

# Vorlesung Spezielle Spektroskopie /Laserspektroskopie

Montags, 9-11 (incl. Übungen); Beginn 17.04

**Prof. Ingo Fischer** *Institut für Physikalische Chemie, Raum 221/222*

Tel: 888-6360

Email: [ingo@phys-chemie.uni-wuerzburg.de](mailto:ingo@phys-chemie.uni-wuerzburg.de)

## **Inhalt:**

- Grundlagen der Lasertechnologie,
- Anwendung von Lasern in der Spektroskopie, insbesondere im sichtbaren Spektralbereich, im Ultraviolett und im Vakuum-Ultraviolett (VUV)
- Moderne Methoden der elektronischen Spektroskopie

### **1. Einführung / Phänomenologische Beschreibung**

- a. Anwendungsgebiete
- b. Elemente eines Lasers
- c. Eigenschaften von Laserstrahlung

### **2. Grundlagen der Lasertechnologie**

- a. Modenstruktur des elektromagnetischen Feldes
- b. Schwarzer Strahler, Planck'sche Beschreibung
- c. Einstein-Gleichungen für elektromagnetische Übergänge

### **3. Wechselwirkung Strahlung/Materie**

- a. Wie läuft ein elektromagnetischer Übergang ab
- b. Linienprofile
- c. Linienverbreiterung:
  - i. Natürliche Linienbreite
  - ii. Dopplerverbreiterung
  - iii. Stossverbreiterung
  - iv. Sättigungsverbreiterung

#### **4. Lasertechnologie**

- a. Energiezufuhr (Ratengleichungen und Schwellenbedingungen)
- b. Resonatoraufbau
- c. Pulserzeugung

#### **5. Lasermaterialien und Frequenzbereiche**

- a. Gaslaser
- b. Festkörperlaser
- c. Durchstimbare Laser
- d. Laserdioden

#### **6. Einführung in die nichtlineare Optik**

- a. *Second Harmonic* Generation
- b. VUV Erzeugung
- c. Nichtlineare Ramanspektroskopie

#### **7. Absorptionsspektroskopie mit Lasern**

- a. Laserabsorption allgemein
- b. Photoakustische Spektroskopie
  - i. Wiederholung: Termsymbole & Drehimpulskopplung
  - ii. Obertonspektroskopie
- c. *Cavity Ringdown* Spektroskopie
  - i. Auswahlregeln in der elektronischen Spektroskopie

#### **8. Elektronische Spektroskopie**

- a. Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)
  - i. Schwingungsstruktur elektronischer Übergänge
  - ii. Rotationsstruktur elektronischer Übergänge
- b. Elektronische Spektroskopie vielatomiger Moleküle
- c. Anwendungen der LIF
- d. Photoionisation
- e. Zerfall elektronisch angeregter Zustände (*entfällt*)

## 9. Dopplerfreie Spektroskopie

- a. Überschall-Molekularstrahlen
- b. Doppelresonanz-Methoden
- c. Laser-Photoelektronenspektroskopie

## 10. Spezielle Themen

- a. Spektroskopie in kondensierter Phase
  - i. Matrixisoliations-Spektroskopie
  - ii. Einzelmolekülspektroskopie
  - iii. Spektroskopie in Helium-Tröpfchen
- b. Spektroskopie im extremen UV
  - i. Synchrotronstrahlung
  - ii. Freie-Elektronen Laser

## Literatur:

### Auswahl

C. N. Banwell & E. M. McCash "Fundamentals of Molecular Spectroscopy" (McGraw Hill, 1994)

W. Demtröder, Laserspektroskopie (Springer, Berlin 1991),  
Molekülphysik (Oldenburg, 2003)

A. Ellis/M. Feher/T. Wright „Electronic and Photoelectron Spectroscopy“ (Cambridge, 2005)

H. Haken/H. C. Wolf "Molekülphysik und Quantenchemie" (Springer, Berlin 1998)

M. Hollas "High Resolution Spectroscopy" (Wiley, NY)P. W. Milloni, J. H. Eberly "Lasers"

(Wiley, NY 1988)E. Hecht "Optik" (Oldenburg, München 2005)"Anwendungen des Lasers",

Spektrum der Wissenschaft: Verständliche Forschung (1988)

Bergmann/Schäfer Band 5 „Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten“ (deGruyter 2005)

Originalliteratur

# 1. Einführung

Wichtige Schritte in der Geschichte des Lasers:

- 1916 Einstein postuliert die stimulierte Emission
- 1954 Gordon, Zeiger und Townes entwickeln den Maser
- 1960 Maiman baut den ersten Rubin-Laser
- 1962 Erster Halbleiterlaser
- 1966 Durchstimmbare Farbstofflaser werden entwickelt
- 1981 Femtosekunden-Laser werden entwickelt

## Nobelpreise mit Bezug zur Laserspektroskopie (Auswahl)

- |      |        |   |
|------|--------|---|
| 1964 | Physik | C. H. Townes/N. G. Basov/A. M. Prokhorov<br><i>Grundlagen der Quantenelektronik</i>                                 |
| 1981 | Physik | A. L. Schawlow/N. Bloembergen<br><i>Laserspektroskopie</i>  |
| 1996 | Chemie | R. F. Curl/H. W. Kroto/R. E. Smalley<br><i>Entdeckung der Fullerene (Erz. durch Laserverdampfung)</i>               |
| 1997 | Physik | S. Chu/ C. Cohen-Tannoudji/W. D. Phillips<br><i>Einfangen &amp; Kühlen von Atomen mit Lasern</i>                    |
| 1999 | Chemie | A. Zewail<br><i>Untersuchungen von Übergangszuständen chemischer Reaktionen mittels Femtosekunden-Spektroskopie</i> |
| 2000 | Physik | Z. I. Alferov/H. Kroemer/J. S. Kilby<br><i>Beiträge zur IT, Laserdioden</i>   |
| 2001 | Physik | E. A. Cornell/W. Ketterle/C. E. Wiemann<br><i>Bose-Einstein-Kondensation</i>  |
| 2002 | Chemie | K. Tanaka<br><i>Laserdesorption für die massenspektrom. Analyse von Biomolekülen</i>                                |
| 2005 | Physik | T. Hänsch/J. T. Hall/R. Glauber<br><i>Beiträge zur Entwicklung von Lasergestützter Präzisionsspektroskopie</i>      |

