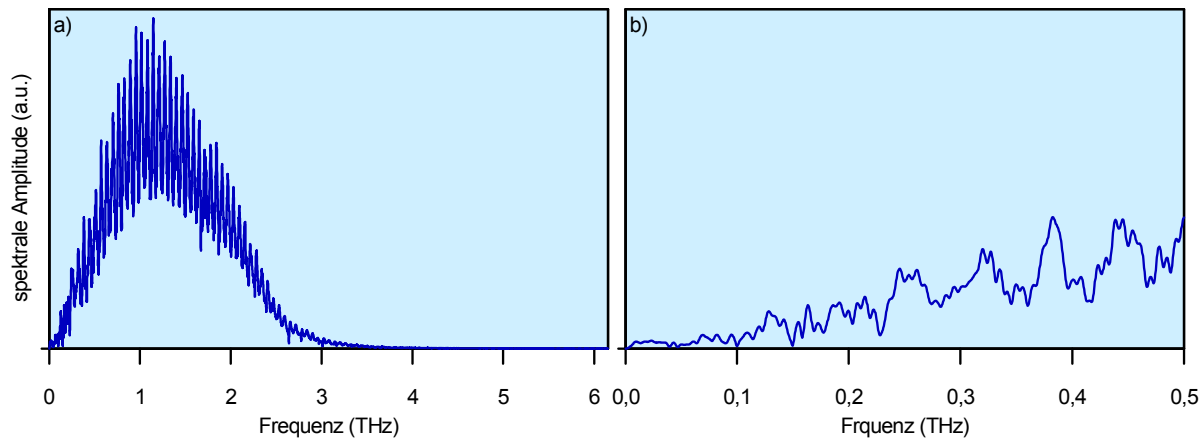


Abbildung 39: Ondulationen im Spektrum eines THz-Pulszuges. a) Die gut erkennbare Ondulation mit großer Periode korrespondiert mit dem geringen zeitlichen Abstand zwischen Hauptpuls und erster Reflexion. b) Ein Ausschnitt aus a) offenbart auch Ondulationen mit kleinen Perioden, die mit großen zeitlichen Abständen im Zeitsignal übereinstimmen.

Aus den vielfältigen zeitlichen Beziehungen der abgetasteten Pulse und Reflexionen folgt eine ebenso vielfache Überlagerung der einzelnen Ondulationen. Dabei gilt für die einzelnen Anteile, dass die Periode im Frequenzbild reziprok zu dem zugehörigen zeitlichen Abstand ist.

Eine Besonderheit bei der Darstellung von gemessenen Dispersionsspektren liegt in deren Berechnung aus Referenz- und Messpulsen. In Abbildung 40 b) sind im Spektrum scheinbar diskrete Bereiche zu erkennen. Es handelt sich hier um Sprünge in Höhe von $\pm \pi$, die auf Grund der Arkustangens-Bildung (s. Gleichung 66) vom Auswerteprogramm eingefügt werden, um die Stetigkeit des Dispersionsspektrums grundsätzlich auch über den Wertebereich der Arkustangensfunktion hinaus sicherzustellen. Das Programm unterscheidet dabei jedoch nicht zwischen Signal und Rauschen. So werden diese Sprünge unter Umständen auch eingefügt, wenn das Signal im Rauschen verschwindet. Dies führt dazu, dass in Bereichen mit schwachem Transmissionsignal viele $\pm \pi$ -Sprünge die in der Abbildung zu sehenden Päckchen bilden.

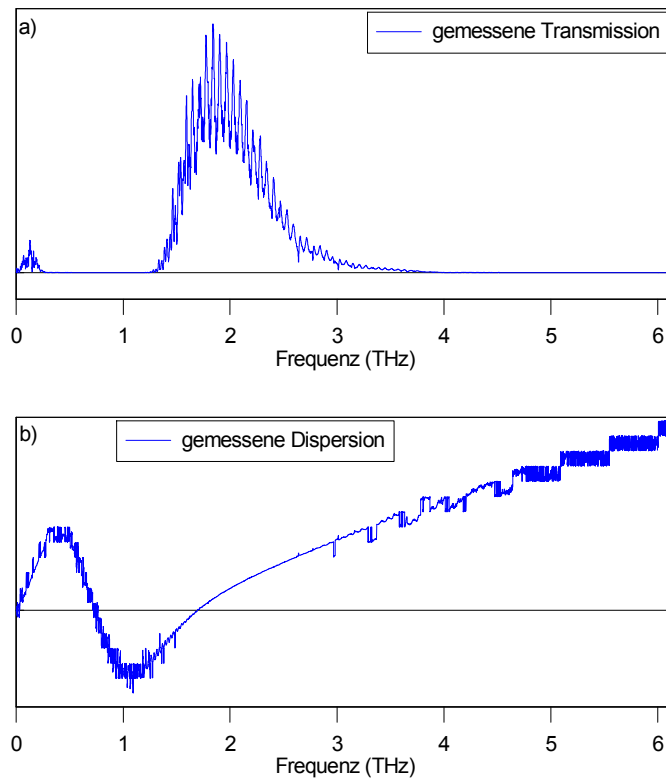


Abbildung 40: Transmissionsspektrum (a) und Dispersionspektrum (b) in CH_3Cl bei 2000 hPa. Bereiche mit schwacher Transmission weisen die Bildung von Päckchen aus vielen π -Sprüngen auf.

4.1.3 Aufbereitung der Messdaten

Eine vollständige Messung besteht bei der TTDS, wie in Kapitel 1.4.4 beschrieben, immer aus zwei aufzunehmenden THz-Pulsen. Der Referenzpuls wird mit evakuierter Messzelle im THz-Strahlengang aufgenommen, während beim Messpuls die Messzelle mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt ist. Die THz-Pulse werden mit dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Messprogramm THzcope aufgenommen. Das Datenformat ist grundsätzlich dazu geeignet, um direkt vom Simulationsprogramm Prop6 ausgewertet zu werden.

LTSPE ist ein Java-basiertes Programm, mit dem Messdaten visualisiert und manipuliert werden können und wurde an der Professur für Lasertechnik und Werkstoffkunde der HSU entwickelt. Für die bessere Verwertbarkeit der Messdaten wurden diese mit LTSPE eingelesen und der Offset subtrahiert.

Für eine gleichmäßigere und besser aufgelöste Darstellung des Frequenzbereiches in Prop6 wurden die Daten, die meist mit $k = 2048$ Abtastungen aufgenommen waren, per *zero-padding* bis zur Gesamtlänge von 32768 Abtastungen mit Nullen aufgefüllt. Prop6 simuliert für die Pulsausbreitung, ausgehend von den letzten Teilen des Referenzpulses, dann auch korrekterweise über die k Abtastungen hinaus noch abklingende Signalanteile. Die darin enthaltenen Spektralinformationen fehlen dann in der Frequenzdarstellung des nur k Daten enthaltenden Messpulses.

Um diese Differenz im Spektrum von simuliertem und gemessenem Pulszug zu beheben, wurden die über k hinausgehenden Pulsanteile des simulierten Pulszuges aus Prop6 exportiert und mit LTSPE dem gemessenen Pulszug ab der Stelle $k+1$ angehängt. Nach zwei bis drei Iterationen des beschriebenen Prozesses im Laufe des Fittings sind die zero-padding bedingten Fehler durch unterschiedliche Datenlängen vernachlässigbar.

4.2 Simulation und Fitting

Mit der Lorentz-Theorie, erweitert durch van Vleck und Weisskopf und ergänzt durch Harde, Cheville und Grischkowski wie in Kapitel 1.4.4 beschrieben, können die Rotationsspektren von Gasen im vibronischen Grundzustand treffend simuliert werden.

An Hand dieser Theorie werden im folgenden Abschnitt 4.2.1 die Absorptions- und Dispersionspektren sowie die Pulsausbreitung in den Halogenalkanen CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I zum Vergleich simuliert. Dabei wird gezeigt, dass die offensichtlichen Eigenschaften der Spektren maßgeblich vom Trägheitsmoment I_B der Moleküle abhängig sind. Die dabei vorliegenden tendenziellen Zusammenhänge sollten sich auch auf die molekulare Reaktionszeit als Funktion des Trägheitsmomentes übertragen lassen.

In 4.2.2 werden die Ergebnisse der Fittings für die vermessenen Gase vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Daten von CH_3I und CHF_3 , weil es hierzu bisher keine veröffentlichten Spektren im THz-Frequenzbereich gibt.

In Tabelle 9 sind die Parameter aufgeführt, die zur Simulation der Spektren und Pulse benutzt wurden, dabei sind Werte aus der Literatur in Klammern geschrieben; Sternchen (*) kennzeichnen nach Formeln berechnete Werte. Bei den übrigen Angaben handelt es sich um davon abweichende und durch Fitting gewonnene Werte und/oder um solche, zu denen es keine Fundstellen in der Literatur gibt. Simuliert wurden die Spektren bis $J = 99$, d. h. die ersten 100 Linien wurden bei der Berechnung berücksichtigt.

4.2.1 Die Serie der Halogenalkane

Die Halogenalkane besitzen die gleiche symmetric-top Struktur und unterscheiden sich lediglich in dem gebundenen Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Iod und daher auch in den Bindungslängen, Molekülmassen und elektrischen Dipolmomenten. Deswegen weisen diese Moleküle auch verschiedene Trägheitstensoren auf, von denen hier aus den bereits genannten Gründen nur das Trägheitsmoment I_B bezüglich einer Rotation senkrecht zur Figurenachse betrachtet wird. CH_3F hat hier das geringste Trägheitsmoment, CH_3I das höchste. In den folgenden Abbildungen wurde auf eine immer gleich bleibende Anordnung der Plots bezüglich der Größe des Trägheitsmomentes geachtet, um die Tendenzen der Spektren und Pulse deutlicher sichtbar zu machen. Bei diesen theoretischen Vergleichen wurden jeweils die Daten für alle vier Gase bei 200 hPa und bei 1000 hPa bei Raumtemperatur generiert. Formal ist dies für Methyljodid nicht korrekt, denn mit einem Sättigungsdampfdruck von 441 hPa bei Raumtemperatur [94] kann in der gasförmigen Phase kein Druck von 1000 hPa erreicht werden. Da es bei diesem Vergleich aber nur darum geht, den Seriencharakter der vier Gase aufzuzeigen, und da das Simulationstool den Phasen-

Tabelle 9: Molekülparameter zur Simulation des komplexen Spektrums und der Pulsausbreitung

	CH ₃ Cl (CAS-Nr.: 74-87-3)	CH ₃ Br (CAS-Nr.: 74-83-9)	CH ₃ I (CAS: (74-88-4)	CHF ₃ CAS: (75-46-7)
Isotop, stabil	C ¹² H ₃ Cl ³⁵ C ¹² H ₃ Cl ³⁷	C ¹² H ₃ Br ⁷⁹ C ¹² H ₃ Br ⁸¹	C ¹² H ₃ I	CHF ₃
Isotopenmischung ¹³	(0,7578) (0,2422) [95]	(0,5069) (0,4931) [95]	1,00 [95]	1,00 [95]
<i>A</i> (in GHz)	(156,050) (156,445) [5]	(150) (150) [54]	(150) [54]	6,6 (5,720)* [54]
<i>B</i> (in GHz)	(13,289) (13,083) [5]	(9,564) (9,528) [5]	7,503 (7,501) [96]	10,343 (10,349) [96]
<i>D_J</i> (in kHz)	(17,9) (17,2) [5]	(9,873) (9,801) [96]	(6,308) [96]	6,8 (11,448) [96]
<i>D_{JK}</i> (in kHz)	(150) (90) [5]	(128,654) (127,820) [96]	(98,769) [96]	(-18,118) [96]
Dampfdruck bei 20 °C (in hPa)	4900 [101]	1890 [99]	441 [94]	25100 [97]
untersuchter Druckbereich (hPa)	733 - 2010	928 - 3180	100 - 3070	773 - 4030
Puffergas über Dampfdruck		N2	N2	
2. Virialkoeffizient (in m ³ /mol)	-5,6 e-4 (-4,2 e-4)* [98]	-6,7 e-4 (-5,7 e-4)* [98]	(-8,1e-4)* [98]	(-1,9e-4)* [98]
<i>C_i</i> (in MHz/hPa) ¹⁴	11,7 (13) [102]	3,7 [100]	-	-
molekulare Reaktionszeit <i>τ_c</i> (in fs)	210 (220) [5]	270	390	300

¹³ Hier werden nur Moleküle mit dem C¹²-Kohlenstoffatom berücksichtigt, da diese rund 99% der stabilen Kohlenstoff-Isotope ausmachen [94]. Der Effekt der C¹³-er Isotope auf die Materialparameter der natürlichen Zusammensetzung ist daher vernachlässigbar.

¹⁴ Druckverbreiterungskoeffizient *C_i* des Inversionsübergangs [102]. Bei den vorliegenden Messungen ist *C_i* für Methylidid (CH₃I) und Trifluormethan (CHF₃) nicht bestimmbar.

übergang nicht berücksichtigt, ist es in Ordnung, auch diese Werte für einen Vergleich mit heranzuziehen. Die angenommene Absorptionslänge L beträgt 209 mm, eine Übersicht über die Trägheits- und Dipolmomente der Halogenalkane findet sich bei Kapitel 4.3.2 in Tabelle 11.

4.2.1.1 Absorption

In Abbildung 41 ist die Überlagerung der einzelnen Absorptionslinien deutlich zu erkennen. Mit steigendem Trägheitsmoment I_B sinkt die Rotationskonstante B und dadurch auch der Linienabstand. Zugleich verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu niedrigeren Frequenzen und es wird deutlich abgeschwächt. Die Verminderung in dieser Größenordnung kann nicht durch unterschiedliche Dipolmomente erklärt werden, deren Unterschied vergleichsweise gering ist. Vielmehr entspricht der geringere Linienabstand auch einem geringeren Energieabstand der beteiligten Niveaus und dies wiederum nach Boltzmann einer geringeren Besetzungsdifferenz [55]. Dadurch wird auch weniger elektromagnetische Energie absorbiert. Als weitere Tendenz ist festzustellen, dass die Breite der Absorptionsbande mit steigendem I_B sinkt.

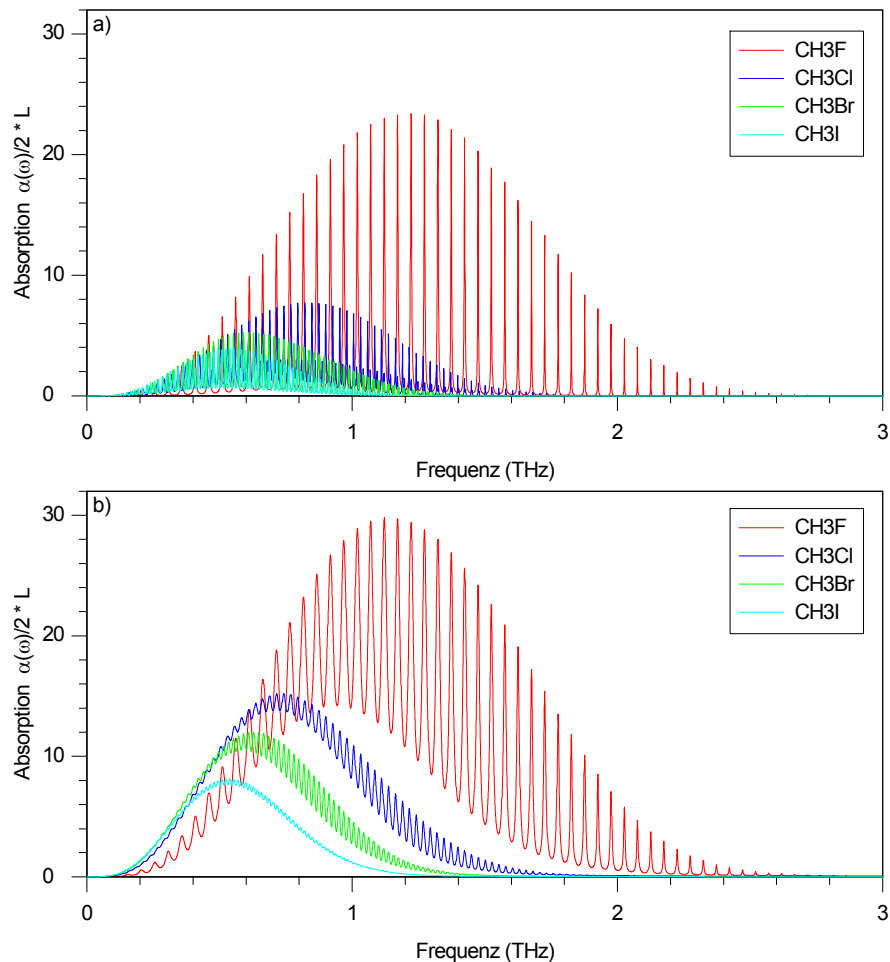


Abbildung 41: Absorption der Halogenalkane CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I bei 200 hPa (a) bzw. bei 1000 hPa (b)

Für höhere Drücke gilt: Als Auswirkungen der Druckverbreiterung überlagern sich die diskreten Linien zu einem für das ganze Frequenzband opaken Bereich, die oben erwähnten Tendenzen bleiben aber auch hier erhalten (s. Abbildung 41 b). Zu beachten ist, dass die Entwicklung der Spektren in den hervorstechenden Eigenschaften weniger dem Dipolmoment und mehr dem Trägheitsmoment folgt, obwohl beide Größen maßgeblich für die Absorptionseigenschaften der Gase sind. Dies gilt ebenso für die nachfolgend gezeigte Dispersion wie auch für die zeitliche Verformung des THz-Pulses im Gas.

4.2.1.2 Dispersion

In Abbildung 42 ist die Dispersion $kL = (k_0 + \Delta k(\omega))L$ dargestellt. Hierbei wird $k_0 = n_0\omega/c_0$ durch den frequenzunabhängigen Anteil des Brechungsindex n_0 bestimmt.

