

4.1) Wovon hängt die Linienbreite eines optischen Übergangs ab?

Lebensdauer des angeregten Zustands (Heisenberg-Unschärfe)

4.2) Was bedeutet homogene und inhomogene Linienbreite?

homogen: Teilchen besitzen dieselbe Linienform & gleiche Breite

inhomogen: Gesamtlinie aus verschiedenen verschobene Einzellinien

4.3) Welche Effekte tragen zur Vergrößerung der homogenen Linienbreite bei?

Lebensdauererweiterung, Kollisions-/Dephasierungsprozesse

4.4) Welche Effekte tragen zur Vergrößerung der inhomogenen Linienbreite bei?

Doppler verbreiterung, Umgebungsvariation (z.B. mikroskop. Felder, H-Bindungen, Matrixeffekte)

4.5) Was bedeuten die T_1 , T_2 und T_2' Zeiten. Wie hängen Sie zusammen? T_1 : Populationsrelaxationszeit, T_2 : Kohärenzzeit, T_2' : Dephasierungszeit $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'}$ **4.6) Ein Molekül wurde durch einen Lichtpuls in einen S_1 -Zustand mit $v=10$ angeregt.**

Welche Deaktivierungsprozesse können im Molekül ablaufen und definieren Sie diese.

vibrational Abregung: Energieverlust innerhalb Elektronenzustand, Interne Konversion: Nichtstrahlender Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ Intersystem Crossing: Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ durch Spinkkehr, Fluoreszenz: Strahlender Übergang $S_1 \rightarrow S_0$, Phosphoreszenz: strahlender Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ **4.7) Welche Eigenschaften muss ein Material erfüllen, damit als Lasermedium verwendet werden kann.**

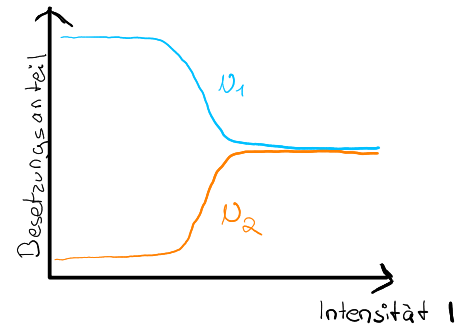
Ermöglichen von Besetzungsinversion, Besitzen strahlender Übergänge mit Verstärkung

Aufgabe 16: Einstein-Koeffizienten (II)

Zeigen Sie, dass in einem Zweiniveausystem bei resonanter Lichteinstrahlung bestenfalls eine Gleichbesetzung der Niveaus erreicht werden kann. Vernachlässigen Sie dabei zunächst die spontane Emission. Formulieren Sie dann die Differentialgleichung zusätzlich mit der spontanen Emission. Skizzieren Sie die Besetzungen der Niveaus N_1 und N_2 als Funktion der Lichtintensität I .

Zweiniveausystem: unterer Zustand (mit E_1 & N_1) & angeregtem Zustand (E_2 , N_2)Änderung N_1 & N_2 durch Wechselwirkung mit Licht ($h\nu = E_2 - E_1$)→ Stimulierte Absorption: Übergang $N_1 \rightarrow N_2 \Rightarrow$ Wahrscheinlichkeit $\sim N_1$ & $u(\nu)$, Rate durch B_{12} bestimmt→ Stimulierte Emission: " $N_2 \rightarrow N_1 \Rightarrow$ " $\sim N_2$ & $u(\nu)$, " B_{21} "→ Spontane Emission: " " \Rightarrow " $\sim N_2$, bestimmt durch A

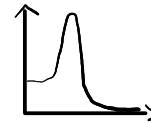
$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12} N_1 u(\nu) + B_{21} N_2 u(\nu) + A N_2 \quad \text{ohne spontane Emission} \rightarrow B_{12} N_1 u(\nu) = B_{21} N_2 u(\nu)$$

**Aufgabe 17: Verbreiterung von Spektrallinien**

a) Eine rein homogen verbreiterte Resonanzlinie ist Lorentz-förmig, eine rein inhomogen verbreiterte Gauß-förmig. Begründen Sie dies.