### a. Anwendungen

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Erster Laser: Maiman, 1960 (Rubin-Laser). In den 60er Jahren hieß es: *The Laser is a solution, looking for a problem*. Heute werden Laser in vielen Bereichen der Wissenschaft und Technik eingesetzt. Beispiele: CD Spieler, Scanner-Kassen, Schweißen, Markieren

Medizin: Augenoperationen (Netzhaut „anschweissen“), Tumorthherapie (Photodynamic Therapy, interessante Photochemie), Entfernung von Tätowierungen

Optische Kommunikation (über Glasfasern)

Als Richtstrahlen z. B. im Tunnelbau, Optimierung von Verbrennungsmotoren

Definition von Standards

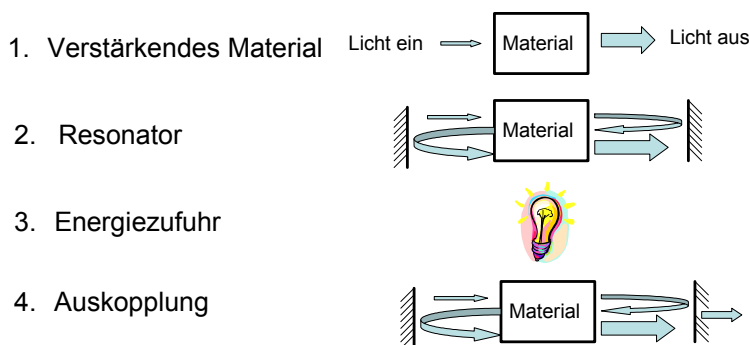
(Noch) science fiction: Laser als Waffen; aber: Verwendung als Richtstrahlen (guiding)

In der allg. Chemie: MALDI-MS, Spurenanalytik, Schwingungsspektroskopie (Raman)

## b. Elemente eines Lasers

Laser steht für **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation; Bestandteile:

- ein Material, welches ein elektromagnetisches Signal (Licht !) verstärkt
- ein (Hohl-) Raum, der dieses Licht hält, und für wiederholte Verstärkung reflektiert (Resonator)
- ein Mechanismus, durch den die als Licht ausgestrahlte Energie zugeführt, bzw. erneuert wird (Pumpe).
- eine Möglichkeit, einen Teil des Lichts aus dem Hohlraum auszukoppeln.



## c. Eigenschaften von Laserstrahlung

- Wellenlänge

Laser existieren bei allen sichtbaren Wellenlängen, sowie im IR. Im Mikrowellenbereich existieren Maser, zeitlich früher als Laser. Schwer zugänglich ist auf der roten Seite des Spektrums der THz Bereich. Die Erweiterung von Laserstrahlung in den blauen Spektralbereich ist immer noch ein aktuelles Thema der Forschung (VUV < 190 nm mittlerweile gut möglich, XUV,  $\lambda < 104$  nm (LiF cutoff) immer noch sehr schwer). Viele Gruppen versuchen sich an Röntgen-Lasern (siehe z.B. <http://vuv-fel.desy.de/>)

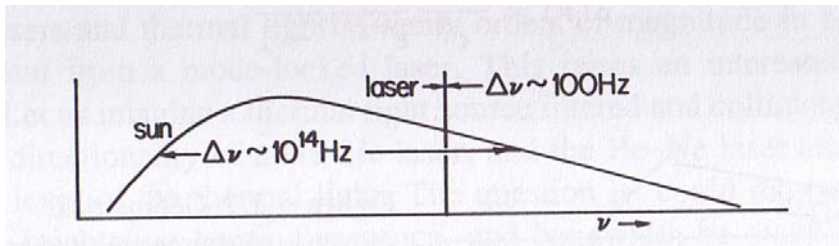
Allerdings ist jeder Lasertyp nur über einen begrenzten Bereich durchstimmbbar.

- Materialien

Sehr viele Materialien können „lasen“ - Gase, Kristalle, Farbstoffe, angeblich sogar Likör. Sehr oft handelt es sich jedoch um atomare bzw. molekulare Übergänge.

- Bandbreite/Monochromatizität

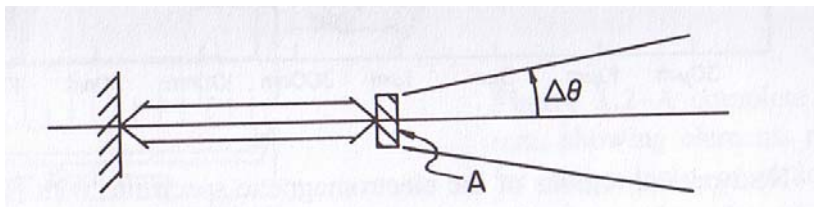
Was monochromatisch heißt, wird später noch geklärt. Es ist möglich Laser mit extrem kleiner Bandbreite zu bauen ( $\Delta\nu=100$  Hz), andere dagegen (Kurzpulslaser) haben  $\Delta\nu>10^{13}$  Hz. Demgegenüber ist die ungefähre Halbwertsbreite des Sonnenspektrums  $\Delta\nu>10^{14}$  Hz



aus Milloni & Eberly, Lasers

- Direktionalität

Laserstrahlung ist gerichtet, weist geringe Divergenz auf. Der Raumwinkel ( $\Omega/r^2$ ), in den Laserlicht abgestrahlt wird, ist durch das Beugungslimit begrenzt, und lässt sich angenähert berechnen durch  $\Delta\Omega \approx \lambda^2/A \approx \Delta\theta$  (mit A= Aperturgröße,  $\theta$ =vertex angle).



aus Milloni & Eberly, Lasers

Aufgabe: Wie groß ist der Raumwinkel, in den 500 nm Licht von einer Fläche von 5 mm<sup>2</sup> abgestrahlt wird, und wie groß die Divergenz /der Öffnungswinkel?