Im Diagramm stellt k_0 eine lineare Steigung dar, die für die vier Gase annähernd gleich ist. Sie wird durch den Anteil $\Delta k(\omega) = n(\omega)\omega/c_0$ überlagert, welcher den resonanten Brechungsindex

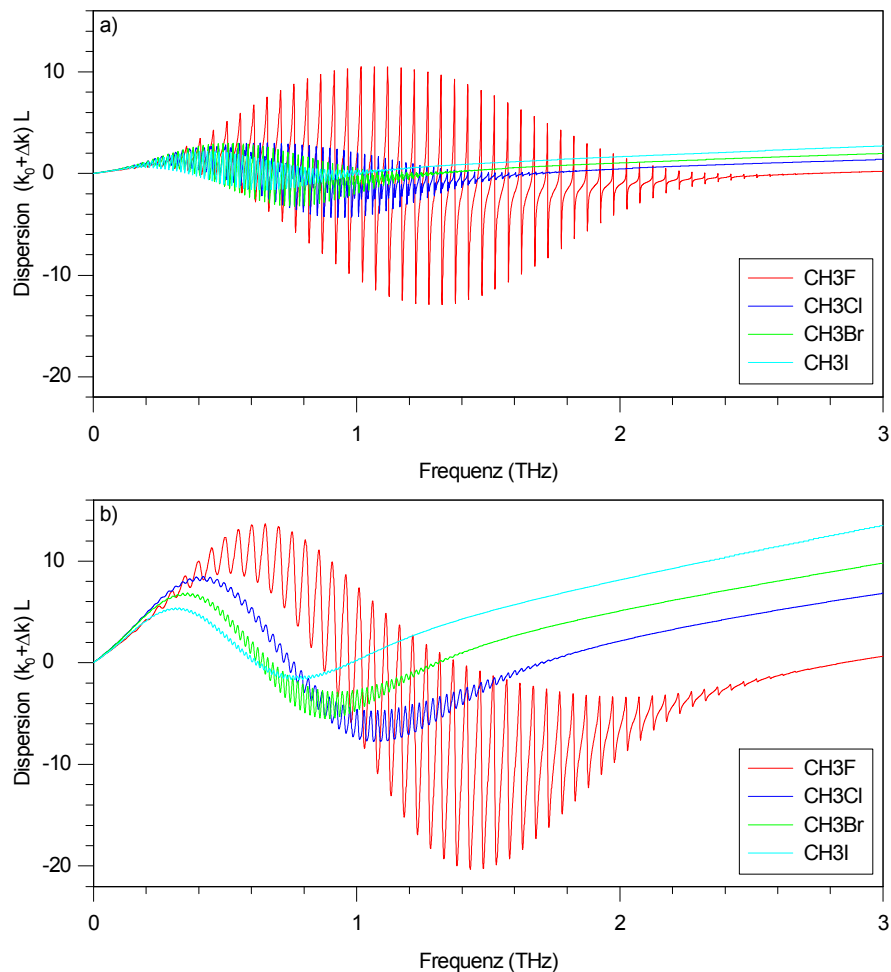


Abbildung 42: Dispersion der Halogenalkane CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I bei 200 hPa (a) bzw. bei 1000 hPa (b)

$n(\omega)$ enthält. Die Steigung ist in Abbildung 42 a) und b) unterschiedlich, weil bei niedrigem Druck (a) der Brechungsindex n_0 niedriger ist als bei höheren Drücken (b).

Einzelne Dispersionslinien sind über die Kramers-Kronig-Relation mit den Absorptionslinien verknüpft, wie schon in Kapitel 1.4.3 ausgeführt, deshalb ist auch die Gesamtdispersion als additive Überlagerung einzelner Linien auf ähnliche Weise mit dem Absorptionsspektrum verbunden. Diese Beziehung wird auch in der Entwicklung der Dispersionspektren vom leichten Methylfluorid bis hin zum schweren Methyljodid deutlich. Ist das Trägheitsmoment größer, so ist der Linienabstand kleiner, Maximum und Minimum des Dispersionspektrums liegen bei tieferen Frequenzen und der gesamte resonante Anteil des Spektrums ist schmaler.

4.2.1.3 Transmittierter Puls

Die zeitliche Struktur eines transmittierten THz-Pulszuges besteht aus dem Hauptpuls und aus den kommensurablen Echos. In Abbildung 43 a) und c) wurden die Pulszüge für die vier Halogenalkane über ein Zeitfenster von 200 ps dargestellt, als Ausschnitt finden sich die Hauptpulse jeweils in b) und d).

Die Ausschnitte in b) und d) verdeutlichen die Bedeutung des Gasdruckes in der Probe. Der nicht resonante Brechungsindex n_0 nimmt mit steigendem Druck zu und bewirkt wegen reduzierter Ausbreitungsgeschwindigkeit eine zeitliche Verzögerung des transmittierten Pulses. Durch die erhöhte Absorption und Dispersion verringert sich die Pulsamplitude und der Puls wird während der Umformung insgesamt breiter. Durch höheren Druck klingt außerdem die Folge der Echos schneller ab, wie in a) und c) zu sehen ist.

Der Seriencharakter der Gruppe der Halogenalkane kann am Beispiel des zeitlichen Abstands der Echos gezeigt werden. Dieser Abstand ist proportional zum Trägheitsmoment I_B . Methylchlorid (CH_3Cl) hat ein fast doppelt so großes Trägheitsmoment wie Methylfluorid (CH_3F); der Abstand der Echos ist für CH_3Cl auch fast doppelt so groß wie für CH_3F . Die Begründung dafür liegt darin, dass das einfallende THz-Feld bei geringerem Trägheitsmoment Rotationsniveaus mit größerem Frequenzabstand anregt. Dies führt wiederum nach kürzerer Zeit zu einer konstruktiven Überlagerung der von den rotierenden Molekülen abgestrahlten elektromagnetischen Wellen, also zu mehr Echos pro Zeit. Diese Tendenz setzt sich bei den beiden anderen Gasen fort.

Aus Abbildung 43 b) und d) geht hervor, dass die Dämpfung des Hauptpulses im Vergleich zum Referenzpuls stärker ist, je geringer das Trägheitsmoment ist.

Kapitel 4.2.1 kann so zusammengefasst werden, dass sowohl Absorption und Dispersion als auch die Pulsausbreitung in Halogenalkanen in allen offensichtlichen Merkmalen vom grundlegenden Rotationsparameter, nämlich dem Trägheitsmoment des jeweiligen Moleküls, bestimmt wird. Diese Gase bilden nicht nur in ihrer Struktur, sondern auch in ihren spektroskopischen Eigenschaften eine Serie. Es ist daher nur konsequent anzunehmen, dass die molekulare Reaktionszeit, welche die Ausrichtung der Moleküle am elektrischen Feld (ebenfalls eine Rotation) kennzeichnet, mit dem Trägheitsmoment I_B skaliert. Diese Annahme wird in Kapitel 4.3 weiter untersucht.

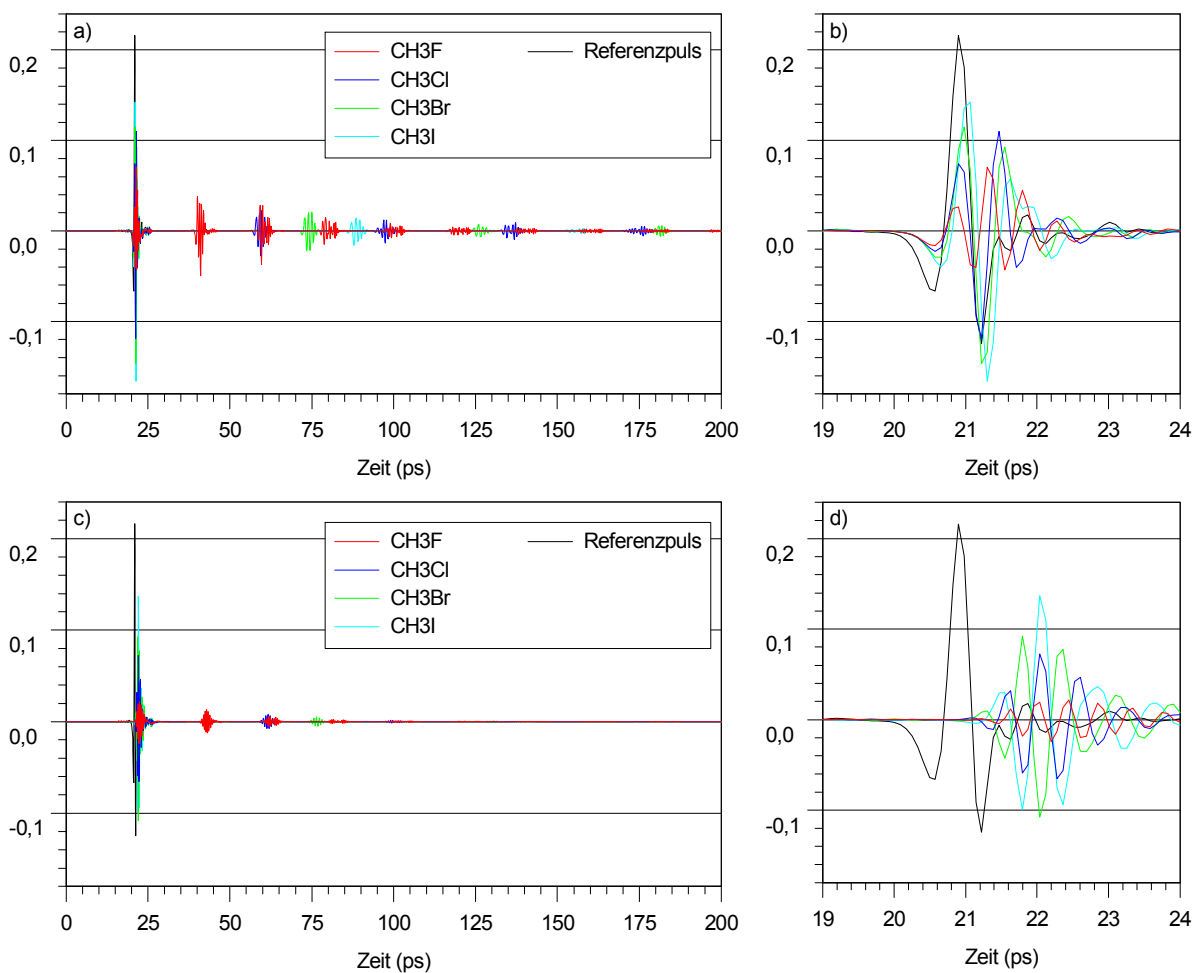


Abbildung 43: Simulation eines THz-Pulses nach Transmission durch 200 hPa (a, b) bzw. 1000 hPa (c, d) gasförmige Halogenalkane. Der eigentliche transmittierte Puls ist in b) und d) vergrößert dargestellt, während aus a) und c) das Verhältnis der kommensurablen Echos zueinander deutlich wird.

4.2.2 Die vermessenen Gase

Im Folgenden werden zu jedem Gas, das zur Bestimmung der molekularen Reaktionszeit vermessen wurde, exemplarisch ein Satz an Transmissions-, Absorptions- und Dispersionsspektren wiedergegeben. Die Messungen stammen aus verschiedenen Phasen der Arbeit, was sich zum Teil in unterschiedlicher Signalqualität widerspiegelt. So ist z. B. die Unterdrückung der Reflexe bei früheren Messungen noch nicht so hoch wie bei späteren. Die Rotationsbanden aller vier Gase liegen im Vergleich zum Maximum des verfügbaren THz-Spektrums bei relativ niedrigen Frequenzen. Dadurch ist noch genügend spektrale THz-Leistung im Bereich der Flanken vorhanden, wo der Parameter τ_c der Simulation an die molekulare Reaktionszeit angepasst wird.

4.2.2.1 Methylchlorid (CH_3Cl)

Für Methylchlorid wurde zur Darstellung eine Messung bei einem Druck von 733 hPa gewählt. Abbildung 44 a) zeigt das Transmissionsspektrum bei gefüllter Messzelle. Zum Vergleich ist auch das Referenzspektrum des THz-Pulses zu sehen, der die Messzelle ohne Probengas passiert hat.

Der durch die Absorptionslinien eingeschränkte Dynamikbereich zwischen 0,3 THz und 1,3 THz verursacht, dass die Transmission in diesem Bereich nicht mehr genügend differenziert detektiert werden kann. Daraus folgt eine ungenügende Berechnung von Transmission und Dispersion für diese Frequenzen (s. Abbildung 44 b und c). Es ist auch zu sehen, wie gut die Simulation zwischen 0,1 THz und 0,3 THz sowie oberhalb von 1,3 THz die Realität beschreibt; oberhalb der Rotationsbande, also über 1,7 THz, ist das Fitting geeignet zur Bestimmung von τ_c . Für Frequenzen unterhalb 0,1 THz ist das einfallende THz-Feld nicht stark genug, um Absorption oder Dispersion mit ausreichendem Rauschabstand berechnen zu können.

4.2.2.2 Methylbromid (CH_3Br)

Die Spektren von Methylbromid werden bei 928 hPa in Abbildung 45 gezeigt. In Bezug auf den Dynamikbereich gelten die Aussagen von 4.2.2.1 sinngemäß auch für dieses Gas. Um 0,2 THz herum ist allerdings ein nur sehr begrenzt sinnvolles Fitting möglich; der nutzbare Frequenzbereich liegt dagegen hier schon ab 1 THz aufwärts. Die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation ist auch hier offensichtlich.

4.2.2.3 Methyljodid (CH_3I)

In Abbildung 46 sind einige Spektren und Pulse gezeigt, die zur Pulsausbreitung in Methyljodid bei 102 hPa gehören.

Der Referenzpuls, dargestellt in Abbildung 46 a), weist die charakteristischen Reflexionen von THz-Emitter und elektro-optischem Kristall bei 17 ps bzw. 23 ps nach dem Hauptpuls auf. Im transmittierten Puls (b) treten im Abstand von 67 ps und 134 ps hinter dem Hauptpuls und auch hinter den Reflexionen die kommensurablen Echos auf. Der Hauptpuls wird wegen der Absorption und Dispersion leicht gedämpft und verändert.

Dass der Pulszug durch die Simulation treffend wiedergegeben wird, ist aus b) und hier besonders aus dem vergrößerten Ausschnitt ersichtlich. Im Bereich der Echos gibt es jedoch leichte Abweichungen. Damit korreliert auch die Beobachtung, dass die Dynamik zwischen 0,4 THz und 0,8 THz schon an ihre Grenzen stößt, wie aus dem Transmissionsspektrum (d) hervorgeht. Absorption (e) und Dispersion (f) können in diesem Frequenzbereich ebenfalls nicht korrekt angepasst werden.

Zusätzlich ist für die Messung bei relativ geringem Druck zu bemerken, dass die Einhüllende des Absorptions- und Dispersionsspektrums gegenüber den Messungen bei höheren Drücken verwechselt ist, und zwar auch außerhalb des dynamikbegrenzten Gebiets. Der Grund dafür ist die mit dem Druck sinkende Absorption und Dispersion im Gas; das entsprechende Absorptionssignal liegt damit deutlich näher am Rauschen.

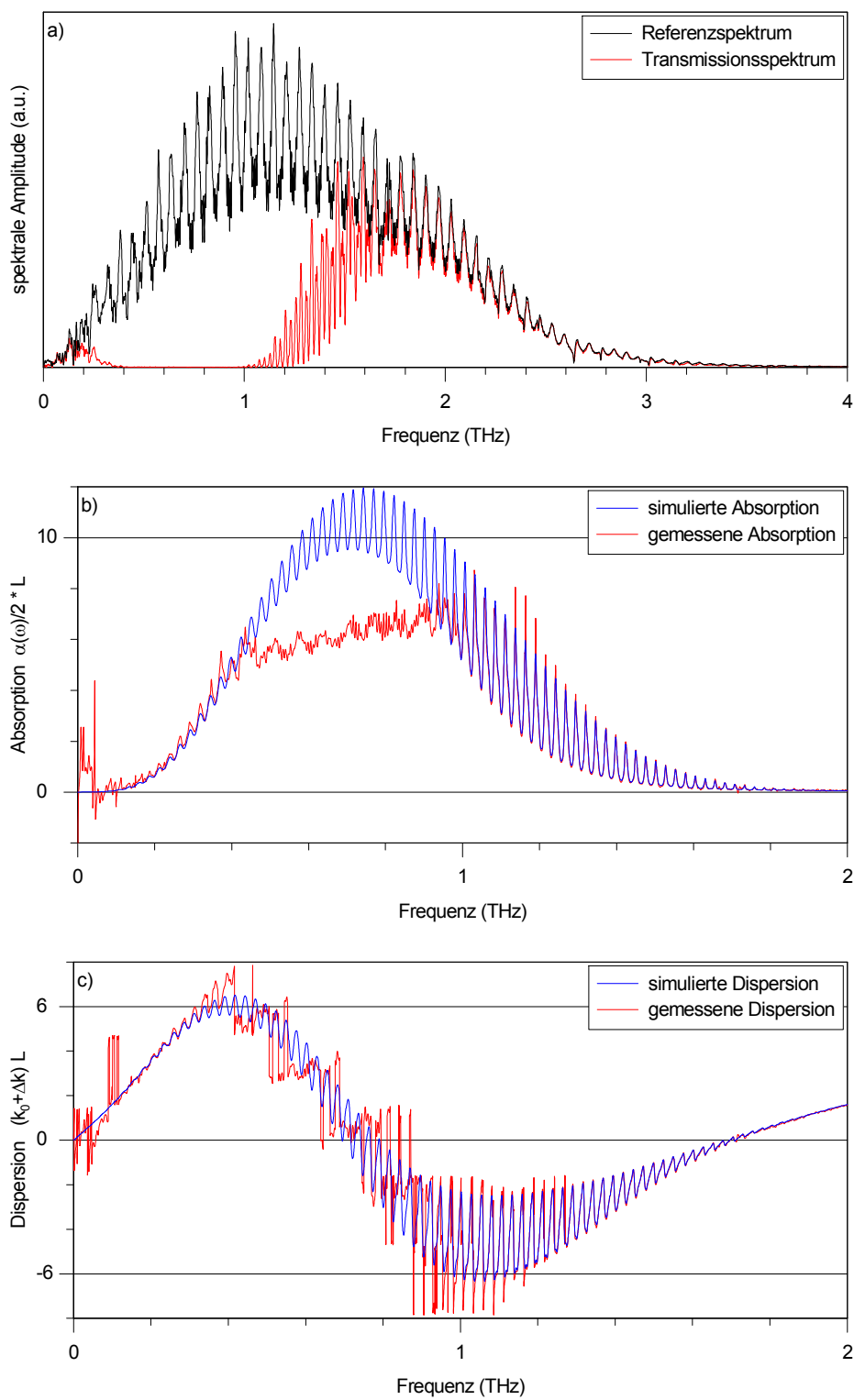


Abbildung 44: Transmissionsspektrum (a), Absorption (b) und Dispersion (c) von THz-Strahlung in 209 mm CH_3Cl bei 733 hPa.