• rein homogen: FT einer Exponentialfkt. von $\tau \Rightarrow$ Lorentzkurve

• rein inhomogen: Überlagerung Lorentzkurven zu Normalverteilung



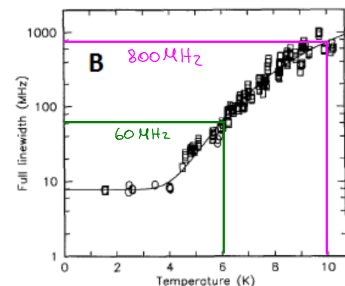
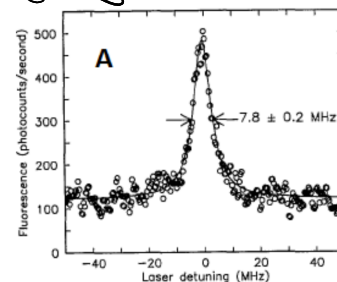
b) Wodurch werden inhomogene Verbreiterungen in der Gasphase hauptsächlich verursacht? Was ist unter Standardbedingungen die Hauptursache für inhomogene Verbreiterung in flüssiger und fester Phase?

• Dopplereffekt führt zu Verbreiterung durch Bewegung der Teilchen

• STD-Bed., fl./feste Phase: Wechselwirkung mit chem. Umgebung

c) Abbildung A zeigt eine Resonanzlinie eines einzelnen Pentacen Moleküls in einer p-Terphenyl-Matrix bei 1,5 K. In Abbildung B ist die Abhängigkeit der (homogenen) Linienbreite von der Temperatur dargestellt. Zur Linienbreite tragen T_1 - und T_2' -Prozesse gemäß

$$\Delta\nu_{FWHM} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot T_1} + \frac{1}{\pi \cdot T_2'}$$

bei. Der T_1 -Prozess ist nicht temperaturabhängig, der T_2' -Prozess hingegen schon. Entnehmen Sie dem Diagramm die T_1 -Zeit sowie T_2' bei 6 und 10 K.

$$\Delta\nu_{FWHM} = 7.8 \pm 0.2 \text{ MHz} \approx 7.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad \nu_{FWHM}(6\text{K}) \approx 60 \text{ MHz} = 6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad \nu_{FWHM}(10\text{K}) \approx 800 \text{ MHz} = 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 \text{ nicht temperaturabhängig} \rightarrow \frac{1}{\pi T_1} = \text{const.} \rightarrow \Delta\nu_{FWHM} = \frac{1}{2\pi T_1} \rightarrow T_1 = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu_{FWHM}} = \frac{1}{2\pi \cdot 7.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}} = 2.04 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

$$T_2' \text{ temperaturabhängig} \Rightarrow \Delta\nu_{FWHM} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2'} \rightarrow T_2' = \left(\pi \cdot \left(\Delta\nu_{FWHM} - \frac{1}{2\pi T_1} \right) \right)^{-1}$$

$$\rightarrow T_2'(6\text{K}) = \left(\pi \cdot \left(6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} - \frac{1}{2\pi \cdot 2.04 \cdot 10^{-8} \text{ s}} \right) \right)^{-1} = 6.10 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$T_2'(10\text{K}) = \left(\pi \cdot \left(8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} - \frac{1}{2\pi \cdot 2.04 \cdot 10^{-8} \text{ s}} \right) \right)^{-1} = 4.02 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

d) Die Temperaturabhängigkeit von T'_2 lässt sich über

$$\frac{1}{\pi \cdot T'_2} = \frac{1}{\pi \cdot T'_2(T \rightarrow \infty)} \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}$$

beschreiben. Errechnen Sie $T'_2(T \rightarrow \infty)$ und ΔE .

Hinweis: Aus T'_2 bei zwei verschiedenen Temperaturen können diese Werte errechnet werden.

$$\frac{1}{\pi \cdot T'_2} = \frac{1}{\pi \cdot T'_2(T \rightarrow \infty)} \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} \rightarrow \ln \left(\frac{T'_2(T \rightarrow \infty)}{T'_2} \right) = \frac{\Delta E}{k_B \cdot T} \rightarrow \Delta E = -\ln \left(\frac{T'_2(T \rightarrow \infty)}{T'_2} \right) \cdot k_B \cdot T = \ln \left(\frac{T'_2(6K)}{T'_2(10K)} \right) \cdot \left(\frac{k_B \cdot 6K \cdot 10K}{10K - 6K} \right) = 5,63 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