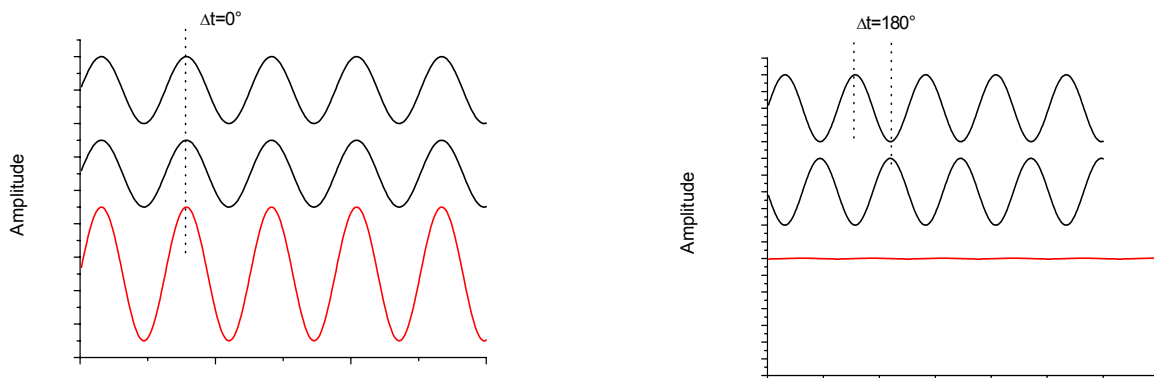
Hinweis: SI Einheit des Raumwinkels ist Steradian, sr=m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. 1 sr entspricht einem Kreissegel mit Öffnungswinkel 65.6°.

- Zeitverhalten

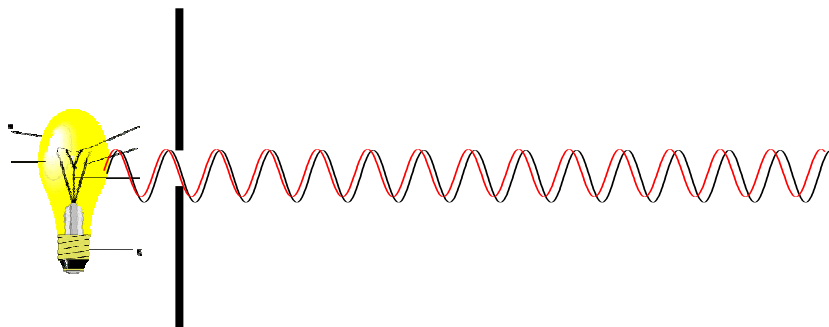
Es gibt Dauerstrichlaser (cw) und gepulste Laser, die ihre Energie in einem kurzen Intervall abstrahlen. Dieses kann bis auf wenige fs (10<sup>-15</sup> s, siehe z.B. Arbeiten in der PC (Kiefer, Engel, Fischer) und EP1 (Gerber, Brixner, Spielmann) reduziert werden. Erinnern Sie sich an die Quantenchemie: Zeit/Frequenz-Unschärfe  $\tau \cdot \delta\nu \geq \hbar$  ; kurze Pulse = große Bandbreite

- Kohärenz

Kohärentes Licht zeigt Interferenzphänomene. Dazu müssen die Lichtwellen eine feste räumliche und zeitliche Phasenbeziehung zueinander haben. In einer typischen Gasentladungslampe („Neonröhre“) wird Licht von angeregten Atomen emittiert, die in keinerlei Beziehung zueinander stehen („zufällig“). Dieses Licht ist inkohärent. Erst wenn diese Atome in einer festen Phasenbeziehung stehen, ihre Emission also nicht zufällig ist, entsteht kohärentes Licht. Laserlicht ist dagegen i.a. (auf einer spektroskopischen Zeitskala) kohärent. Aber Achtung: Ein Laserpuls kann z. B. nur über einen Teilbereich kohärent sein.



Kohärenz kann angenähert werden, wenn ein Teil der Strahlung selektiert wird (z.B. durch eine kleine Blende), dann sind die Phasen nicht mehr statistisch verteilt.