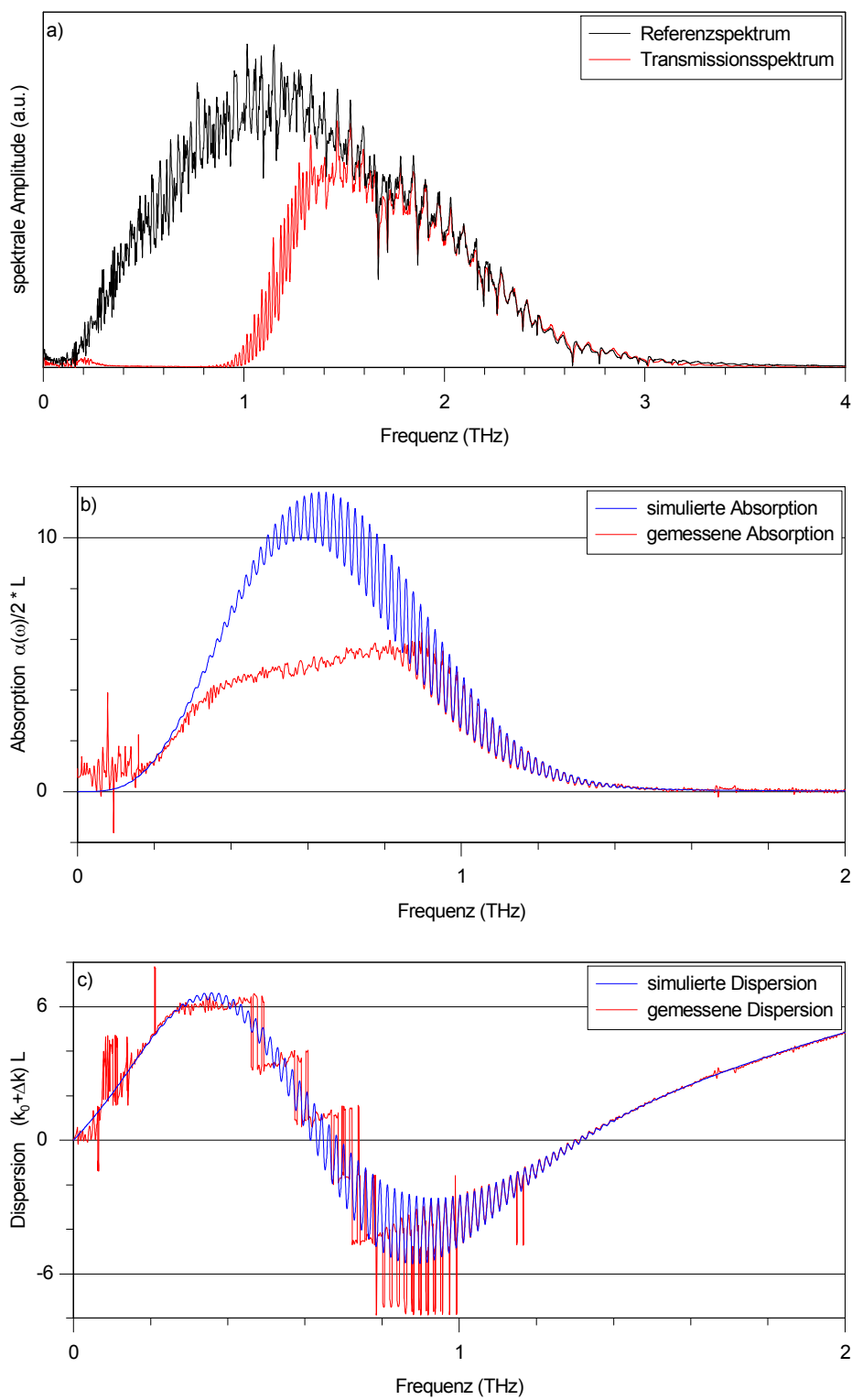


Abbildung 45: Transmissionsspektrum (a), Absorption (b) und Dispersion (c) von THz-Strahlung in 209 mm CH_3Br bei 928 hPa

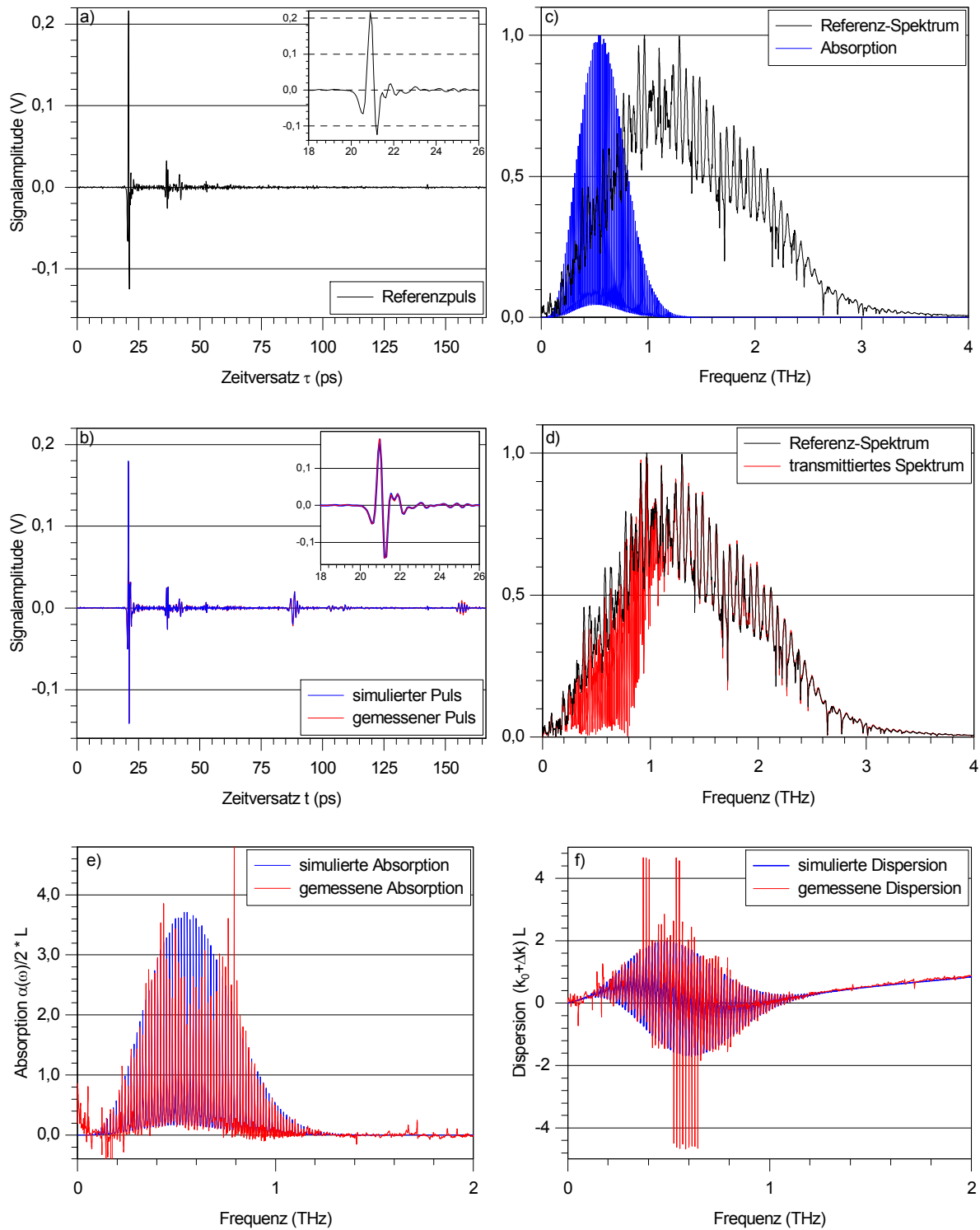


Abbildung 46: Der Referenzpuls (a) passiert 209 mm Methyljodid (CH_3I) bei 102 hPa. b) gibt den transmittierten THz-Puls wieder, c) zeigt das normierte Spektrum des Referenz-Pulses im Vergleich zum theoretischen Absorptionsspektrum, in d) ist das Referenzspektrum und das transmittierte Spektrum zu sehen. In e) und f) werden die gemessenen und theoretischen Absorptions- bzw. Dispersionspektren gegenübergestellt. Die vergrößerten Ansichten in a) und b) zeigen den Hauptpuls des Referenz-Signals und die hervorragende Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung in diesem Bereich.

In den folgenden drei Abbildungen sind ein transmittierter Puls sowie dessen Absorptions- und Dispersionsspektrum bei 403 hPa zu sehen. Bei Raumtemperatur liegt dieser Druck nahe dem Sättigungsdampfdruck von 441 hPa [94], bei dem auch Messungen durchgeführt wurden. Das Ventil zwischen Messzelle und dem Behälter für das flüssige Methyljodid wurde dafür dauerhaft geöffnet, so dass sich im ganzen System der Sättigungsdampfdruck einstellte. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich diese Messungen von den Folgenden (403 hPa) bis auf die zu erwartende etwas stärkere Druckverbreiterung nicht wesentlich.

Abbildung 47 zeigt sehr gute Übereinstimmung des gemessenen Pulses mit der Simulation. Bei dem zweiten kommensurablen Echo in c) gibt es Abweichungen, die nicht besser angefitet werden konnten. Die in a) gut zu erkennenden Reflexionen von THz-Emitter und elektro-optischem Kristall erzeugen in b) ebenfalls Echos, die bereits deutlich verschmiert und in c) nicht mehr zu sehen sind, da sie außerhalb des Messzeitfensters liegen.

Das zugehörige Absorptionsspektrum (Abbildung 48) weist einen nutzbaren Frequenzbereich zwischen 180 GHz und 400 GHz sowie oberhalb 900 GHz auf. Die Einhüllende der gemessenen Absorption ist in diesen Bereichen an den Rändern glatter als bei niedrigen Drücken.

Im opaken Bereich ist die Einhüllende der simulierten Absorptionslinien maßgeblich vom Trägheitsmoment des Moleküls um die Figurenachse I_A und vom Druckverbreiterungskoeffizienten abhängig [5].

Die Überlagerung der Dispersionslinien führt zu dem in Abbildung 49 gezeigten Spektrum. Auch wenn die Messung bei den unteren Frequenzen stark gestört ist, so macht die Abbildung doch deutlich, wie realistisch die Simulation auch diesen Bereich wiedergibt.

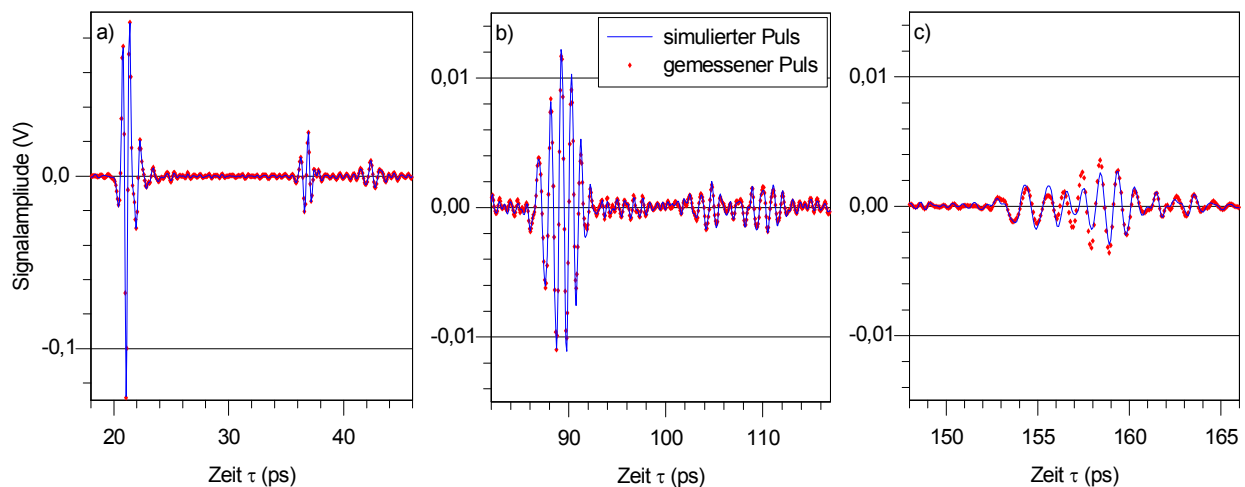


Abbildung 47: gemessener und simulierter THz-Puls nach 209 mm CH_3I bei 403 hPa
a) Hauptpuls mit Reflexionen von THz-Emitter und elektro-optischem Kristall; b) erstes kommensurables Echo;
c) zweites Echo. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Signale.

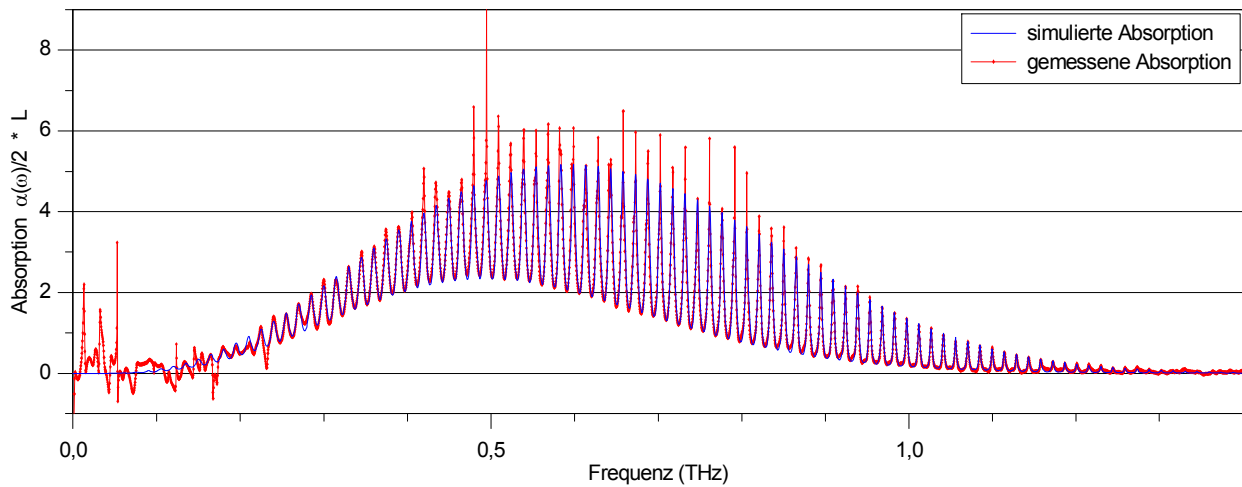


Abbildung 48: Rotations-Absorptionsspektrum von CH_3I bei 403 hPa. Durch die Druckverbreiterung verschmelzen die Linien zu einem einzigen opaken Bereich. In der Mitte der Absorptionsbande sind die Abweichungen der Messung von der Simulation durch den begrenzten Dynamikumfang verursacht.

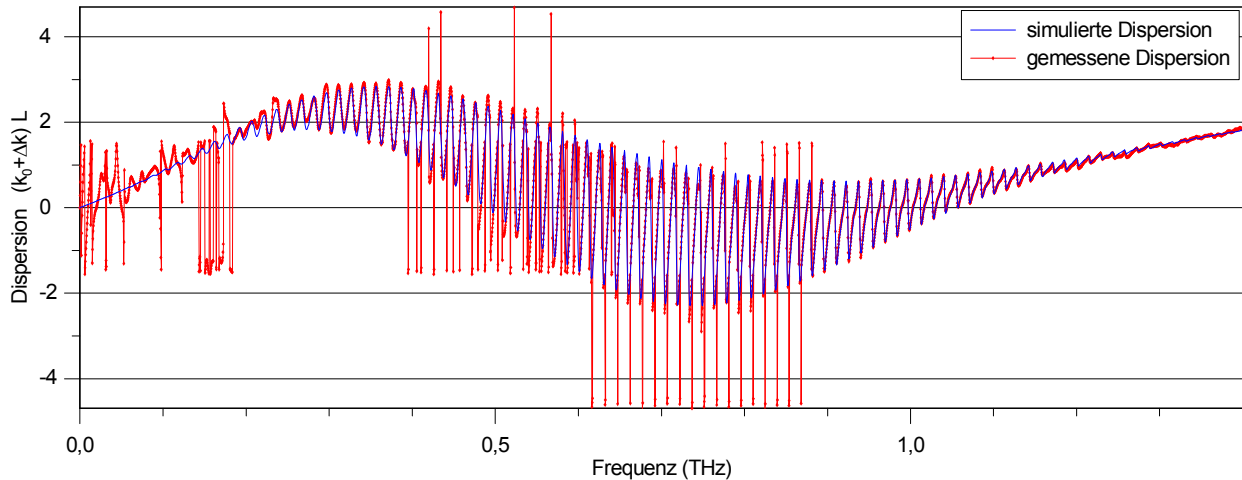


Abbildung 49: Dispersionsspektrum von CH_3I bei 403 hPa. Gute Übereinstimmung zwischen Messung (rot) und Simulation (blau) ist insbesondere zwischen 0,18 THz und 0,4 THz sowie ab 0,9 THz zu sehen.

4.2.2.4 Trifluormethan (CHF_3)

Eine Zusammenstellung von Messergebnissen für Trifluormethan ist in Abbildung 50 dargestellt.

Die Reflexion des Referenzpulses im THz-Emitter in Abbildung 50 a) ist im Vergleich zu den Messungen an CH_3I nicht mehr so stark. Die Daten stammen aus einer späteren Phase der Arbeit, die Unterdrückung der Reflexionen ist hier besser gelungen. Im transmittierten Puls (b) treten im Abstand von 48 ps und 96 ps hinter dem Hauptpuls die kommensurablen Echos auf. Das dritte Echo im hinteren Teil des Pulszuges ist nur noch undeutlich erkennbar. Der Hauptpuls ist auf Grund der Absorption und Dispersion deutlich gedämpft und verformt.