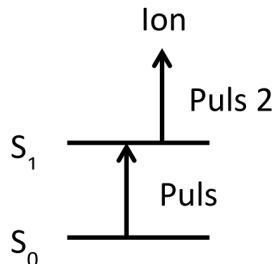
$$\Rightarrow T'_2(T \rightarrow \infty) = T'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} = 6,10 \cdot 10^{-3} \text{ s} \cdot \exp \left(-\frac{5,63 \cdot 10^{-22} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 6K} \right) = 9,53 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Aufgabe 18: Spektroskopische Methoden zur Beeinflussung der homogenen Linienbreite am Beispiel der Lasermassenspektroskopie

Die natürliche Lebensdauer eines S_1 -Zustandes eines Moleküls betrage 10 ns. Der S_1 wird durch einen Laser 1 resonant angeregt. Diese Aufgabe beschreibt den Ansatz, die Lebensdauer des S_1 -Zustandes durch eine zusätzliche Laseranregung in einen weiteren (noch höher angeregten) Zustand (Ion) zu beeinflussen. Der Einsteinkoeffizient für diesen zweiten Schritt aus dem S_1 -Zustand zum Ion beträgt $B_{S_1 \rightarrow \text{ion}} = 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Der Ionisationslaser habe eine Pulslänge von 100 ns (Intensität = const. während dieser Zeit), eine Wellenlänge von 300 nm und eine Pulsenergie von 10 mJ, die auf 1 mm² fokussiert wird.

a) Wie groß ist die optische Pumprate vom S_1 ins Ion (setzen Sie die Laserintensität I als Photonen/(s·cm²) ein!)?



$$\tau(S_1) = 10 \text{ ns} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ s} \quad B_{S_1 \rightarrow \text{ion}} = 10^{-16} \text{ cm}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2 \quad t_{\text{Puls}} = 100 \text{ ns} = 10^{-7} \text{ s} \quad \lambda_{\text{Laser}} = 300 \text{ nm} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m} \quad E_{\text{Puls}} = 10 \text{ mJ} = 10^{-2} \text{ J}$$

$$A_{\text{Puls}} = 1 \text{ mm}^2 = 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$k = B_{S_1 \rightarrow \text{ion}} \cdot I \quad I = \dot{n} \frac{h\nu}{A} \quad \dot{n} = \frac{E}{A \cdot t} = \frac{10^{-2} \text{ J}}{10^{-6} \text{ m}^2 \cdot 10^{-7} \text{ s}} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot (10^{-6} \text{ m}^2)^{-1} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) Der Experimentator beobachtet während des Prozesses die Fluoreszenz (möglich, denn nicht alle Moleküle werden ionisiert). Welche künstlich veränderte Lebensdauer würde er nun in der Linienbreite des S_1 finden. Der Laserpuls 1 ist an während auch Laserpuls 2 an ist.

$$\tau_{S_1-S_0} = \frac{1}{k} = \frac{1}{10^{-3} \text{ s}^{-1}} = 1000 \text{ s}$$

Aufgabe 19: Streuung von Laserlicht in Wasser

Eine Schwingungsmode von Wasser hat eine Anregungsenergie von 3400 cm⁻¹.

a) Welche Effekte werden beobachtet, wenn Wasser mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 400 nm bei Raumtemperatur bestrahlt wird?

- Streuung (Rayleigh-Streuung, bei hohem I auch Raman-Streuung)
- geringe Absorption
- bei hohem I : nichtlineare Effekte

b) Wie weisen Sie diese Effekte nach und wie viele Signalpeaks erwarten Sie?

Raman-Spektroskopie

→ Rayleigh-Streuung ohne Filter

→ Raman-Streuung mit Notch-/Edge-Filter

⇒ Stokes vs. Anti-Stokes (schwächer)

→ nichtlineare Effekte: Weißlicht-Kontinuum/Plasma-Emission (breites kontinuierliches Signal)

⇒ 2 Signale: 1× für Rayleigh Streuung & 1× Stokes-Raman-Signal

$$\text{Rayleigh-Linie} \Rightarrow 400 \text{ nm} \Rightarrow \tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{400 \text{ nm}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Stokes-Raman} \Rightarrow \tilde{\nu}_{\text{Stokes}} = 25000 - 3400 = 21600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Stokes}} \approx 463 \text{ nm}$$

c) Schätzen Sie die Reihenfolge der registrierten Intensitäten der Peaks ab und begründen Sie Ihre Aussage.

Rayleigh-Linie bei 400 nm, höchste Intensität

Stokes-Raman-Bande bei ~463 nm → sehr viel schwächer (10^{-6} - 10^{-8} Größenordnungen geringer)