Kohärenzlänge: 
$$l_c = \frac{\lambda \cdot L}{2d}$$
  
(Quellendurchmesser  $d$ , Abstand von Quelle  $L$ )

Kohärenzzeit: 
$$t_c = \frac{1}{2\Delta\nu}$$

- Strahlungsdichte (spectral brightness)

Unter der Strahlungsdichte  $\beta$  versteht man den Energiefluss pro Fläche in einem bestimmten Frequenzbereich, der in einen Raumwinkel  $\Delta\Omega$  abgestrahlt wird

$$\beta = \frac{P}{A \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta\nu} \quad \text{mit}$$

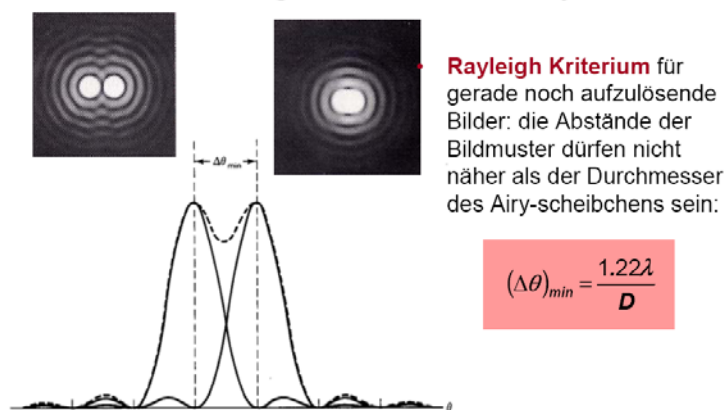
$$\frac{P}{A} = I \text{ (Intensität)} \quad \text{Leistung pro Fläche}$$

$$\frac{P}{A \cdot \Delta\nu} = I_\nu \text{ (spektrale Intensität)}$$

Alle Laser zeichnen sich durch im Vergleich zu konventionellen Lichtquellen vielfach höhere Strahlungsdichten aus ! Die Strahlungsdichte eines kleinen, grünen Laserpointers ist um den Faktor  $10^{12}$  größer als die von Sonnenlicht.

### - Auflösung

Für die Auflösung optischer Instrumente, d.h. die Fähigkeit, Bilder nahe beieinander liegender Objekte zu unterscheiden, gilt im Allgemeinen das Beugungslimit (siehe auch Direktionalität) Abbildungen durch eine kreisförmige Blende erzeugen ein Beugungsmuster aus Ringen (Airy-Muster), die Muster benachbarter Objekte überlappen. Zur Definition der Auflösung wird oft das Rayleigh-Kriterium genommen:



*Bild gestohlen von C. Spielmann*

### - Lambert-Beer Gesetz

In der linearen Spektroskopie gilt für niedrige Lichtintensitäten eine exponentielle Abhängigkeit des durch eine Probe transmittierten Lichts nach dem Lambert-Beer-Gesetz.

$$I = I_0 \cdot 10^{-[c] \cdot \varepsilon(\nu) \cdot \Delta l} \quad I = I_0 \cdot e^{-N \cdot \sigma(\nu) \cdot \Delta l}$$

Es wird entweder mit Konzentration  $[c]$  und Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  (in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) oder mit Teilchendichte  $N$  und Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  (in  $\text{cm}^2$ ) formuliert



## Zusammenfassung 1. & 2. Vorlesung

- Ein Laser besteht aus vier Elementen: 1) einem verstärkenden Material (Lasermedium), 2) einem Resonator, der Licht für wiederholte Verstärkung reflektiert, 3) einem Mechanismus der Energiezufuhr (Pumpe) und 4) eine Möglichkeit, einen Teil des Lichts auszukoppeln. Laserstrahlung zeichnet sich durch geringe Divergenz, hohe Kohärenz und eine hohe Strahlungsdichte  $\beta$  aus.
- Die Feldverteilung von EM-Strahlung in einem Hohlraum im thermischen Gleichgewicht lässt sich durch eine Überlagerung von Moden darstellen, d.h. stehende Wellen mit Amplitude 0 am Rande. Für einen 3-dimensionalen Hohlraum der Länge  $L$  ergibt sich  $\lambda = \frac{2L}{\sqrt{n^2 + m^2 + l^2}}$ , wobei  $n$ ,  $m$  und  $l$  ganze Zahlen sind.
- Die spektrale Modendichte (Anzahl der Moden pro Volumeneinheit und Frequenzintervall),  $n(\nu)$ , ist gegeben durch 
$$n(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$
- Max Planck (1900), Beschreibung der Schwarzkörperstrahlung: Die Energie in einer Mode ist quantisiert,  $E=q h\nu$ , mit der Photonenzahl  $q$ . Die Verteilung der Photonen auf die Moden wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben:  $N_i \sim e^{-E_i/kT}$
- Die spektrale Energiedichte eines schwarzen Strahlers ist das Produkt aus Modendichte und mittlerer Energiedichte pro Mode 
$$\rho(\nu) = n(\nu) \cdot \bar{W} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1}$$
- Die Wahrscheinlichkeit für Absorption, induzierte Emission und spontane Emission (Fluoreszenz) lässt sich mit Hilfe der Einsteinkoeffizienten berechnen.
- Lasertätigkeit beruht auf der induzierten Emission. Daher muss in einem Laser die Rate für induzierte Emission größer sein als für die spontane Emission. Um dies zu erreichen muss mehr als ein Photon in einer Mode sein. Im thermischen Gleichgewicht ist dies für sichtbare Strahlung kaum möglich
- Die Rate für spontane Emission ist proportional  $\nu^3$ . Je größer die Frequenz, desto schwieriger ist es einen Laser zu bauen.