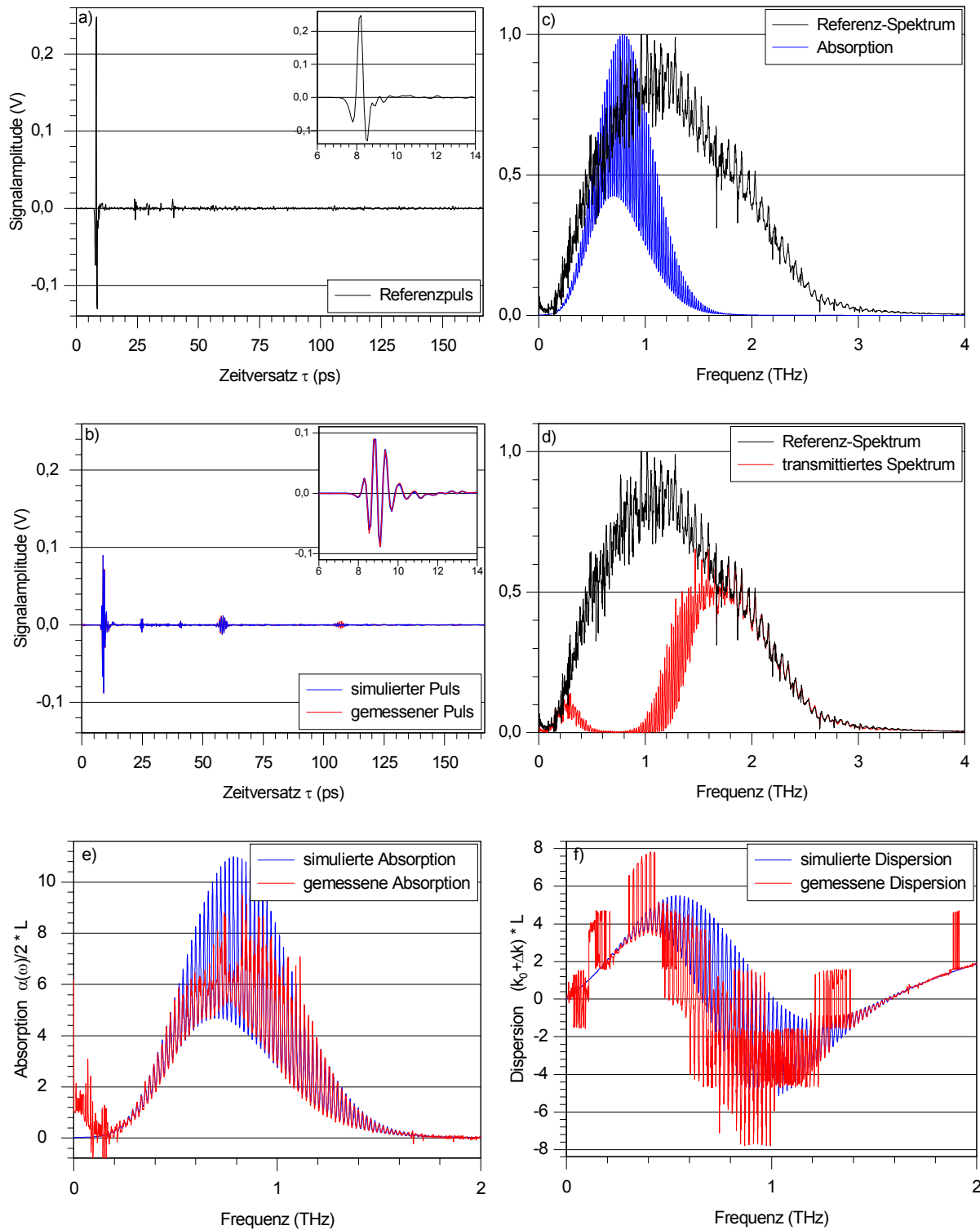


Abbildung 50: Der Referenzpuls (a) wird durch 209 mm Trifluormethan (CHF_3) bei 773 hPa geleitet. b) gibt den transmittierten THz-Puls wieder, c) zeigt das normierte Spektrum des Referenz-Pulses im Vergleich zum theoretischen Absorptionsspektrum, in d) ist das Referenzspektrum und das transmittierte Spektrum zu sehen. In e) und f) werden die gemessenen und theoretischen Absorptions- bzw. Dispersionspektren gegenübergestellt. Die vergrößerten Ansichten in a) und b) zeigen den Hauptpuls des Referenz-Signals und die hervorragende Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung in diesem Bereich.

Während der Hauptpuls und das erste Echo gut an die Messung angepasst werden konnte, zeigt der Bereich des zweiten Echos stärkere Defizite. Zwischen 0,4 THz und 1,3 THz sind die gemessene Absorption (e) und Dispersion (f) nicht verwertbar, oberhalb von 1,3 THz folgen beide Spektren den aus der Simulation erwarteten Werten.

Es soll nun gezeigt werden, dass Trifluormethan zur Auswertung der molekularen Reaktionszeit τ_c mit herangezogen werden kann, auch wenn es im Gegensatz zu den Halogenalkanen nicht zu den länglichen (prolate), sondern zu den flachen (oblate) symmetric-top Molekülen gehört. Dazu wird es bezüglich des Trägheitsmoments I_B in die Reihe der Halogenalkane eingeordnet, deren Seriencharakter in Kapitel 4.2.1 nachgewiesen wurde.

Zunächst ist zu erwarten, dass die Eigenschaften von Trifluormethan in Bezug auf Rotationslinien, Pulsverformung sowie Lage und Größe der kommensurablen Echos zwischen denen von Methylchlorid und Methylbromid liegen. Begründet ist dies im Trägheitsmoment I_B von Trifluormethan, welches mit $8,114 \cdot 10^{-46} \text{ g m}^2$ [96] einen Wert zwischen denen von Methylchlorid ($6,339 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$ [5]) und von Methylbromid ($8,791 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$ [5]) aufweist. Ein diesbezüglicher Vergleich ist in Abbildung 51 gezeigt.

Im Zeitbereich (Abbildung 51 a) ist zu beobachten, dass sich Trifluormethan erwartungsgemäß zwischen die beiden Halogenalkane einfügt. Dies gilt sowohl für die Amplitude, Umformung und Verschiebung des transmittierten Pulses als auch für die Positionen der Echos. Im Absorptionsspektrum (b) entspricht das Absorptionsmaximum hingegen weder in Bezug auf die Größe noch auf die Lage der Annahme. Unter Berücksichtigung zweier Aspekte ist der Vergleich jedoch wieder brauchbar: Erstens ist das Dipolmoment von CHF_3 um ca. 10 % kleiner als dasjenige von den beiden anderen Gasen; dieses ist aber in erster Linie für die Stärke der Absorption verantwortlich. Zweitens besitzt das flache CHF_3 im Gegensatz zu CH_3Cl und CH_3Br ein ähnlich großes Trägheitsmoment I_A bezüglich einer Rotation um die Figurenachse A wie das Trägheits-

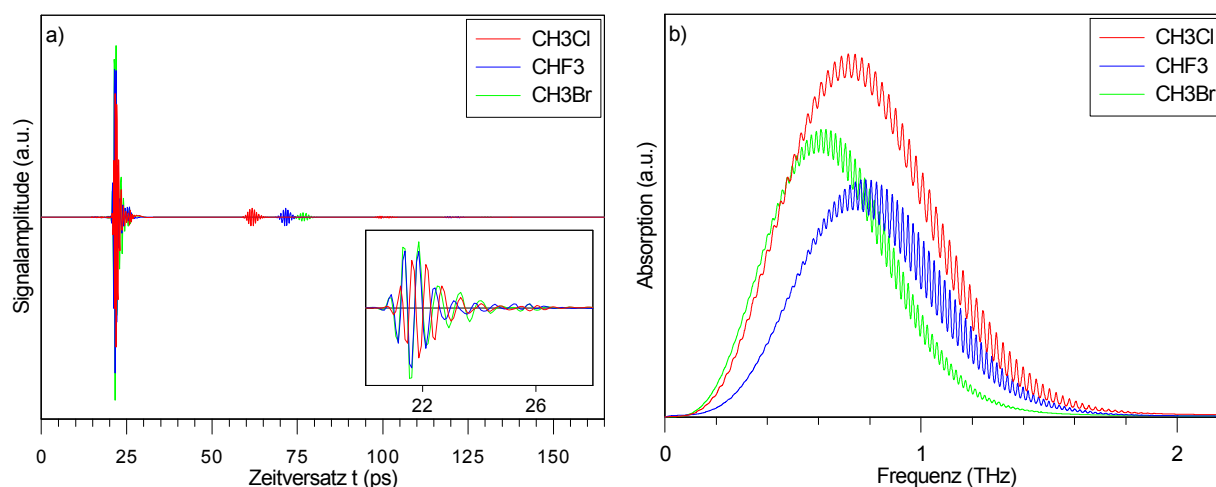


Abbildung 51: Vergleichende Simulation eines transmittierten Pulses (a) und der Absorptionsspektren (b) der beiden länglichen Halogenalkanen CH_3Cl und CH_3Br sowie des flachen Trifluormethan (CHF_3). Die gezeigten Daten sind Simulationen für 1500 hPa und basieren auf Messungen bei ähnlichen, aber nicht untereinander vergleichbaren Drücken.

moment I_B senkrecht dazu. Während I_B maßgeblich beim Rotationslinienabstand wirkt, ist I_A am Gewichtungsfaktor C_{JK} der Absorptionskoeffizienten $\alpha_{JK}(\omega)$ der einzelnen Linien beteiligt und beeinflusst dadurch Lage und Maximum des Absorptionsspektrums.

Schließlich geht aus dem Spektrum in Abbildung 51 b) ebenfalls hervor, dass die Absorption von CHF_3 zu höheren Frequenzen wieder zwischen den benachbarten Halogenalkanen liegt. Und gerade hier, weit entfernt von den Linienkernen, überführt die Molecular Response Theory mit der Reaktionszeit die Lorentz-Theorie in diejenige von van Vleck und Weisskopf. Insgesamt ist das flache symmetric-top Molekül Trifluormethan also geeignet, um die Datenbasis zur Erforschung der molekularen Reaktionszeit zu erweitern.

4.3 Molekulare Reaktionszeit

Die molekulare Reaktionszeit τ_c der Moleküle wirkt sich als eine Facette der elektrischen Polarisierbarkeit, wie in Kapitel 1.4.4 beschrieben, durch Absorptions- und Dispersionsanteile der druckverbreiterten Linien aus. Da sich im aufgenommenen Spektrum viele benachbarte Linien gemäß Gleichungen 54 und 55 überlagern, ist vor dem Anfitzen der Simulation an die Messung derjenige Frequenzbereich des Spektrums zu ermitteln, bei dem durch τ_c bedingte Änderungen am größten bzw. am deutlichsten nachweisbar sind. Dort kann diese Größe durch Anpassen des Parameters τ_c am einfachsten bestimmt werden, ergänzend dazu geschieht das Fitting auch im Zeitbereich.

4.3.1 Bestimmen der molekularen Reaktionszeit τ_c von CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , CHF_3

Zunächst werden die Begriffe *absolute* und *relative Anpassemempfindlichkeit* definiert. Die absolute Anpassemempfindlichkeit ist die über der Frequenz aufgetragene und druckabhängige Differenz $(\alpha_o(\omega) - \alpha_\infty(\omega))L/2$ der Absorption, wobei $\alpha_o(\omega)L/2$ die Absorption bei $\tau_c = 0$, also den van-Vleck-Weißkopf-Fall, darstellt und $\alpha_\infty(\omega)L/2$ die Absorption für $\tau_c \rightarrow \infty$ bzw. den Lorentz-Fall repräsentiert. Die relative Anpassemempfindlichkeit ist dann gegeben durch $(\alpha_o(\omega) - \alpha_\infty(\omega))/\alpha_\infty$, sie ist nicht mehr abhängig von der Absorptionslänge L .

Am Beispiel von simulierter Absorption in 209 mm CH_3I wurde die absolute und die relative Anpassemempfindlichkeit bei verschiedenen Drücken ermittelt und in Abbildung 52 wiedergegeben. Wie hier zu sehen ist, hat der Simulationsparameter τ_c den größten absoluten Einfluss auf die Absorption im Zentrum der Absorptionsbande (Abbildung 52 a). Hier erfährt dieser Einfluss aber auch die größte Änderung in Abhängigkeit von der Frequenz. Zum Anfitzen des Parameters τ_c an die Messung ist der genannte Bereich auch deshalb nicht geeignet, weil hier zum einen das Fitting von weiteren Parametern stark geprägt ist (s. Kapitel 1.4.6) und zum anderen die relative Anpassemempfindlichkeit sehr gering ist. Die Änderungen in τ_c wirken sich in der breiten Absorptionsbande also relativ wenig aus (Abbildung 52 b), was die Anpassung des Parameters hier erschwert.

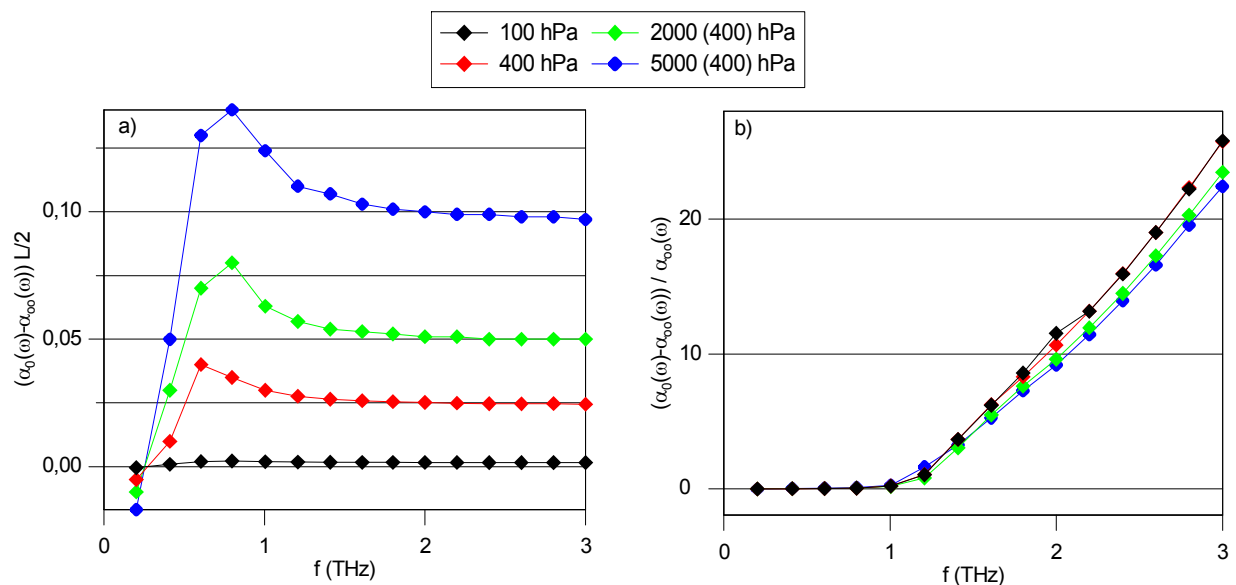


Abbildung 52: absolute (a) und relative (b) Anpassemempfindlichkeit für τ_c . Dies entspricht der druckabhängigen Empfindlichkeit der simulierten frequenzabhängigen Absorption auf Änderungen am Parameter τ_c . Dargestellt ist die Absorption in 209 mm CH_3I bei 100 hPa, 400 hPa, 2000 hPa und 5000 hPa. Die beiden letztgenannten Plots wurden mit 400 hPa Partialdruck für CH_3I und dem Puffergas N_2 als Ergänzung bis zum genannten Gesamtdruck simuliert.

Andererseits kann Abbildung 52 entnommen werden, dass die absolute Anpassemempfindlichkeit für τ_c jenseits der Absorptionsbande, also weit in den kumulierten Flanken der Linien, nur noch unwesentlich abnimmt, während die relative Anpassemempfindlichkeit mit steigenden Frequenzen immer stärker zunimmt. Da hier die anderen Parameter der Simulation eine geringere Rolle spielen, liegt der ideale Bereich zum Fitten von τ_c bei möglichst hohen Frequenzen, soweit es das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung zulässt.

Wie bereits erläutert, können sich die polaren Moleküle, wenn sie durch Stöße in ihrer Rotation gestört wurden, währenddessen an einem vorherrschenden elektrischen Feld, z.B. am THz-Feld, neu orientieren. Diese Neuausrichtung während der Reaktionszeit τ_c trägt zur Gesamtabsorption bei. Von besonderer Bedeutung bei diesem Effekt ist zum einen die Stoßwahrscheinlichkeit der polaren Moleküle und zum anderen deren Neuorientierungswahrscheinlichkeit.

Zur Bestimmung der molekularen Reaktionszeit ist es daher von besonderem Interesse, die Bedingungen so zu gestalten, dass sowohl die Stoßwahrscheinlichkeit als auch die Wahrscheinlichkeit der Neuorientierung möglichst hoch ist. Dies wird am besten durch hohen Druck und damit durch eine hohe Teilchendichte im polaren Gas erreicht. Wenn jedoch, wie im Fall von Methyljodid (Sättigungsdampfdruck bei Raumtemperatur: 441 hPa), der erzielbare Dampfdruck so niedrig liegt, dass der nachzuweisende Effekt nicht genügend deutlich wird, so ist es zunächst nahe liegend, den Gasdruck durch zusätzliches inertes Puffergas zu erhöhen, um so eine größere Teilchendichte und damit eine höhere Stoßwahrscheinlich herbeizuführen. Die Gesamtzahl der polaren Moleküle im Gesamtsystem bleibt bei diesem Vorgehen jedoch gleich, sodass die Neuorientierungswahrscheinlichkeit nur in dem Maße zunimmt, wie die genannten Moleküle

häufiger durch Stöße gestört werden. Die inerten Stoßpartner selbst tragen hingegen nicht direkt zu einer erhöhten Neuorientierungsrate bei, weil sie nicht durch das elektro-magnetische Feld beeinflusst werden.