### Zusammenfassung 3. Vorlesung

- Für eine effiziente Energieübertragung muss das molekulare Dipolmoment mit der gleichen Frequenz oszillieren wie das externe Feld, eine Wechselwirkung mit sich zeitlich änderndem Dipolmoment ist notwendig
- Das Übergangsdipolmoment lässt sich quantenmechanisch als Erwartungswert berechnen, z.B gilt für die X-Komponente  $p_E = q_o x = q_o \int \Psi_i^*(r,t) \hat{X} \Psi_k(r,t) dr$ . Aus dem Übergangsdipolmoment lassen sich die Einsteinkoeffizienten berechnen
- $A_{ik}$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Moleküle im angeregten Zustand durch spontane Emission in einen tieferliegenden Zustand übergeht. Es gilt:

$$A_i = \sum_k A_{ik} \quad \text{Die Strahlungslebensdauer } \tau \text{ eines angeregten Zustandes ist } \tau = \frac{1}{A_i}$$

- Lebensdauer eines Zustandes und Halbwertsbreite der Spektrallinie hängen über die Unschärferelation zusammen,  $\delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$ . Dabei entspricht 1 ps etwa  $5.3 \text{ cm}^{-1}$ .
- Das Profil einer Spektrallinie, deren Breite durch die Lebensdauer limitiert ist, lässt sich durch ein Lorentz-Profil beschreiben, mit der Halbwertsbreite  $\delta\omega = \gamma$

$$\frac{I}{I_G} = g(\omega - \omega_0) = \frac{\gamma(2\pi)^{-1}}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

- Der dominierende Linienverbreiterungsmechanismus bei Gasen unter niedrigem Druck ist die Dopplerverbreiterung,  $\delta\nu = \nu_0 \cdot 7.16 \cdot 10^{-7} \sqrt{T/M}$
- Zwischenatomare bzw. -molekulare Kräfte ändern sich bei der Annäherung. Dies führt zu einer Verschiebung und Verbreiterung der Spektrallinie durch elastische Stöße. Aus der Stossverbreiterung lassen sich Informationen über das Differenzpotential der beteiligten Potentialkurven erhalten.
- In Lösung dominieren inelastische Stöße. Sie führen zu einer verkürzten Lebensdauer des angeregten Zustandes, und daher zur Linienverbreiterung.
- Bei Lichtquellen hoher Intensität kann es zur Sättigungsverbreiterung einer Spektrallinie kommen, die im 2-Niveau System zur Gleichbesetzung der Niveaus führt.

## Zusammenfassung 4. Vorlesung

### (Lasertechnologie)

- In Lösung dominieren inelastische Stöße. Sie führen zu einer verkürzten Lebensdauer des angeregten Zustandes, und daher zur Linienverbreiterung.
- Bei Lichtquellen hoher Intensität kann es zur Sättigungsverbreiterung einer Spektrallinie kommen, die im 2-Niveau System zur Gleichbesetzung der Niveaus führt.
- Bedingung für Lasertätigkeit ist eine Besetzungsinversion, da die Rate für induzierte Emission größer sein muss als die Raten für spontane Emission und induzierte Absorption. Da in einem Zwei-Niveaus System durch optisches Pumpen bestenfalls eine Gleichbesetzung erreicht werden kann, werden typischerweise Drei- bzw. Vier-Niveau Systeme verwendet, in denen der untere Laserzustand durch nichtstrahlende Prozesse schnell entleert und der obere schnell gefüllt wird.
- Als Pumpquellen werden Blitzlampen, andere Laser, elektrische Entladungen und chemische Reaktionen eingesetzt.
- Unter der Annahme, dass die Resonatorspiegel ( $r_1, r_2$ ) der wichtigste Verlustfaktor sind, lässt sich eine Schwelleninversion  $\Delta N_T$  berechnen, ab der Lasertätigkeit einsetzt.

$$\Delta N_T = -\frac{1}{2L\sigma(\nu)} \ln(r_1 r_2) \quad (L=\text{Resonatorlänge, } \sigma=\text{Abs. Querschnitt, } r_{1,2}=\text{Reflexion})$$

- Die Anzahl der longitudinalen Moden in einem Laser hängt vom spektralen Profil des Laserübergangs (z. B. dopplerverbreiterte Spektrallinie bei Gaslasern), der Resonatorgeometrie und der Laserschwelle ab. Zusätzlich zu den longitudinalen schwingen noch transversale Moden an, die jedoch i.a. unerwünscht sind
- Die theoretische Linienbreite ist bei gepulsten Lasern durch die Pulsdauer limitiert, bei Dauerstrich (cw-) Lasern dagegen durch die spontane Emission gegeben. In der Praxis wird sie jedoch durch die Stabilität des Aufbaus begrenzt.
- Pulse im ns-Bereich werden durch optische Schalter erzeugt, in denen die Polarisationsebene des Lichts nach Anlegen einer Spannung gedreht wird (Pockels-Zelle).
- Kürzere Pulse (ps & fs) werden durch Mode-Locking erzeugt. Dabei wird den einzelnen Resonatormoden eine feste Phasenbeziehung aufgezwungen.

## Zusammenfassung 5. Vorlesung

- Im HeNe Laser wird He durch Elektronenstoß angeregt und überträgt diese Energie durch Stöße auf Ne. Lasertätigkeit erfolgt aus stoßangeregten Neon-Atomen.
- Excimere sind nur im angeregten Zustand kovalent gebunden sind, z.B. KrF. Sie bilden sich durch Reaktion von angeregten Edelgasatomen mit Halogeniden. Emission in den dissoziativen Grundzustand wird für UV Laser hoher Energie genutzt. Excimer-Laser werden in der Halbleiter-Industrie eingesetzt (Lithographie), aber auch als UV- und VUV-Strahlungsquellen in Forschungslaboratorien.
- Im Stickstoff-Laser wird  $N_2$  in einer Entladung elektronisch angeregt und emittiert auf dem  $C^3\Pi_g \rightarrow B^3\Pi_u$  Übergang. Auf Grund der kurzen Lebensdauer des C-Zustandes (40 ns) ist nur gepulster Betrieb möglich. Der Laser arbeitet ohne Resonator.
- Im  $CO_2$  Laser überträgt  $N_2$  ( $v=1$ ) seine Energie durch Stöße auf  $CO_2$ , das auf dem  $001 \rightarrow 100/020$  (Fermi-Resonanz) Schwingungsübergang emittiert.
- Im Festkörper sind die Energieniveaus oft zu Bändern verbreitert, daher ist optisches Pumpen mit Blitzlampen möglich. Die Laserniveaus selber können entweder verbreitert sein (starke Wechselwirkung im Festkörper, z. B. Titan:Saphir Laser, durchstimbar) oder scharf (schwache Wechselwirkung, z. B. 4f Niveaus im  $Nd^{3+}$ ).
- Farbstofflaser sind die durchstimmbare Lichtquelle schlechthin in Laserlabors. Für Lasertätigkeit wird der  $S_1 \rightarrow S_0$  Übergang von Farbstoffen genutzt. Die Wellenlängenselektion bei durchstimmbaren Lasern erfolgt über Prismen, Gitter oder Etalons (Interferometer), bzw. Kombinationen hiervon.
- In Halbleitern kann der Elektronenübergang vom Leitungs- ins Valenzband bei Anlegen einer äußeren Spannung unter Lichtemission erfolgen (LED's).
- Der Frequenzbereich von Lasern kann durch nichtlineare optische Prozesse erweitert werden. Diese beruhen darauf, dass die dielektrische Polarisation (induziertes Dipolmoment pro Volumen) in starken Lichtfeldern nichtlinear vom Feld abhängt.
- Die induzierten Dipole wirken als Quellen neuer Lichtwellen. Es treten zusätzlich Signale bei harmonischen Obertönen, bzw. im Falle von zwei verschiedenen Eingangsfrequenzen auch Signale bei der Summen- und Differenzfrequenz auf. Damit sind der UV- und der IR-Bereich zugänglich.

## Zusammenfassung 6. Vorlesung

- Die nichtlineare Abhängigkeit der dielektrischen Polarisierung (induziertes Dipolmoment pro Volumen) in starken Lichtfeldern führt zur Erzeugung neuer Lichtwellen. Es treten zusätzlich Signale bei harmonischen Obertönen, bzw. im Falle von zwei verschiedenen Eingangsfrequenzen auch Signale bei der Summen- und Differenzfrequenz auf. Damit sind der UV- und der IR-Bereich zugänglich. Der Prozess ist jedoch nur effizient, wenn die Phasengeschwindigkeit von Eingangs- und Ausgangsfrequenz gleich ist. Die kann bei Verwendung doppelbrechender Kristalle unter einem bestimmten Lichteinfallswinkel erreicht werden
- In Gasen ist eine Frequenzverdreifung auf der blauen Seite einer Absorptionslinie möglich. Dies erlaubt die Erzeugung von Licht im Vakuum-Ultraviolett. Als Materialien kommen Gase mit hoher Polarisierbarkeit in Frage, wie Kr, Xe oder Metaldämpfe. Strahlt man Licht zweier unterschiedlicher Frequenzen ein, treten wiederum Differenz ( $\omega_{DFG} = 2\omega_1 - \omega_2$ )- und Summenfrequenz ( $\omega_{SFG} = 2\omega_1 + \omega_2$ ) auf. Die Prozesse werden als Vierwellenmischung zusammengefasst, da vier Photonen beteiligt sind.
- Bedingung für Raman-Aktivität ist eine Änderung der Polarisierbarkeit, die der Suszeptibilität pro Molekül entspricht. In hinreichend starken Laserfeldern werden auch höhere Ordnungen der Polarisierbarkeit wichtig, auf denen nichtlineare Raman-Techniken beruhen, wie die Hyper-Raman Spektroskopie (Rotationsspektroskopie von  $\text{CH}_4$  oder  $\text{SF}_6$ ).
- Weitere nichtlineare Raman-Techniken sind die stimulierte Raman-Streuung (Kaskadenprozess zur effizienten Erzeugung rotverschobener Strahlung) und die CARS-Spektroskopie (empfindliche Raman-Variante mit guter Ortsauflösung, die auf Vierwellenmischung beruht).
- Die Absorptionsspektroskopie ist eine sehr allgemeine Methode, die in ihrer traditionellen Form relativ unempfindlich ist. Eine Anregung mit Lasern erlaubt empfindliche Varianten der Absorptionsspektroskopie, die auch die Messung sehr schwacher Übergänge ermöglicht. Ein Beispiel ist die Photoakustische Spektroskopie: Die Anregungsenergie wird durch Stöße in Wärme umgewandelt. Dies führt zu einem Druckanstieg, der über ein Mikrofon (Membran als Teil eines Kondensators) in ein elektrisches Signal umgewandelt wird.

## Zusammenfassung 7. Vorlesung

- Mit der Photoakustischen Spektroskopie können Rotations-Schwingungsspektren aufgenommen werden. Ein interessantes Beispiel ist das offenschalige Molekül NO: Im  $^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand des NO wird die Kopplung der Drehimpulse nach dem Hund'schen Fall (a) wichtig für das Verständnis der Rotations-Schwingungsspektroskopie. Für die Termwerte gilt  $F(J, \Omega) = B[J(J+1) - \Omega^2]$

- Eine weitere wichtige Anwendung ist die Obertonspektroskopie: In einem anharmonischen Potential sind auch Übergänge erlaubt, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl  $v$  um mehr als  $\pm 1$  ändert (Obertöne). Diese sind allerdings oft sehr schwach, z.B.  $I(v+1) \approx 0 \cdot I(v)$  bei C-H Schwingungen. Obertonspektroskopie erlaubt es, die Umverteilung von Schwingungsenergie in Molekülen zu untersuchen (IVR).