Dieser Zusammenhang geht auch aus Abbildung 52 a) hervor: Während die absolute Anpassungswahrscheinlichkeit entsprechend der zusätzlichen Absorption, die ja mit der Neuorientierungshäufigkeit korreliert, beim reinen polaren Gas CH_3I von 100 hPa bis 400 hPa quadratisch ansteigt, nimmt sie darüber hinaus mit Puffergas zur Druckerhöhung nur noch linear zu. Zunächst unerwartet, zeigt auch die Auswertung von Abbildung 52 b), dass für die relative Empfindlichkeit der τ_c -Anpassung eine Druckerhöhung durch Puffergas nicht förderlich ist. Mit steigendem Druck nimmt sie sogar leicht ab. Verständlich wird dieses Verhalten durch die mit größerer Stoßwahrscheinlichkeit erhöhte Grund-Absorption in den Flanken (Lorentz) durch stärkere Druckverbreiterung. Diese steht per Definition im Nenner der relativen Anpassempfindlichkeit.

Die bisherigen Betrachtungen sind theoretischer Natur und werden durch Simulationen gestützt. In den Messungen zu dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Puffergas zum besseren Anfitzen von τ_c an die molekulare Reaktionszeit bei dem verwendeten Mess-System nur mit Einschränkungen geeignet ist. Das ist hauptsächlich in der etwas schlechteren relativen Empfindlichkeit begründet, die im Umfeld von Ondulationen und einzelnen Absorptionslinien von Rest-Luftfeuchte im höheren Frequenzbereich die Auswertbarkeit nicht verbessert. Sinngemäß führt im Zeitbereich eine Druckerhöhung mit Puffergas zu keiner signifikanten Steigerung der Nachweisempfindlichkeit für die molekulare Reaktionszeit.

Aus den genannten Gründen wurde die Auswertung an Messungen ohne Puffergas durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Werte und Fehlerangaben sind aus dem jeweils besten Fit im Zeit- und im Frequenzbereich entstanden.

Tabelle 10: Molekulare Reaktionszeiten der vermessenen Gase

Gas	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CHF_3
Parameter τ_c (fs) (bestfit)	225	255	360	270
Fehler (fs)	± 15	± 15	± 40	± 20

4.3.2 Abhängigkeit vom Trägheitsmoment

Das polare Molekül stellt im THz-Feld einen Dipol dar, auf den ein Drehmoment wirkt. Dieses ist die Ursache für die Ausrichtung am THz-Feld während eines intermolekularen Stoßes. Die Zeit zur Neuausrichtung sollte demnach nicht nur vom Trägheitsmoment, sondern auch vom Kehrwert des molekularen Dipolmoments abhängig sein.

Da die Dipolmomente der betrachteten Moleküle jedoch annähernd gleich groß sind, wird in Abbildung 53 die Reaktionszeit der vermessenen Gase sowie die von CH_3F [5] und NH_3 [84] in Form der angepassten Parameter τ_c nur über dem Trägheitsmoment aufgetragen. Die Daten dazu

sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die molekulare Reaktionszeit hat offensichtlich eine mit I_B linear steigende Tendenz.

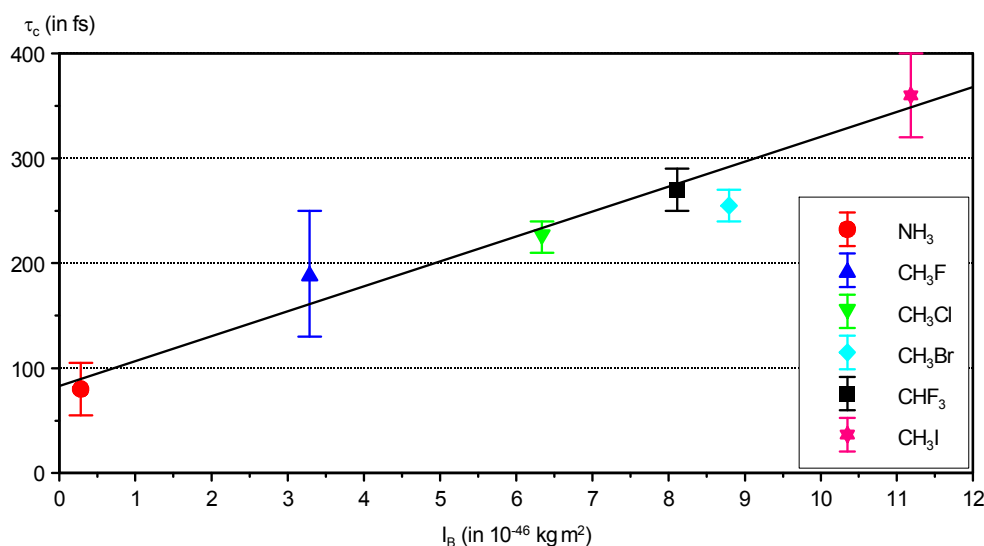


Abbildung 53: Molekulare Reaktionszeit τ_c in Abhängigkeit vom Trägheitsmoment I_B

Der Fehler für CH₃I ist im Vergleich zu den anderen während dieser Arbeit ermittelten Werten deutlich größer. Der Grund dafür ist der relativ geringe Sättigungsdampfdruck und damit eine schlechtere Anpassbarkeit des Parameters.

Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, dass die klassische Mechanik zur Berechnung der Reaktionszeit aus den Molekülparametern nicht mehr greift: Im homogenen E-Feld wirkt auf ein einzelnes Molekül mit Dipolmoment μ das maximale Drehmoment $M = \mu E$ bei einer Auslenkung $\varphi = \pi/2$ des Dipols zum E-Feld [60, p. 308]. Nach dem zweiten Newtonschen Gesetz erföhre das Molekül dann eine Winkelbeschleunigung von $\ddot{\varphi} = M / I_B$. Für den Zweck der Überschlagsrechnung sei das Drehmoment und die Winkelbeschleunigung konstant.

Tabelle 11: Übersicht über die molekulare Reaktionszeit in Abhängigkeit von den maßgeblichen Parametern. Die Werte für das Trägheitsmoment I_B wurden aus den Rotationskonstanten B der angegebenen Quellen nach Gleichung 47 berechnet.

Gas	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CHF ₃	NH ₃
molekulare Reaktionszeit τ_c (fs)	190±60 [5]	225±15 (220 [5])	255±15	360±40	270±20	80±25 [84]
Trägheitsmoment I_B (in $10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$)	3,288 [5]	6,339 [5]	8,791 [5]	11,185 [96]	8,114 [96]	0,282 [54]
Dipolmoment μ (in Debye)	1,79 [54]	1,869 [54]	1,797 [54]	1,6434 [85]	1,64 [54]	1,468 [54]
Molekül-Typ	prolate	prolate	prolate	prolate	oblate	pyramidal

Durch Einsetzen von Drehmoment und Winkelbeschleunigung in die vereinfachte Bewegungsgleichung $\varphi = \frac{1}{2}\ddot{\varphi}t^2$ ergibt sich nach Umformen die minimale Zeit

$$t_{\min} = \sqrt{\frac{I_B \pi}{\mu E}}, \quad (\text{Gl. 85})$$

welche das Molekül mindestens benötigen würde, um sich am elektrischen Feld auszurichten. Dabei sind weder Einschwingvorgänge noch die Inhomogenität des elektrischen THz-Feldes oder die Winkelabhängigkeit von Drehmoment und Beschleunigung berücksichtigt. Diese Einflüsse vergrößern jedoch die benötigte Zeit.

Ein CH_3F -Molekül würde nach Gleichung 85 bei $E_{\text{THz}} = 20\text{V/cm}$ mindestens 300 ps benötigen.

Die molekulare Reaktionszeit zum Ausrichten der Moleküle am THz-Feld bezieht sich nicht auf ein einzelnes Molekül, sondern auf das gesamte Ensemble von in ihrer Rotation gestörten Molekülen [5]. Dennoch wird aus dem Größenordnungsvergleich der Überschlagsrechnung mit den gemessenen und angefitzten Werten für τ_c klar, dass für eine Modellierung der Neuorientierung aus den Molekül-Parametern die Quantenmechanik anstelle der newtonschen Mechanik herangezogen werden müsste.

Unter Einbeziehung der Relation für die Energie-Zeit-Unschärfe $\Delta E \tau \geq \hbar$ für exponentiell ablaufende Vorgänge [103] [104] gilt für den Parameter $\tau \geq \hbar/\Delta E$. Mit dem Planckschen Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$ und der Energie der molekulspezifischen Übergangsfrequenz $\Delta E = h\nu_j$ stellt dann

$$\tau \geq 1/2\pi\nu_j \quad (\text{Gl. 86})$$

die untere Schranke dar für die Bestimmung der Orientierungszeit τ_c .

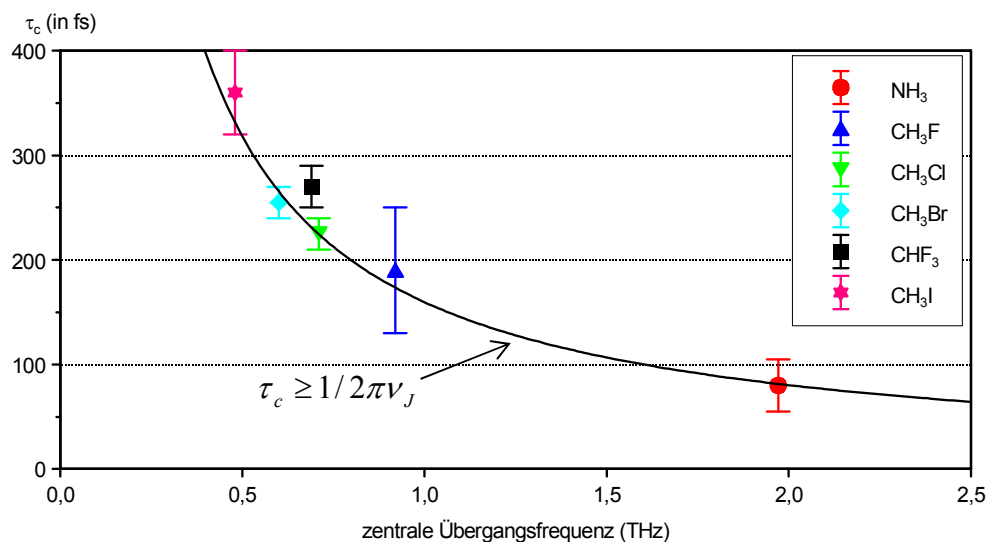


Abbildung 54: Molekulare Reaktionszeit τ_c in Abhängigkeit von der zentralen Übergangsfrequenz

Die molekulare Übergangsfrequenz ν_J ist gemäß Gleichungen 47 und 49 umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment I_B des jeweiligen Moleküls. In Abbildung 54 wird τ_c über der Übergangsfrequenz aufgetragen. Diese wird jedoch aufgrund des Gesamtensembles von Molekülen, welche sich auf eine Vielzahl von Rotationsniveaus entsprechend einer Boltzmann-Verteilung aufteilen und mit dem Anregungspuls wechselwirken, jetzt durch eine mittlere und gewichtete Übergangsfrequenz für jeweils eine Molekülsorte repräsentiert.

Während die Energie-Zeit-Unschärferelation in der Spektroskopie üblicherweise für eine Energieunschärfe und damit Frequenzverbreiterung bei Beobachtung über ein begrenztes Zeitintervall oder umgekehrt steht, bezieht sie sich in diesem Kontext unmittelbar auf die Energieaufspaltung, verursacht durch die möglichen Freiheitsgrade (hier die Rotation) mit den daraus folgenden Energiezuständen und Übergangsfrequenzen.

Aus Gleichung 86 resultiert also konkret, dass für die Beobachtung einer Aufspaltungsenergie ΔE bzw. einer Übergangsfrequenz ω_J zwischen zwei Rotationszuständen eine Mindestzeit $\tau_c = 1/\omega_J = 1/(2\pi\nu_J)$ erforderlich ist.

Wie Abbildung 54 zeigt, ist offensichtlich die charakteristische Reaktionszeit der Moleküle zum Aufbau einer Zusatzpolarisation, wie sie erforderlich ist für die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts entsprechend Boltzmann (und damit ein Übergang von der Lorentz- in die van Vleck-Weisskopf-Theorie), praktisch identisch mit der entsprechenden minimalen Beobachtungszeit.

Der Aufbau dieser Zusatzpolarisation, die ebenfalls mit ω_J oszilliert, erfolgt also innerhalb der minimal möglichen Zeitdauer, der Reaktionszeit τ_c , die für einen quantenmechanischen Prozess zwischen zwei Energiezuständen mit der Differenz $\hbar\omega_J$ möglich ist. Bemerkenswert ist, dass diese physikalische Grenze mit dem hier beschriebenen Aufbau und Messverfahren offensichtlich erfasst werden kann.

Als mittlere Übergangsfrequenz für eine Molekülsorte eignet sich dabei etwa der Schwerpunkt oder das Maximum des Rotations-Absorptionsspektrums. Interessant ist hierbei, dass sich eine vollständige Deckung innerhalb der Fehlergrenzen ergibt, außer für CHF_3 , wenn als mittlere Übergangsfrequenz das Maximum herangezogen wird, das sich aus der Überlagerung der Rotationslinien zu einem kontinuierlichen Spektrum ergibt und damit eine leichte Wichtung der niederfrequenten Übergänge berücksichtigt. Für ein Beispiel der mittleren Frequenz siehe Abbildung 55.

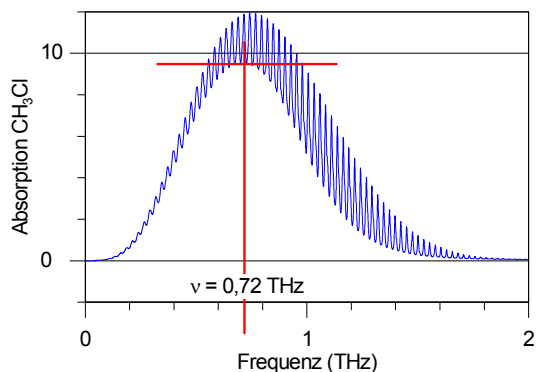


Abbildung 55: Zentrale Übergangsfrequenz für CH_3Cl bei einem Druck von 733 hPa

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein ASOPS-System zur Erfassung von THz-Pulsen für die TTDS implementiert. Die analytische Beschreibung des ASOPS-Schemas und die Herleitung zulässiger Fehlergrenzen bilden einen wesentlichen Teil der Arbeit.

Das System wurde auf Grund der daraus gewonnenen Erkenntnisse gegenüber herkömmlichen ASOPS-Systemen verbessert. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Erzeugung eines Triggersignals, welches keinen Timing-Jitter in Bezug auf die Folge der THz-Pulsformen aufweist. Dies ist mit der Kreuzkorrelation von Pump- und Abtast-Pulsen in einem nichtlinearen Kristall gelungen.

Während der Arbeiten am System wurden weitere innovative Lösungen zu kleineren Problemfeldern erarbeitet. So konnte z. B. die Repetitionsratendrift der gepulsten Laser, welche durch langfristige Schwankungen der Umgebungstemperatur bedingt ist, mit einem Regelkreis kompensiert werden. Ein anderes Beispiel ist die sehr effiziente Unterdrückung von THz-Reflexen, welche an den Oberflächen des THz-Emitters entstehen. Der dazu in Kapitel 3.3.3.2 vorgestellte Ansatz ist nachweislich wirksam. Eine systematische Untersuchung und Weiterentwicklung steht jedoch noch aus.

Das beschriebene System wurde dazu genutzt, um verschiedene Gase im THz-Frequenzbereich zu untersuchen. Ziel dabei war, die Molecular Response Theory durch weitere Daten zu überprüfen. In diesem Rahmen wurden unter anderem die drei Halogenalkane CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I im THz-Strahlengang vermessen.

Als Ergebnis wurden molekulare Reaktionszeiten von 225 fs bis 360 fs ermittelt. Die Daten belegen einen linearen Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und dem Trägheitsmoment des Moleküls. Die erzeugten Daten sind mit den Aussagen und bisherigen Ergebnissen der Molecular Response Theory konform. Die Auswertung aller bisher ermittelten Reaktionszeiten zeigt darüber hinaus, dass die molekulare Reaktionszeit mit der mindestens erforderlichen Beobachtungszeit nach der Energie-Zeit-Unschärfe übereinstimmt.

Um die Molecular Response Theory auf eine breitere Datenbasis zu stellen, ist es erforderlich, systematische Untersuchung an weiteren Gasen auch mit anderer Molekülstruktur durchzuführen.

Für noch bessere Messergebnisse sollte ein elektro-optischer Detektorkristall aus einem Material verwendet werden, dessen Phononenresonanzen bei höheren Frequenzen liegen als die von ZnTe. Dadurch kann ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis in dem Frequenzbereich erzielt werden, wo sich die Reaktionszeit am deutlichsten auswirkt. Weiterhin kann die Verwendung dünnerer Detektor-Kristalle ebenso eine Verbesserung bezüglich der Verwertbarkeit spezieller Frequenzbereiche bringen.

Ferner werden mit diesem Dokument erstmals die Absorptions- und Dispersionsspektren im THz-Bereich für gasförmiges Methyljodid (CH_3I) und Trifluormethan (CHF_3) im vibronischen Grundzustand veröffentlicht.

ANHANG

A.1 Zitierweise, Symbole und Konstanten

A.1.1 Zitierweise

Im Dokument ist die numerische Quellen-Referenzierung nach IEEE 2006 angewandt. Es gilt außerdem folgende Zitierweise:

Aussage [*Quelle*]. Die Quellenangabe bezieht sich auf die Aussage vor dem Satzzeichen.

Absatz. [*Quelle*] Die Quellenangabe bezieht sich auf den vorhergehenden Absatz.

Aussage [*Quelle*]: *Formel*, bzw. *Aufzählung*

Die Quellenangabe bezieht sich auf die Aussage in diesem Satz und auf die nachfolgende(n) Formel(n), bzw. Aufzählung(en).

A.1.2 Symbole

Auf Grund der großen Anzahl der verwendeten Symbole und bedingt durch Konventionen in der Darstellung physikalischer Zusammenhänge ist eine Doppelbelegung einiger Symbole unvermeidlich. Die richtige Wahl der Symbolbedeutung ergibt sich in diesem Fall aus dem Kontext.

A	Figurenachse des Moleküls
A	Rotationskonstante
A_J	Jitter-Amplitude
B	eine zu A orthogonale Koordinatenachsen im Molekül
B	Rotationskonstante
B_{PD}	Bandbreite des Photodetektors für elektro-optische Detektion
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Zeitkonversionsfaktor zur Umrechnung von Messzeit auf Zeitversatz und zurück
C	eine zu A orthogonale Koordinatenachsen im Molekül
C_{AK}	Zeitkonversionsfaktor zur Skalierung des Autokorrelationssignals
C_{JK}	Gewichtungsfaktor bei der Berechnung der Absorption und Dispersion
d	Dicke des Materials
d_{LB}	Durchmesser der Lochblende
$d\omega$	Differential beim Integrieren über die Kreisfrequenz ω
D_J, D_{JK}, D_{JK}	Zentrifugalverzerrungskonstanten
$e, e(t)$	Fehlersignal (Regeldifferenz)
e	Eulersche Zahl
$E(z, t), E(z, \omega)$	transmittierter THz-Puls, bzw. transmittiertes THz-Spektrum am Ort z
E', E''	Realteil, bzw. Imaginärteil des THz-Spektrums
$E_0(t), E_0(\omega)$	THz-Referenzpuls, bzw. THz-Referenzspektrum

$E_{abstast}$	zeitabhängige Elektrische Feldstärke des Abtast-Pulses
E_{THz}	zeitabhängige Elektrische Feldstärke des THz-Pulses
f_1	Repetitionsrate Abtast-Laser
f_2	Repetitionsrate Pump-Laser
f_J	Jitterfrequenz
f_L	Untere Grenzfrequenz des Photodetektors
f_{rep}	Repetitionsrate eines Lasers
f_s	Abtastfrequenz der Datenerfassungskarte
f_α^\pm, f_k^\pm	Anteile in der Absorptions-, bzw. Dispersionslinienformfunktion
F_1, \dots, F_6	konstante Faktoren in der empirischen Formel zur Datenerfassungszeit
$g_\alpha(\omega)$	Linienformfunktion für Absorption
$g_k(\omega)$	Linienformfunktion für Dispersion
i	Laufvariable für einzelne Positionen im THz-Signal
i	Imaginäre Einheit
I	Trägheitsmoment des Moleküls mit den Komponenten I_A, I_B, I_C bezüglich einer Rotation um die Koordinatenachsen A, B, C des Moleküls
$I(r, z)$	Intensitätsprofil von Laserstrahlen
j_1, j_2, j_Δ	relativer Jitter, bzw. relative Abweichung der Größen $f_1, f_2, \Delta f$ vom Mittelwert
j_B	relativer Jitter der Bandbreite des Photodetektors
$j_s, j_{T_{trig}}$	relativer Jitter der Größen Abtastfrequenz, Triggerperiodendauer
J	Rotationsquantenzahl für den Gesamtdrehimpuls
J_A	Amplituden-Jitter oder Intensitätsrauschen
J_T	Timing-Jitter, Phasenrauschen bzw. Frequenz-Jitter
$J(z, t)$	Stromdichte in Materialprobe
k	Anzahl der elektrischen Abtastungen einer Messperiode / eines Messzeitfensters
k_{max}	Anzahl der elektrischen Abtastungen, die eine vollständige THz-Signalform aufnehmen
$k(\omega)$	komplexe Ausbreitungskonstante
K	Anzahl der Stützstellen im Fourier-transformierten Spektrum
K	Quantenzahl für den Drehimpuls um die Figurenachse des Moleküls
l	Laufvariable in Summen
l_{12}, l_{23}	Bindungslängen im symmetric-top Molekül
$\vec{l}(t)$	Orientierungsvektor im induzierten Dipol

L	Absorptionslänge
L_{Res}	Resonatorlänge
\vec{L}	gesamter Drehimpuls des Moleküls, mit dem Anteil \vec{L}_A in Richtung Figuren- achse A
M	Molare Masse
M^2	Beugungsmesszahl für Laserstrahlen
n	Brechungsindex, mit n_0 als frequenzunabhängigem und $n(\omega)$ als frequenzabhän- gigem Anteil
N_{eff}	effektive Anzahl der optischen Abtastungen pro THz-Zyklus
N_{int}	Anzahl der Abtast-Pulse, über die der Photodetektor integriert
N_{max}	Anzahl der Abtast-Pulse, die eine vollständige THz-Signalform abtasten
p	Zahl der gemittelten THz-Scans
$\vec{p}(t)$	gesamtes Dipolmoment
$\vec{p}_i(t)$	induziertes Dipolmoment
\vec{p}_p	permanentes Dipolmoment
$P(z, t)$	elektrische Polarisierung
P_{ges}	gesamte Ausgangsleistung des Lasers
P_{LB}	transmitierte Leistung hinter der Lochblende
P_{max}	Pulsspitzenleistung des Lasers
Q	elektrischer Ladungsunterschied im Dipol
r	Abstand von der Laserstrahlmitte
s_i	i -ter Messwert, von Datenerfassungshardware aufgezeichnet
\bar{s}_i	Mittelwert aller über p Scans gemittelten Messwerte s_i
(s_i)	Folge aller einzelnen Messwerte s_i eines THz-Scans (Datenvektor)
(\bar{s}_i)	Folge aller gemittelten Messwerte \bar{s}_i eines THz-Scans (Datenvektor)
t	Zeit
t_1	Periodendauer des Pump-Pulszuges
t_2	Periodendauer des Abtast-Pulszuges
t_{refl}	Zeit zwischen registriertem Hauptpuls und der Reflexion
t_{max}	Dauer einer vollständigen Messperiode
T	Temperatur
T_j	Jitter-Periode

ν	Schwingungs-Quantenzahl
w	Führungsgröße (Sollwert) im Regelkreis
w_0	Durchmesser der Laser-Strahltaile
$w(z)$	Durchmesser des Laserstrahls an der Stelle z
$W(J, K)$	Rotationsenergie des Moleküls
W_{Puls}	Pulsenergie der Pump- und Abtast-Laser
z	Ausbreitungsrichtung des THz-Pulses oder der Laser-Strahlung
$\alpha(\omega)$	Leistungsabsorptionskoeffizient
$\alpha_{JK}(\omega)$	Beitrag des Übergangs $J \rightarrow J+1, K$ zum Leistungsabsorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$
χ	komplexe elektrische Suszeptibilität, mit dem Realteil χ' und dem Imaginärteil χ''
ΔE	Differenz zweier Energieniveaus
Δf	Repetitionsratendifferenz
Δf_{soll}	extern vorgegebene Repetitionsratendifferenz
ΔJ	mögliche Änderung von J auf Grund von Absorption oder Emission
$\Delta k(\omega)$	Dispersion
$\Delta k_{JK}(\omega)$	Beitrag des Übergangs $J \rightarrow J+1, K$ zur Dispersion $\Delta k(\omega)$
ΔK	mögliche Änderung von K auf Grund von Absorption oder Emission
$\Delta \vec{L}$	Veränderung des Drehimpulses durch Absorption
ΔL_{Res}	Veränderung der Resonatorlänge
Δt_{Puls}	Pulsdauer von Abtast- oder Pump-Laser
$\Delta \tau_{AK}$	Pulsdauer auf der Zeitskala der Autokorrelation
$\Delta \omega$	Linienbreite (FWHM), mit den Anteilen natürliche Linienbreite $\Delta \omega_n$, Dopplerbreite $\Delta \omega_d$, Druckverbreiterung $\Delta \omega_p$
$\Delta \omega_J$	Linienbreite des Übergangs $J \rightarrow J+1, K$
Δz_{min}	räumliche Auflösung bei τ_{min}
$\delta f_1, \delta f_2, \delta \Delta f, \delta T$	absoluter Jitter, bzw. absolute Abweichung der Größen $f_1, f_2, \Delta f, T$ vom Mittelwert
$\delta \phi$	Phasenrauschen
$\delta \nu$	Frequenzauflösung
$\delta \nu_{max}$	Maximale Frequenzauflösung
$\delta \omega$	Dopplerverschiebung der Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle

$\partial/\partial t$	partielle Ableitung
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz elektromagnetischer Strahlung
ν_{JK}	Übergangsfrequenz
ν_{\max}	Reale Obergrenze des analysierbaren THz-Bereiches
$\nu_{\max,th}$	Theoretische Obergrenze des analysierbaren THz-Bereiches
ν_{\min}	Untergrenze des analysierbaren THz-Bereiches
ϕ	Phase innerhalb eines Signals
ϕ_i	Phase des elektrischen THz-Signals bei s_i
Φ	Phasenbeziehung zwischen zwei Signalen
$\Phi_{Trig-THz}$	Phasenbeziehung zwischen Triggerevent und elektrischem THz-Signal
θ	Voller Divergenzwinkel der Laserstrahlung
$\tau(t)$	Zeitversatz Abtast- /THz-Puls
τ_c	molekulare Reaktionszeit
τ_{\max}	Zeitversatz Abtast- /THz-Puls, bei dem die Phasenverschiebung 2π beträgt, entspricht einer THz-Zyklusdauer
τ_{mess}	Zeitversatz Abtast- /THz-Puls, welcher durch das Messzeitfenster aufgenommen wird
τ_{\min}	Minimale Zeitauflösung
τ_{nom}	Nominale Zeitauflösung
τ_p	mittlere Zeit zwischen zwei Molekülstößen
ω	Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle
$\bar{\omega}$	Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle
ω'	Integrationsvariable bei der Kramers-Kronig-Relation
ω_{JK}	Übergangskreisfrequenz
∞	unendlich
$^\circ$	Grad

A.1.3

Konstanten

c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	299792458 m/s
e	Eulersche Zahl	2,71828 ...
π	Kreiszahl	3,14159 ...
h	Planck-Konstante	$6,626 \cdot 10^{-34} Js$
k	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} J/K$
u	Atomare Masseneinheit	$1,661 \cdot 10^{-27} kg$
μ_0	magnetische Feldkonstante	$1,257 \cdot 10^{-6} Vs/Am$
ϵ_r	Permittivitätszahl	> 1

A.2 Literaturverzeichnis

- [1] B. S. Williams, „Terahertz quantum-cascade lasers“, *nature photonics*, Bd. 1, pp. 517-525, 2007.
- [2] D. H. Auston, A. M. Johnson, P. R. Smith und J. C. Bean, „Picosecond optoelectronic detection, sampling, and correlation measurements in amorphous semiconductors“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 37, Nr. 4, pp. 371-373, 1980.
- [3] M. G. Krishna, S. D. Kshirsagar und S. P. Tewari, „Terahertz Emitters, Detectors and Sensors: Current Status and Future Prospects“, 2012. [Online]. Available: <http://www.intechopen.com/books/photodetectors/thz-detectors-emitters-and-sensors-current-status-and-future-prospects>. [Zugriff am 13.12.2013].
- [4] Tektronix, inc., „technique primer 47W-7209: sampling oscilloscope techniques“, 1989. [Online]. Available: http://www.cbtricks.com/miscellaneous/tech_publications/scope/sampling.pdf. [Zugriff am 16.12.2012].
- [5] H. Harde, R. A. Cheville und D. Grischkowsky, „Terahertz studies of collision-broadened rotational lines“, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 101, Nr. 20, pp. 3646-3660, 1997.
- [6] H. Harde, Werkstoffe der Elektrotechnik - Skript zur Vorlesung für Studierende der Elektrotechnik und des Wirtschaftsingenieurwesens, Hamburg: Helmut Schmidt Universität - Universität der Bundeswehr Hamburg, 2001.
- [7] H. Niedrig, Hrsg., Bergmann Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3, Berlin: de Gruyter, 2004.
- [8] W. Weißgerber, Elektrotechnik für Ingenieure 3, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [9] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter und C. Fattinger, „Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Bd. 7, Nr. 10, pp. 2006-2015, 1990.
- [10] D. H. Auston, K. P. Cheung und P. R. Smith, „Picosecond photoconducting Hertzian dipoles“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 45, Nr. 3, pp. 284-286, 1984.
- [11] I. Wilke und S. Sengupta, „Nonlinear Optical Techniques for Terahertz Pulse Generation and Detection—Optical Rectification and Electrooptic Sampling“, in *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications*, Boca Raton, CRC Press, 2007, pp. 41-72.
- [12] E. F. Plinski, „Terahertz photomixer“, *Bull. Pol. Ac.: Tech.*, Bd. 58, Nr. 4, pp. 463-470, 2010.

- [13] S. Fatholouloumi, E. Dupont, C. W. I. Chan, Z. R. Wasilewski, S. R. Laframboise, D. Ban, A. Mátyás, C. Jirauschek, Q. Hu und H. C. Liu, „Terahertz quantum cascade lasers operating up to 200 K with optimized oscillator strength and improved injection tunneling“, *Opt. Express*, Bd. 20, Nr. 4, pp. 3866-3876, 2012.
- [14] L. Yu-Tong, W.-M. Wang, L. Chun und S. Zheng-Ming, „High power terahertz pulses generated in intense laser-plasma interactions“, *Chin. Phys. B.*, Bd. 21, Nr. 9, 2012.
- [15] P. R. Smith, D. H. Auston, A. M. Johnson und W. M. Augustyniak, „Picosecond photoconductivity in radiationdamaged silicononsapphire films“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 38, Nr. 1, pp. 47-50, 1981.
- [16] R. A. Cheville, „terahertz time domain spectroscopy with photoconductive antennas“, in *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications*, Boca Raton, CRC Press, 2007, pp. 1-40.
- [17] „Wikipedia: Frequenzspektrum“, [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Frequenzspektrum>. [Zugriff am 13.12.2012].
- [18] D. Mittleman, Hrsg., *Sensing with Terahertz Radiation*, Berlin: Springer, 2003.
- [19] A. Yariv, *Introduction to Optical Electronics*, New York Chicago San Francisco Atlanta Dallas Montreal Toronto London Sydney: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [20] E. Hecht, *Optik*, München Wien: Oldenbourg Verlag, 2005.
- [21] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch und H. Schmidt, *Optik für Ingenieure*, Berlin Heidelberg: Springer, 2005.
- [22] B. Kolner und D. Bloom, „Electrooptic Sampling in GaAs Integrated Circuits“, *IEEE J. Quant. Electron.*, Bd. QE22, Nr. 1, pp. 79-93, 1986.
- [23] Z. Jiang, F. G. Sun und Q. Chen, „Electro-optic sampling near zero optical transmission point“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 74, Nr. 9, pp. 1191-1193, 1999.
- [24] L. Rade und B. Westergren, Hrsg., *Springers Mathematische Formeln*, Berlin Heidelberg New York Barcelona Honkong London Mailand Paris Singapur Tokio: Springer, 2000.
- [25] J. Valdmanis, G. Mourou und C. W. Gabel, „Picosecond electro-optic sampling system“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 41, Nr. 3, pp. 211-212, 1982.
- [26] A. Bartels, A. Thoma, C. Janke, T. Dekorsy, A. Dreyhaupt, S. Winnerl und M. Helm, „High-resolution THz spectrometer with kHz scan rates“, *Opt. Express*, Bd. 14, Nr. 1, pp. 430-437, 2006.
- [27] X.-C. Zhang und Q. Wu, „7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 70, Nr. 14, pp. 1784-1786, 1997.

- [28] X.-C. Zhang und Q. Wu, „Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 71, Nr. 10, pp. 1285-1286, 1997.
- [29] C. Kübler, R. Huber, S. Tübel und A. Leitenstorfer, „Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with GaSe electro-optic sensors: Approaching the near infrared“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 85, Nr. 16, pp. 3360-3362, 2004.
- [30] E. D. Palik, Hrsg., *Handbook of Optical Constants of Solids II*, San Diego London Boston New York Sydney Tokio Toronto: Academic Press, 1998.
- [31] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser und A. Leitenstorfer, „Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 76, Nr. 22, pp. 3191-3193, 2000.
- [32] E. D. Palik, Hrsg., *Handbook of Optical Constants of Solids*, San Diego London Boston New York Sidney Tokyo Toronto: Academic Press, 1998.
- [33] G. Gallot, J. Zhang, R. W. McGowan, T.-I. Jeon und D. Grischkowsky, „Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 74, Nr. 23, pp. 3450-3452, 1999.
- [34] H. J. Bakker, G. C. Cho, H. Kurz, Q. Wu und X.-C. Zhang, „Distortion of terahertz pulses in electro-optic sampling“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Bd. 15, Nr. 6, pp. 1795-1801, 1998.
- [35] G. Gallot und D. Grischkowsky, „Electro-optic detection of terahertz radiation“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Bd. 16, Nr. 8, pp. 1204-1212, 1999.
- [36] P. A. Elzinga, F. E. Lytle, Y. Jiang, G. B. King und N. M. Laurendeau, „Pump/Probe Spectroscopy by Asynchronous Optical Sampling“, *Appl. Spectr.*, Bd. 41, Nr. 1, pp. 2-4, 1987.
- [37] P. A. Elzinga, R. J. Kneisler, F. E. Lytle, Y. Jiang, G. B. King und N. M. Laurendeau, „Pump/probe method for fast analysis of visible spectral signatures utilizing asynchronous optical sampling“, *Appl. Opt.*, Bd. 26, Nr. 19, pp. 4303-4309, 1987.
- [38] C. Janke, M. Först, M. Nagel, H. Kurz und A. Bartels, „Asynchronous optical sampling for high-speed characterization of integrated resonant terahertz sensors“, *Opt. Lett.*, Bd. 30, Nr. 11, pp. 1405-1407, 2005.
- [39] T. Yasui, E. Saneyoshi und T. Araki, „Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 87, Nr. 6, 2005.
- [40] Thorlabs, „Asynchronous Optical Sampling (ASOPS)“, [Online]. Available: <http://www.thorlabs.de/catalogpages/v20/1250.pdf>. [Zugriff am 21.11.2013].