- Cavity-Ringdown Spektroskopie ist eine weitere empfindliche Variante der Absorptionsspektroskopie. Ein Laserpuls wird in einen hochreflektierenden Resonator eingekoppelt. Bei jedem Umlauf entweicht ein kleiner Teil, der gemessen wird, und eine charakteristische Abklingzeit  $\tau_r$  ergibt. Ist die Wellenlänge in Resonanz mit einem Molekülübergang, so sind die Verluste pro Umlauf besonders hoch und die Abklingzeit wird kürzer.

$$\tau_r = \frac{L}{c[(1-R) + \sigma \cdot N \cdot L]}$$

- Die elektronischen Zustände zweiatomiger Moleküle werden nach  $^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega}$  klassifiziert. Es werden die Projektionen von S und L auf die Symmetrieachse,  $\Sigma$  und  $\Lambda$  (entsprechend  $m_s$  und  $m_l$  bei Atomen) verwendet, die zur Projektion des el. Drehimpulses auf die Achse koppeln,  $\Sigma + \Lambda = \Omega$ . Für homonukleare Moleküle kommt noch die Parität (g bzw. u) dazu, für  $\Sigma$ -Zustände auch die Spiegelsymmetrie (+/-)
- Auswahlregeln bei elektronischen Übergängen:  $\Delta S=0$ ;  $\Delta \Lambda=0, \pm 1$ ;  $g \leftrightarrow u$ ,  $u \leftrightarrow g$ ,  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ ,  $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ ,  $\Delta J=\pm 1, 0$  bzw.  $\Delta J=\pm 1$  für  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  Übergänge. Für Moleküle mit schweren Atomen sind  $\Lambda$  und  $\Sigma$  keine guten Quantenzahlen mehr, sondern nur noch J und  $\Omega \Rightarrow j_j$ -Kopplung.

## Zusammenfassung 8. & 9. Vorlesung

- Die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) ist eine hervorragende Methode für die elektronische Spektroskopie. In der Anregungsspektroskopie wird die gesamte Fluoreszenz als Funktion der Anregungsenergie gemessen, in der Emissions-spektroskopie wird die Fluoreszenz in einem Spektrometer dispersiert.
- Die Klassifizierung elektronischer Zustände in mehratomigen Molekülen erfolgt nach den irreduziblen Darstellungen der molekularen Punktgruppe, die sich den Charakter- tafeln entnehmen lassen. Als Auswahlregel für elektronische Übergänge gilt, dass das Symmetrieprodukt der irreduziblen Darstellungen von Anfangszustand, Endzustand und Übergangsdipol-Operator die totalsymmetrische Darstellung der Punktgruppe enthalten muss:  $\Gamma_{\Psi^*(el)} \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\Psi''(el)} \supset \Gamma_{tot}$ . Die Symmetrien der verschiedenen Operatoren lassen sich ebenfalls der Charaktertafel entnehmen.
- Die Schwingungsstruktur elektronischer Spektren wird durch das Franck-Condon (FC) Prinzip beschrieben. Quantenmechanisch stellen die FC-Faktoren das Überlappungs- integral der Schwingungswellenfunktionen in Anfangs- und Endzustand dar. Grosse Geometrieunterschiede führen zu Spektren mit vielen Banden, geringe Unterschiede führen zu Spektren, die von wenigen intensiven Banden dominiert werden.
- Jeder elektronische Übergang weist eine Rotationsfeinstruktur auf, mit P-Zweig ( $\Delta J = -1$ ), R-Zweig ( $\Delta J = +1$ ) und Q-Zweig ( $\Delta J = 0$ , nicht bei  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$  Übergängen). Die Rota- tionsstruktur der Bande hängt vom Unterschied zwischen B' und B'' ab. Die Linien- positionen lassen sich durch eine Parabel beschreiben, die bei B' < B'' im R-Zweig ei- nen Umkehrpunkt durchläuft (Bandenkopf), bei B' > B'' dagegen im P-Zweig.
- Für die Intensität der LIF Signale gilt:  $I_{i \rightarrow k} \sim N_i \cdot A_{ik}$ , d.h. die Besetzungszahl  $N_i$  kann aus dem Spektrum ermittelt werden. Da diese wiederum von der Temperatur abhängt, lässt sich die LIF z.B. zur Analyse von Verbrennungsprozessen einsetzen. Sie liefert die Konzentration und Temperatur kleiner Moleküle in Abhängigkeit vom Ort.
- Eine weitere wichtige Nachweismethode neben Absorption und Fluoreszenz ist die Photoionisation. Mit einem ersten Photon wird ein höherer Zustand angeregt, der durch ein zweites Photon ionisiert wird. Unter typischen Bedingungen lassen sich da- bei fast alle absorbierten Photonen nachweisen.

## Zusammenfassung 10. Vorlesung

- Als Faustregel in der elektronischen Spektroskopie gilt: Übergänge, die mit der Anregung bindender Elektronen in antibindende Orbitale verknüpft sind, sind intensiv, z. B.  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge in ungesättigten Systemen. Übergänge, die mit der Anregung nichtbindender Elektronen in antibindende Orbitale verknüpft sind, treten meist nur mit geringer Intensität auf ( $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge).
- In erster Näherung tauchen in den elektronischen Spektren mehratomiger Moleküle nur totalsymmetrische Schwingungen auf. Schwingungsprogressionen weisen darauf hin, dass sich die Geometrie der entsprechenden Normalkoordinate bei der Anregung ändert.
- Die Trennung der Wellenfunktionen bzw. des Übergangsmomentes in einen elektronischen und einen Schwingungsterm beruht auf der Born-Oppenheimer-Näherung. Wenn diese nicht gut ist, muss für eine Diskussion der Auswahlregeln die Symmetrie des Produktes aus elektronischer und Schwingungswellenfunktion beachtet werden
 
$$\Gamma_{\Psi^*(el)} \otimes \Gamma_{\Theta^*(vib)} \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\Psi^*(el)} \otimes \Gamma_{\Theta^*(vib)} \supset \Gamma_{tot}$$
 Formal verbotene Übergänge erscheinen dann (meist mit geringer Intensität) im Spektrum. Man spricht von vibronischer Kopplung, bzw. Herzberg-Teller-Kopplung. Nicht-BO Phänomene (nicht-adiabatische Prozesse), in denen solche Kopplungen sehr stark sind, sind Gegenstand aktueller Forschung