- [41] GigaOptics GmbH, „HASSP-THz High Resolution THz spectrometer“, [Online]. Available: <http://femtocomb.com/documents/hassp-thz.pdf>. [Zugriff am 21.11.2013].
- [42] C. E. Shannon, „Communication in the presence of noise“, *Proc. IRE*, Bd. 37, Nr. 1, pp. 10-21, 1949.
- [43] M. Meyer, *Signalverarbeitung: analoge und digitale Signale, Systeme und Filter*, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [44] J.-R. Ohm und H. D. Lüke, *Signalübertragung: Grundlagen der digitalen und analogen Nachrichtenübertragungssysteme*, Heidelberg Dordrecht London New York: Springer, 2010.
- [45] B. Masta, „Synchronous waveform averaging: Magic bullet for noise“, *Interstellar Research*, 2013. [Online]. Available: <http://www.daqarta.com/tm01.htm>. [Zugriff am 21.11.2013].
- [46] A. Bartels, F. Hudert, C. Janke, T. Dekorsy und K. Köhler, „Femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy at kilohertz-scan-rates over nanosecond-time-delays without mechanical delay line“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 88, Nr. 4, pp. 041117-041117-3, 2006.
- [47] B. Heinemann, C. J. Fox und H. Harde, „Improved Fast Scanning TeraHz Pulse System“, *Ultrafast Phenomena XVI - Springer Series in Chemical Physics*, Bd. 92, pp. 684-686, 2009.
- [48] D. J. Jones, E. O. Potma, J.-X. Cheng, B. Burfeindt und Y. Pang, „Synchronization of two passively mode-locked, picosecond lasers within 20 fs for coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy“, *Rev. Sci. Instrum.*, Bd. 73, Nr. 8, pp. 2843-2848, 2002.
- [49] M. C. Gross, M. Hanna, K. M. Patel und S. E. Ralph, „Spectral method for the simultaneous determination of uncorrelated and correlated amplitude and timing jitter“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 80, Nr. 20, pp. 3694-3696, 2002.
- [50] E. H. Böttcher und D. Biberg, „Detection of pulse to pulse timing jitter in periodically gain-switched semiconductor lasers“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 54, Nr. 20, pp. 1971-1973, 1989.
- [51] D. A. Leep und D. A. Holm, „Spectral measurement of timing jitter in gain-switched semiconductor lasers“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 60, Nr. 20, pp. 2451-2453, 1992.
- [52] J.-H. Tang und Y.-C. Wang, „Pulse-width jitter measurement for laser diode pulses“, *Chin. Phys. Lett.*, Bd. 23, Nr. 10, pp. 2756-2758, 2006.
- [53] B. Heinemann, *Zeitaufgelöste Terahertz-Spektroskopie am Chlorwasserstoff - Diplomarbeit*, Hamburg: Helmut Schmidt Universität - Universität der Bundeswehr Hamburg, 2004.

- [54] C. H. Townes und A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, New York: Dover Publications, inc., 1975.
- [55] C. N. Banwell und E. M. McCash, *Molekülspektroskopie*, München: Oldenbourg Verlag, 1999.
- [56] J. Zhao, *Zeitaufgelöste THz-Spektroskopie an Polymeren, Silizium und Ammoniak*, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003.
- [57] A. Yariv, *Quantum electronics*, New York: John Wiley & Sons, inc., 1975.
- [58] H. Harde, J. Zhao und J. Pfuhl, *Ausbreitung von THz-Impulsen in resonanten und nichtresonanten Medien*, Hamburg: Universität der Bundeswehr Hamburg.
- [59] M. Kulp, „Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien“, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Bd. 79, Nr. 7-8, pp. 495-510, 1932.
- [60] D. Meschede, Hrsg., *Gerthsen Physik*, Berlin Heidelberg New York: Springer, 2002.
- [61] G. Birnbaum, A. A. Maryott und P. F. Wacker, „Microwave absorption by the nonpolar gas CO₂“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 22, p. 1782, 1954.
- [62] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Berlin Heidelberg New York: Springer, 2007.
- [63] J. C. Maxwell, „Über Boltzmanns Theorem betreffend die mittlere Verteilung der lebendigen Kraft in einem System materieller Punkte“, *Cambridge Phil. Trans.*, Bd. 12, Nr. 3, p. 347, 1879.
- [64] I. H. Hertel und C.-P. Schulz, *Atom-, Molekul- und Optische Physik*, Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- [65] H. A. Lorentz, *Proc. Amsterdam Akad. Sci.*, Bd. 8, p. 591, 1906.
- [66] J. Galica, S. Gierszal und E. Mis-Kuzminska, „Pressure Broadening of J=1-0 Rotational Line of the CHF₃ Molecule in an Electric Field“, *Physica Scripta*, Bd. 53, pp. 648-652, 1995.
- [67] H. Harde und D. Grischkowsky, „Coherent transients excited by subpicosecond pulses of terahertz radiation“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Bd. 8, Nr. 8, pp. 1642-1651, 1991.
- [68] GigaOptics GmbH, *GigaJet Twin 20/20 User's manual*, 2006.
- [69] J. Eichler und H. J. Eichler, *Laser*, Berlin Heidelberg New York: Springer, 2006.
- [70] Physik Instrumente (PI), *Datenblatt PI: unpackaged stack actuators - P-010.00H*.
- [71] GigaOptics GmbH, *Timing Stabilization Unit TL-1000/S Operating Manual*, 2006.
- [72] J. Lunze, *Regelungstechnik 1*, Berlin Heidelberg New York: Springer, 2007.

- [73] GigaOptics GmbH, *Large-Area Photoconductive THz Emitter Tera-SED Operating Manual*, 2009.
- [74] A. Dreyhaupt, S. Winnerl, T. Dekorsy und M. Helm, „High-intensity terahertz radiation from a microstructured“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 86, Nr. 12, 2005.
- [75] GigaOptics GmbH, *Data sheet Tera-SED 3*, 2009.
- [76] Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology*, New York: Springer, 2009.
- [77] New Focus, Inc., *125-MHz Photoreceivers Models 1801 and 1811, user's guide*, 2001.
- [78] „Wikipedia: Wasser“, [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasser>. [Zugriff am 26.09.2012].
- [79] Universität der Bundeswehr Hamburg, *Autokorrelations-Interferometer Modell 500: Bedienungsanleitung*.
- [80] B. Richter, *Charakterisierung von Antennen zur Terahertz-Spektroskopie - Studienarbeit*, Hamburg: Helmut Schmidt Universität - Universität der Bundeswehr Hamburg, 2005.
- [81] H. Harde, *Seminar zur Quantenoptik: Ultrakurze Lichtimpulse - Grundlagen*, Hamburg: Universität der Bundeswehr Hamburg, 1992.
- [82] International Organization for Standardization, *International Standard ISO 11146-1: Lasers and laser-related equipment - Test methods for laser beam widths, divergence angles and beam propagation ratios - Part 1*, 2005.
- [83] X.-C. Zhang und Q. Wu, „Ultrafast electro-optic field sensors“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 68, Nr. 12, pp. 1604-1606, 1996.
- [84] H. Harde, J. Zhao, M. Wolff, R. A. Cheville und D. Grischkowsky, „THz Time-Domain Spectroscopy on Ammonia“, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 105, Nr. 25, pp. 6038-6047, 2001.
- [85] W. Martienssen, Hrsg., *Landolt-Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series, Group II, Volume 24, Subvolume C*, Berlin Heidelberg: Springer, 2002.
- [86] J. K. Vij und Y. P. Kalmykov, „On the internal field correction in far-infrared absorption of highly polar molecules in neat liquids and dilute solutions“, *J. Chem Phys*, Bd. 99, Nr. 4, pp. 2506-2510, 1993.
- [87] J. K. Vij und F. Hufnagel, „A high-frequency rotational mode in acetonitrile and methyl iodide in dilute solutions“, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 150, Nr. 3-4, pp. 211-216, 1988.
- [88] J. K. Vij und F. Hufnagel, „Millimetre- and submillimetre-wave laser spectrometer for liquids: power and refractive index spectra of acetonitrile and methyl iodide“, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Bd. 22, Nr. 9, pp. 749-755, 1989.

- [89] A. De Michele, A. Moretti und D. Pereira, „Optically pumped $^{13}\text{CD}_3\text{I}$: new terahertz laser transitions“, *Appl. Phys. B*, Bd. 103, pp. 659-662, 2011.
- [90] S. F. Dyubko, A. V. Svich und L. D. Fesenko, „Submillimeter laser emission of CH_3I molecules excited by CO_2 laser radiation“, *Opt. Spectrosc.*, Bd. 37, Nr. 1, p. 118, 1974.
- [91] K.-i. Saitow, H. Ohtake, N. Sarukara und K. Nishikawa, „Terahertz absorption spectra of supercritical CHF_3 to investigate local structure through rotational and hindered rotational motions“, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 341, pp. 86-92, 2001.
- [92] K.-i. Saitow, D. Kajiya und K. Nishikawa, „Dynamics of density fluctuation of supercritical fluid mapped on phase diagram“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 126, Nr. 2, pp. 422-423, 2004.
- [93] H. Harde, N. Katzenellenbogen und D. Grischkowsky, „Terahertz coherent transients from methyl chloride vapor“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Bd. 11, Nr. 6, pp. 1018-1030, 1994.
- [94] „GESTIS-Stoffdatenbank: Iodmethan“, [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Zugriff am 12.12.2011].
- [95] International Union of Pure and Applied Chemistry, „Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report)“, *Pure & Appl. Chem.*, Bd. 70, Nr. 1, pp. 217-235, 1998.
- [96] W. Martienssen, Hrsg., Landolt-Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series, Group II, Volume 24, Subvolume A, Berlin Heidelberg: Springer, 1998.
- [97] „GESTIS-Stoffdatenbank: Trifluormethan“, [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Zugriff am 12.12.2011].
- [98] W. Martienssen, Hrsg., Landolt-Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series, Group IV, Volume 21, Subvolume A, Berlin Heidelberg New York: Springer, 2002.
- [99] „GESTIS-Stoffdatenbank: Brommethan“, [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Zugriff am 12.12.2011].
- [100] Krishnaji und G. P. Srivastava, „Microwave absorption in methyl halides“, *Phys. Rev.*, Bd. 109, Nr. 5, pp. 1560-1563, 1958.
- [101] „GESTIS-Stoffdatenbank: Chlormethan“, [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/b/031600.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Zugriff am 12.12.2011].

- [102] H. Harde, R. A. Cheville und D. Grischkowsky, „Collision-induced tunneling in methyl halides“, *J. Opt. Soc. Am. B*, Bd. 14, Nr. 12, pp. 3282-3292, 1997.
- [103] W. Heisenberg, „Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik“, *Zeitschrift für Physik*, Bd. 43, Nr. 3-4, pp. 172-198, 1927.
- [104] R. Müller und H. Wiesner, „Die Energie-Zeit-Unbestimmtheitsrelation - Geltung, Interpretation und Behandlung im Schulunterricht“, [Online]. Available: <https://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/ifdn-physik/quant7.pdf>. [Zugriff am 16.11.2013].
- [105] N. C. J. van der Valk und P. C. M. Planken, „Effect of a dielectric coating on terahertz surface plasmon polaritons on metal wires“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 87, 2005.
- [106] W. H. Miller, *A Treatise on Crystallography*, Cambridge: For J. and J. J. Deighton; etc., 1839.
- [107] „Wikipedia: Bias tee“, [Online]. Available: URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Bias_tee. [Zugriff am 05.10.2013].

A.3 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
A/D	analog-digital
AR	Anti-Reflex
arctan	Arkustangens
ASOPS	Asynchronous Optical Sampling
a.u.	arbitrary units (sinngemäß für ‘ohne Einheit’)
BBO	Beta-Bariumborat
BNC	Bayonet Neill Concelman (eine genormte Steckverbindung)
bzw.	beziehungsweise
CHW	Cauchy-Hauptwert
COTS	commercial of the shelf (kommerziell erhältlich)
DBM	double-balanced mixer
DR	Doppelreflexionen
engl.	englisch
eo	elektro-optisch
et al.	et alii (und andere)
f	Fokusslänge
fs	Femto-Sekunde
FWHM	Volle Linienbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)
GaAs	Gallium-Arsenid
GHz	Gigahertz
Gl.	Gleichung
GVD	group velocity dispersion
h	Stunde
hPa	Hektopascal
HSU	Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg
Hz	Hertz
Im	Imaginärteil
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
ln	natürlicher Logarithmus
m	Meter
MB	Megabyte
mbar	Millibar
MHz	Megahertz
mm	Millimeter
mrad	Milliradian
MS/s	Mega-Samples pro Sekunde

Nd:YVO ₄	Neodym-Yttriumvanadat
nJ	Nanojoule
nm	Nanometer
ns	Nanosekunde
OC	output coupler (Auskoppelspiegel)
p.	page (Seite)
pp.	pages (Seiten)
PC	Personal Computer
PCI	Peripheral Component Interconnect (ein Bus-Standard)
PD	Photodetektor
pin	positive intrinsic negative
PI-Regler	Regler mit proportionalem und integrierendem Anteil
ppm	parts per million
ppb	part per billion
ps	Pikosekunde
Re	Realteil
s.	siehe
Si	Silizium
SMB	Sub-Miniatur-B (eine genormte Steckverbindung)
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
SP	Service-Pack
Tab.	Tabelle
TTDS	THz Time-Domain Spektroskopie
THz	Terahertz (10^{12} Hz)
Ti:Sa	Titan-Saphir
USB	Universal Serial Bus
V	Volt
W	Watt
z. B.	zum Beispiel
ZEE	Zentrales Elektronisches Entwicklungslabor
ZMKE	Zentrales Mechanisches Konstruktions- und Entwicklungslabor
ZnTe	Zink-Tellurid

A.4 Verzeichnis der verwendeten Geräte, Komponenten und Software

A.4.1 Geräte

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Serien- Nummer	Einstellungen	Sonstiges
Doppel-Laser Ti:Sa	GigaOptics	GigaJet Twin 20/20	GJT20/20-4	-	-
Kopplungsein- heit	GigaOptics	TL-1000 S	TL1106- 111-005	Inp.Gain: 5k Int: lock 2 nd Int: 1 μ BW: 330 n P-Gain: 08:30 Uhr Outp.Att: 04:30 Uhr	-
Laser Nd:YVO ₄	Coherent	0171-896-52 Verdi-5W	99059B	5,5 W 532 nm	Pumplaser für den Pump- Oszillator im GigaJet Twin
Laser Nd:YVO ₄	Coherent	0171-896-52 Verdi-5W	99231B	5,5 W 532 nm	Pumplaser für den Abtast- Oszillator im GigaJet Twin
Kühler	FerroTec Cor- poration	FT230	B 06200008C	P: 10,0 °C I: 10,0 sec D: 2,4 sec SV: 21,5 °C	Für GigaJet und Verdi
Spannungs- quelle	Rho- de&Schwarz	NGM 70/0.5	117.7110.15/ 262	12 V	für TeraSED
Datenerfas- sungskarte	GaGe Applied Technologies	CompuScope CS8329	A2700257/C 8000257	verschiedene	-
Spannungs- quelle	Rho- de&Schwarz	NGT 35	191.2019.02/ 1095	± 15 V	2x15V für Fotodetektor

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Serien- Nummer	Einstellungen	Sonstiges
PC	Siemens	Simatic Panel PC 870	SVP PO904065	-	Taktrate: 1266 MHz RAM: 512 MB FSB: 133 MHz ATI Rage Mobility 128
Funktions- generator	Hewlett Packard	3325A	2652A24314	FREQ: 30 kHz AMPTD: -11 dBm Function: sinus Signal: rear only	-
Spektrometer, IR	Ocean Optics	USB 2000	USB2G5341	-	-
Oszilloskop	Tektronix	DPO 4054	DPO4054 C012590	verschiedene	-
Drucksensor	MKS Instruments	220DA	5xx0 000501965	-	bis 5000 mbar
Druckanzeige	MKS Instruments	PR 4000- F2V1N	14515 G	-	-
Spektruman- alysator	ADVANTEST	R3361BH	9173 0822	verschiedene	9 kHz – 3,6 GHz
90°- Phasenschieber	HSU, ZEE	-	-	-	für Fehlersig- naleinheit, $\Delta f=30$ kHz
Fehlersignal- einheit	HSU, Professur für Lasertechn- ik und Werk- stoffkunde	-	-	Poti: 1,42	Eigenbau nach Schema von GigaOptics

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Serien-Nummer	Einstellungen	Sonstiges
Piezo-Verstärker	Piezomechanik GmbH	SVR 150-3 bip	010306/1677	Offset: 0V Amplitude: 7:30 Uhr	Verstärkung: 31:1 Änderung der RepRate pro Eingangsspannung: 25 Hz/V
Constant Fraction Discriminator	ORTEC	Einschub 473	5449	Switch1: Nal DiscLevel: 0,04 Switch2: C.F. Output: Pos	-
Laser Leistungsmesser	Ophir	Vega P/N 7Z01560	544655	verschiedene	-
Messkopf	Ophir	3A-SH P/N7Z02621	536642	-	bis 3 W
Schrittmotorsteuerung	HSU, ZEE	-	-	-	non COTS
Autokorrelator	HSU, Professur für Lasertechnik und Werkstoffkunde	-	-	-	non COTS

A.4.2 Opto-elektronische und elektronische Komponenten

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Serien-Nummer	Sonstiges
THz-Emitter		TeraSED	#6-4A1	
Fotodetektor	NewFocus	NFO1801-FS-AC-N	-	AC-gekoppelte Version
Photomultiplier	unbekannt	RCA 1P28	-	-
Schrittmotor	Astrosysn	MY4001	-	-

A.4.3 Optische Komponenten

Bezeichnung	Hersteller/Lieferant	Typ	Sonstiges	
Kompressionsspiegel	Layertec	batch Z0107037/041	GVD (700-900 nm): $-65 \pm 20 \text{fs}^2$	
Strahlführungsspiegel	Melles Griot	02MFU003	820 nm	ultrafast
Parabolspiegel THz	HSU, ZMKE	f 50	Kupfer	non COTS
Dünnschichtstrahlteiler	Melles Griot	BPL001	-	für optische Triggererzeugung
Elektro-optischer Kristall	MaTeck	ZnTE (110)	Verschiedene Stärken	Auch mit AR- Beschichtung
Verzögerungsplatte $\lambda/2$	Melles Griot	02WRC035/80 0	Zero Order	800 nm
Glan-Taylor Prisma	Melles Griot	03PTY 101/C		
THz-Drahtgitter- Polarisator	Microtech Instruments	G25-S		

A.4.4 Software

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Version	Bemerkungen
Spektrometer- Software	Ocean Optics, Inc.	OOIBase32	2.0.1.4	750 nm – 900 nm
Messprogramm	HSU, Professur für Lasertechnik und Werkstoffkunde	THzscope	2.0	Autor: B. Heinemann
Simulationssoftware	HSU	Prop6	6.2	Autoren: H. Harde/J. Pfuhl

A.5 Herleitung der Stabilitätskriterien aus Kapitel 1.3.7

A.5.1 Ideale Bedingungen

A.5.1.1 Ideale Pump-Puls-Erzeugung

Entstehen die THz-Pulse und damit auch die durch sie angeregten physikalischen Prozesse mit einer zeitlich konstanten Wiederholrate, dann ist dies die ideale Situation, um diese Prozesse mit messtechnischen Mitteln, wie hier dem THz-Spektrometer, erfassen und auswerten zu können. Nicht nur die zeitliche Lage des zu erfassenden Prozesses, sondern auch die beobachtbare Prozessdauer wird durch die Pump-Repetitionsrate f_2 festgelegt. Es ist also zu fordern $\tau_{\max} = 1/f_2 = \text{const}$ und mit Gleichungen 25 und 26 erhält man:

$$\boxed{j_2 = 0 \text{ oder } j_{\Delta} = -j_1 \frac{\overline{f_1}}{\Delta f}} \quad (\text{Gl. 87})$$

A.5.1.2 Ideales optisches Abtasten

Wenn die Zahl der Abtast-Pulse N_{\max} , welche einen vollständigen THz-Zyklus abtasten, von Scan zu Scan konstant ist, dann gewährleistet dies einen gleich bleibend langen Zeit-Vektor, dem die optischen Abtastungen zugeordnet werden können. Ist darüber hinaus N_{\max} auch zu jedem Zwischenzeitpunkt konstant (zeitliche Ableitung gleich Null), dann ist gewährleistet, dass der i -te Abtast-Puls während jedes Scans die richtige Phase ϕ_i des THz-Pulses abtastet und der Datenerfassung zur Verfügung stellt.