## Zusammenfassung 11. Vorlesung

- Die größte Herausforderung in der elektronischen Spektroskopie ist die Überwindung des Doppler-Effekts. Eine Methode dazu ist die Zwei-Photonen-Spektroskopie. Das zu untersuchende Atom/Molekül absorbiert dabei je ein Photon aus gegenläufigen Laserstrahlen, die jeweils die halbe Anregungsenergie haben. Dabei hebt sich die Dopplerverschiebung genau auf.
- Ganz allgemein haben Zwei-Photonen-Prozesse andere Auswahlregeln:  $\Delta J, \Delta l = 0, \pm 2$ , sowie  $g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$ . Die Symmetrie des entsprechenden Operators erschließt sich aus der Charaktertafel.
- Die Expansion von Molekülen, gemischt mit einem Trägergas, unter hohem Druck ins Vakuum lässt sich als adiabatische Expansion beschreiben, die mit einer Abkühlung verbunden ist. Die innere Energie der Moleküle wird durch Stöße mit dem Trägergas in kinetische Energie des Trägergases umgewandelt. Dabei entsteht ein Überschall-Molekularstrahl mit hoher Strömungsgeschwindigkeit, aber schmaler Geschwindigkeitsverteilung. Laserlicht wird senkrecht zum Molekularstrahl eingestrahlt, die Dopplerverbreiterung dadurch minimiert. Durch die Abkühlung liegen die Moleküle nur in wenigen Rotations- und Schwingungszuständen vor. Daher tauchen nur wenige Linien im Spektrum auf, die sich leicht zuordnen lassen.
- Zahlreiche laserspektroskopische Methoden lassen sich mit Molekularstrahlen kombinieren. Besonders wertvoll ist die Photoionisation mit massenspektrometrischem Nachweis der Ionen. Sie kombiniert die Spektroskopie angeregter Zustände mit Masseninformation.
- Wenn in kalten Molekularstrahlen Drei-Körper-Stöße dominieren, kommt es zur Kondensation, und damit zur Bildung schwach gebundener Aggregate, so genannter Cluster. Hier kann es sich um Aggregate mit dem Stoßgas handeln, also Molekül/ Edelgas-Cluster, aber auch um Molekül-Cluster
- Diese Erlauben das gezielte Studium schwacher Bindungskräfte unter wohldefinierten Bedingungen: Elektrostatische Wechselwirkungen, Induktion und Dispersion beeinflussen die Bindungsverhältnisse.

## Zusammenfassung 12. Vorlesung

- Cluster erlauben es, bestimmte Aspekte der Chemie in der kondensierten Phase unter wohldefinierten Bedingungen zu studieren. Aufgrund der Bedeutung schwacher Bindungen in der Biologie werden auch zunehmend Cluster von Biomolekülen untersucht
- In Clustern (aber nicht nur da) liegen oft mehrere Strukturisomere vor. Eine Unterscheidung ermöglicht die Methode des spektralen Lochbrennens (spectral hole burning, SHB). Laser 1 wird über den elektronischen Übergang durchgestimmt, ein zweiter Laser wird dagegen fest auf einen bestimmten Übergang des Clusters abgestimmt. Stammen die Banden im Spektrum von Laser 1 vom gleichen Isomer wie das Signal von Laser 2, so macht sich dies als „Loch“ im Spektrum von Laser 2 bemerkbar.
- Photoelektronenspektroskopie (PES) ermöglicht (a) die Bestimmung von Ionisierungsenergien und damit von Bindungsenergien, und (b) das Konzept des Molekülorbitals mit einer experimentellen Observablen zu verknüpfen (Koopman's Theorem)
- Leider ist die Auflösung der PES schlecht. Daher wurden neue Konzepte entwickelt, in denen die Lichtquelle durchgestimmt wird und nur Elektronen ohne kinetische Energie detektiert werden (Zero Kinetic Energy PES). Typischerweise liegt die Energieauflösung bei  $1 \text{ cm}^{-1}$  oder kleiner und ermöglicht sogar Rotationsauflösung. In vielen ZEKE-Experimenten stammt das Elektronensignal aus hochangeregten Rydbergzuständen, einige  $\text{cm}^{-1}$  unterhalb der Ionisationsgrenze. Bei Anlegen eines gepulsten elektrischen Feldes werden sie feldionisiert, und das Elektron anschließend nachgewiesen. In diesen Rydbergzuständen befindet sich das äußerste Elektron weit weg vom Molekülrumpf. Dessen Struktur ist daher identisch mit der des Kations. Rydbergzustände zeigen quasiklassisches Verhalten, und lassen sich sehr gut im Rahmen des Bohr'schen Atommodells beschreiben (Korrespondenzprinzip).
- Die Struktur des neutralen Grundzustandes lässt sich durch Photodetachment des Anions untersuchen. Das experimentelle Vorgehen ist dem in der PES sehr ähnlich, auch die Spektren werden ähnlich interpretiert. Allerdings ist die notwendige Photonenenergie kleiner, da das äußerste Elektron in Anionen schwächer gebunden ist.
- Übergangszustände chemischer Reaktionen (Stosskomplexe) lassen sich durch Photodetachment untersuchen, da instabile Stosskomplexe oft als Anionen gebunden sind.