Der Frage, wie sich Δf im Falle einer Fluktuation von f_1 bzw. f_2 verhalten muss, damit $N_{\max} = f_1/\Delta f = \overline{N}_{\max}$ stets konstant bleibt, nähert man sich durch den Ansatz

$$N_{\max} = \frac{\overline{f_1} + \delta f_1}{\Delta f + \delta \Delta f} = \frac{\overline{f_1}}{\Delta f} = \text{const} \quad (\text{Gl. 88})$$

und mit Gleichung 26

$$\frac{\overline{f_1}(1 + j_1)}{\Delta f(1 + j_{\Delta})} = \frac{\overline{f_1}}{\Delta f} = \text{const} . \quad (\text{Gl. 89})$$

Aus Gleichung 89 ist ersichtlich, dass $N_{\max} = \overline{N}_{\max}$ nur zutrifft, wenn $j_{\Delta} = j_1$. Hierin Gleichung 26 eingesetzt führt zu:

$$\boxed{j_{\Delta} = j_1 = j_2} \quad (\text{Gl. 90})$$

Identische relative Timing-Jitter der Repetitionsraten von Abtast- und Pump-Laser sind demnach gleichbedeutend mit einem ebenso identischen relativen Timing-Jitter der Repetitionsraten-differenz; dies sorgt in diesem Fall für die jederzeit konstante Abtastzahl $N_{\max} = \overline{N}_{\max}$.

Durch Erfüllung von Gleichung 90 wäre sichergestellt, dass jederzeit und bei jedem Scan der i -te Abtast-Puls die korrekte Phase ϕ_i des ideal entstandenen THz-Pulses optisch abtastet.

Bemerkenswert ist, dass es sich für die optimale Jitter-Kompensation nach Gleichung 90 um identische relative Abweichungen handelt, und nicht um die absoluten Abweichungen (s. Gleichung 25). Explizit ist die absolute Repetitionsraten-Differenz $\Delta f \neq \overline{\Delta f}$ für diesen Fall nicht konstant zu halten, wenn sich die Frequenz des Abtast- oder Pump-Lasers ändert.

A.5.1.3 Ideales elektrisches Abtasten

Für das elektrische Abtasten ist es unerlässlich, dass die Abtastungen s_i der Datenerfassung zeitlich so positioniert sind, dass in ihnen die Funktionswerte der Phasen ϕ_i der THz-Pulsformen gespeichert werden. Die Abtastfrequenz der Datenerfassung f_s sei hinreichend konstant und nicht mit dem Jitter der Laserpulse verknüpft. Das interne Clock-Signal ist mit ± 1 ppm so genau, dass über einen vollständigen Scan nach der Zeit t_{\max} eine systematische Abweichung auf maximal $\pm 12,5$ % einer einzigen Abtast-Dauer kumulieren würde, bevor das elektrische Abtasten durch das folgende Triggerereignis erneut gestartet wird. Dieser Clock-Jitter tritt zudem statistisch auf und kann deshalb und auf Grund der genannten Dimension vernachlässigt werden.

Wie soeben gezeigt, ist $N_{\max} = \overline{N}_{\max}$ für ein ideales optisches Abtasten eine hinreichende Bedingung. Für das elektrische Abtasten genügt dies jedoch nicht. An einem – etwas übertriebenen – Beispiel wird dies deutlich: Schwankt die Abtast-Pulsrate 10 % um ihren Mittelwert, dann müsste, um N_{\max} konstant zu halten, mit $j_2 = j_1 = j_\Delta = 0,1$ auch die Pump-Pulsrate und damit die Repetitionsraten-Differenz um 10 % nachgeführt werden. Damit variiert aber auch der Zeitversatz $\tau_{\max} = 1/f_2$ bzw. die Scan-Periode (das Messzeitfenster) $t_{\max} = 1/\Delta f$ um 10 %. Es wird sofort klar, dass dadurch beim elektrischen äquidistanten Abtasten des sich mal stauchenden, mal streckenden Signals von Scan zu Scan mehr oder weniger als eine vollständige THz-Pulsform im elektrischen Datenvektor gespeichert wird. Bei der Mittelwertbildung aus mehreren Scans wird die Pulsform verschmiert.

Tatsächlich folgt aus dem Zusammenhang $t_{\max} = 1/\Delta f$, dass für eine verzerrungsfreie Datenerfassung die absolute Repetitionsratendifferenz stets konstant zu halten ist, also

$$j_\Delta = 0, \quad (\text{Gl. 91})$$

was mit Gleichung 90 nur vereinbar ist, wenn f_1 jederzeit konstant ist, also $j_1(t) = 0$.

Für den optischen Anteil am Verfahren ist für die ideale Abtastung also eine Forderung zu erfüllen, die sich nicht mit den Forderungen vereinbaren lässt, die für eine ideale Prozess-Entstehung und für eine ideale elektrische Folgeabtastung des bereits optisch abgetasteten Signals gilt.

Auf Grund der Zeitauflösung des ASOPS-Systems können jedoch Bedingungen angegeben werden, deren Erfüllung dafür sorgen, dass Timing-Jitter keine Auswirkungen auf das Messergebnis hat.

A.5.2 Zulässige Abweichungen

A.5.2.1 Zulässige Abweichung bei der Pump-Puls-Erzeugung

Als für die Puls- oder Prozess-Entstehung hinreichend periodisch können f_1 und f_2 angesehen werden, wenn der maximale Zeitversatz $\tau_{\max} = 1/f_2$ nur weniger als $\pm \frac{1}{2} \tau_{\min}$ (halbe Minimalauflösung) von seinem Mittelwert abweicht, also

$$|\tau_{\max} - \bar{\tau}_{\max}| < \frac{1}{2} \tau_{\min}. \quad (\text{Gl. 92})$$

Nach Einsetzen der Basis-Beziehungen aus Tabelle 1 muss dann

$$\left| \frac{1}{f_2} - \frac{1}{\bar{f}_2} \right| < \frac{\Delta f}{2f_2 f_1}$$

erfüllt sein. Auf Grund des Betrages in obiger Gleichung ist eine Fallunterscheidung durchzuführen. Nach Umformen und unter Verwendung der Gleichungen 25 und 26 erhält man die Stabilitätskriterien für die Differenz der beiden Repetitionsraten:

$$j_{\Delta} > \frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f (2j_1 \bar{f}_1 + 2\bar{f}_1 + \bar{f}_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} < -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad (\text{Gl. 93})$$

$$j_{\Delta} < -\frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f (2j_1 \bar{f}_1 + 2\bar{f}_1 - \bar{f}_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} > -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad (\text{Gl. 93'})$$

A.5.2.2 Zulässige Abweichung beim optischen Abtasten

Als für das optische Abtasten hinreichend periodisch können f_1 und f_2 angesehen werden, wenn die Anzahl der Abtast-Pulse $N_{\max} = f_1/(f_2 - f_1)$, welche bis zur Zeit $t = t_{\max}$ einen vollständigen THz-Zyklus optisch abtasten, nur weniger als $\pm \frac{1}{2}$ von ihrem Mittelwert abweicht, folglich:

$$|N_{\max} - \bar{N}_{\max}| \leq \frac{1}{2} \quad (\text{Gl. 94})$$

und nach Einsetzen der Beziehungen aus Tabelle 1:

$$\left| \frac{f_1}{\Delta f} - \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \right| \leq \frac{1}{2} \quad (\text{Gl. 95})$$

Auch hier führt wieder Umformung nach einer Fallunterscheidung auf die zulässigen relativen Abweichung in Δf :

$$j_{\Delta} > -\frac{\bar{\Delta f}}{2\bar{f}_1 + \bar{\Delta f}} + j_1 \frac{2\bar{f}_1}{2\bar{f}_1 + \bar{\Delta f}} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} < j_1 \quad (\text{Gl. 96})$$

$$j_{\Delta} < \frac{\bar{\Delta f}}{2\bar{f}_1 - \bar{\Delta f}} + j_1 \frac{2\bar{f}_1}{2\bar{f}_1 - \bar{\Delta f}} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} > j_1 \quad (\text{Gl. 96'})$$

A.5.2.3 Zulässige Abweichung beim elektrischen Abtasten

Als für das elektrische Abtasten hinreichend konstant kann Δf angesehen werden, wenn die Anzahl $k_{\max} = f_s / \Delta f = f_s / (f_2 - f_1)$ der elektrischen Abtastungen, welche bis zur Zeit $t = t_{\max}$ einen vollständigen THz-Zyklus elektrisch abtasten, nur weniger als $\pm 1/2$ von ihrem Mittelwert abweicht:

$$|k_{\max} - \bar{k}_{\max}| \leq 1/2 \quad (\text{Gl. 97})$$

oder

$$\left| \frac{f_s}{\Delta f} - \frac{\bar{f}_s}{\Delta f} \right| \leq 1/2 \quad (\text{Gl. 98})$$

Analog zu Gleichungen 25 und 26 wird der relative Jitter der Abtastfrequenz definiert zu $j_s = (f_s - \bar{f}_s) / \bar{f}_s$. Weil Gleichung 98 dieselbe Form aufweist wie Gleichung 95, wird in dieser f_1 konsequent durch f_s , und j_1 durch j_s ersetzt um die Stabilitätsbedingung für das elektrische Abtasten zu erhalten:

$$j_{\Delta} > -\frac{\bar{\Delta f}}{2\bar{f}_s + \bar{\Delta f}} + j_s \frac{2\bar{f}_s}{2\bar{f}_s + \bar{\Delta f}} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} < j_s \quad (\text{Gl. 99})$$

$$j_{\Delta} < \frac{\bar{\Delta f}}{2\bar{f}_s - \bar{\Delta f}} + j_s \frac{2\bar{f}_s}{2\bar{f}_s - \bar{\Delta f}} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} > j_s \quad (\text{Gl. 99'})$$

Die Bedingung für elektrisches Abtasten (Gleichung 99) wurde bisher nur als ein von j_1 unabhängiger Beitrag zu j_{Δ} ausgewertet. Umgestellt nach j_s folgt aus dieser Gleichung aber auch die erforderliche Timing-Genauigkeit der Datenerfassungshardware:

$$j_s > -\frac{\bar{\Delta f}}{2\bar{f}_s} + j_{\Delta} \frac{2\bar{f}_s - \bar{\Delta f}}{2\bar{f}_s} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} > j_s \quad \text{bzw.} \quad (\text{Gl. 100})$$

$$j_s < \frac{\bar{\Delta f}}{2\bar{f}_s} + j_{\Delta} \frac{2\bar{f}_s + \bar{\Delta f}}{2\bar{f}_s} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} < j_s \quad (\text{Gl. 100'})$$

Das heißt, dass der relative Fehlerbetrag der Abtastfrequenz f_s regelmäßig um ca. $\bar{\Delta f} / 2\bar{f}_s$ (hier 40 ppm) größer sein darf, als die relative Abweichung der Repetitionsratendifferenz, was bei der verwendeten Erfassungshardware mit $j_s < \pm 1$ ppm erst dann problematisch werden kann, wenn j_{Δ} an den Rand des stabilen Bereiches für elektrisches Abtasten gelangt.

A.5.3 Erweiterte Stabilitätsgrenzen

Bei der bisherigen Behandlung des Themas wurde die integrierende Wirkung des Photodetektors auf die Abtast-Pulse nicht berücksichtigt. Dieser mittelt wegen seiner Bandbreite B_{PD} über mehrere Pulse, so dass bei der Abtast-Puls-Erzeugung nicht mehr die minimale Zeitauflösung, sondern die nominale Zeitauflösung als maximal zulässige Abweichung gelten muss.

Deshalb muss der Ansatz für die Pump-Puls-Erzeugung aus Gleichung 92 modifiziert werden zu

$$|\tau_{\max} - \bar{\tau}_{\max}| < \frac{1}{2} \tau_{\text{nom}}, \quad (\text{Gl. 101})$$

was über

$$\left| \frac{1}{f_2} - \frac{1}{\bar{f}_2} \right| < \frac{\Delta f}{2f_2 B_{PD}} \quad (\text{Gl. 102})$$

auf die erweiterten Grenzen für stabile Puls-Erzeugung führt:

$$j_{\Delta} > \frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f (2j_B \bar{B}_{PD} + 2\bar{B}_{PD} + f_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} < -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad (\text{Gl. 103})$$

$$j_{\Delta} > -\frac{\bar{f}_2(j_1 \bar{f}_1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{\Delta f (2j_B \bar{B}_{PD} + 2\bar{B}_{PD} - f_2)} - j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} > -j_1 \frac{\bar{f}_1}{\Delta f} \quad (\text{Gl. 103'})$$

Hier wurde auf Grund des streng formalen Vorgehens eine mittlere Bandbreite \bar{B}_{PD} des Photodetektors und deren relative zeitliche Änderung $j_B = (B_{PD} - \bar{B}_{PD}) / \bar{B}_{PD}$ angenommen, um das Ergebnis einfacher zu erhalten. Für die reale Auswertung kann – wie auch in Abbildung 10 b) berücksichtigt – davon ausgegangen werden, dass die Bandbreite des Detektors kurzzeitig konstant und deshalb $j_B = 0$ ist.

Beim optischen Abtasten tasten zwar noch immer alle N_{\max} Abtast-Pulse einen vollständigen THz-Zyklus ab, sie werden aber im Detektor integriert. Damit verringert sich die Gesamtzahl der optischen Abtastungen pro Zyklus effektiv auf $N_{\text{eff}} = N_{\max} / N_{\text{int}}$.

Der Ansatz für optisches Abtasten (Gleichung 94) wird daher modifiziert zu

$$|N_{\text{eff}} - \bar{N}_{\text{eff}}| \leq \frac{1}{2}. \quad (\text{Gl. 104})$$

und unter Verwendung von $N_{\text{int}} = f_1 / B_{PD}$:

$$\left| \frac{B_{PD}}{\Delta f} - \frac{\bar{B}_{PD}}{\Delta f} \right| \leq \frac{1}{2} \quad (\text{Gl. 105})$$

Weil Gleichung 105 dieselbe Form aufweist wie Gleichung 95, wird in dieser f_1 konsequent durch B_{PD} , und j_1 durch j_B ersetzt, um die erweiterten Grenzen für stabiles optisches Abtasten zu erhalten:

$$j_{\Delta} > -\frac{\overline{\Delta f}}{2\overline{B_{PD}} + \overline{\Delta f}} + j_B \frac{2\overline{B_{PD}}}{2\overline{B_{PD}} + \overline{\Delta f}} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} < j_B \quad (\text{Gl. 106})$$

$$j_{\Delta} < \frac{\overline{\Delta f}}{2\overline{B_{PD}} - \overline{\Delta f}} + j_B \frac{2\overline{B_{PD}}}{2\overline{B_{PD}} - \overline{\Delta f}} \quad \text{für} \quad j_{\Delta} > j_B \quad (\text{Gl. 106'})$$

A.6 Lebenslauf des Autors

Persönliche Daten

Geburt: 13.03.1976 in Koblenz
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Kontakt: bernhard.heinemann@live.de

Beruf und Ausbildung

ab 12/2011 Beamter im höheren technischen Dienst in der Bundeswehrverwaltung

09/1998 – 07/2011 Soldat auf Zeit

- 07/2009 – 07/2011 Projektleiter, Bundesamt für Informationsmanagement und Informationstechnik der Bundeswehr, Lahnstein
- 01/2005 – 06/2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Universität der Bundeswehr Hamburg
- 10/2001 – 12/2004 Studium im Fach Elektrotechnik
Fachrichtung Allgemeine Nachrichtentechnik
Universität der Bundeswehr Hamburg
- 09/1998 – 11/2000 Ausbildung zum Offizier

11/1997 – 08/1998 Grundwehrdienst
Fernmelderegiment 920 Kastellaun

07/1997 – 10/1997 Freier Mitarbeiter
Eberz Transporte Bendorf

07/1995 – 06/1997 Ehrenamtliche Vollzeit-Tätigkeit
Kirche Jesu Christi der Heiligen der Letzten Tage

08/1986 – 06/1995 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
Staatliches Kant-Gymnasium Boppard