

Pflichtmodul PC-M
**Spektroskopie und Mikroskopie
komplexer Systeme I (SMKS* I)**

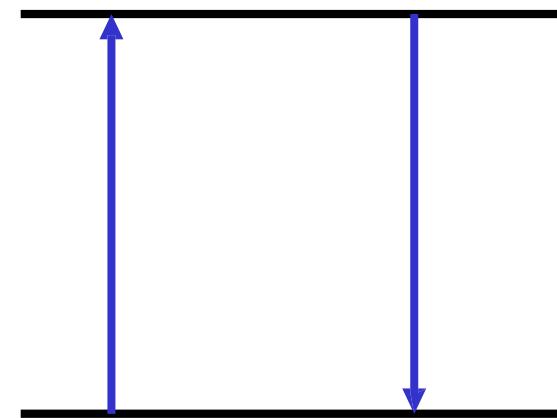
Kapitel 2: Resonanz

- Klassische mechanische Resonanz
- Quantenmechanische Resonanz (grundlegende Linienform, Wechselwirkungen)
- Prozesse bei Anregung und Emission
- Experimentelle Linienform: molekulare und experimentelle Effekte

Claus Seidel, Jan Meisner, Ralf Kühnemuth, Peter Gilch
Lehrstuhl für molekulare physikalische Chemie
HHU Düsseldorf

2.1 Der zentrale Prozess der Spektroskopie: Die Resonanz

- Energie/Intensität I einer elektromagnetischen Welle
- Klassische Resonanzen und quantenmechanische Eigenzustände
- Übergänge zwischen Eigenzuständen
- Die Bohr'sche Resonanzbedingung für Absorption und Emission:



2.1 Der zentrale Prozess der Spektroskopie: Die Resonanz

Die Spektroskopie in unserer engeren Definition behandelt die Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischen Wellen.

Auf einen ortsfesten „Betrachter“ (z.B. ein Molekül) wirken durch EM-Wellen oszillierende elektrische und magnetische Felder.

Diese Wirkung ist dann besonders ausgeprägt, wenn gilt:

Die Natur der molekularen Resonanz können sehr unterschiedlich sein, Rotation, Schwingung, el. Anregung, Spin-Flip gewisse Prinzipien gelten aber für alle Resonanztypen.

Im Folgenden gehen wir (wie bei der AdM-Vorlesung) davon aus, dass die molekularen Freiheitsgrade voneinander unabhängig sind, d.h.:

Später werden wir sehen, dass es sehr wohl zu Interaktionen kommt

Resonanz – Klassisch und Quantenmechanisch

Resonanzphänomene kennt man in der klassischen Physik (Mechanik, Elektrodynamik) und in der Quantenmechanik. Die Natur der molekularen Resonanz kann sehr unterschiedlich sein, sehr viele (fast alle?) Prinzipien gelten aber für alle Typen.

Beispiele aus Physik:

Klassisch	Quantenmechanisch

Bei klassischen Resonanzeffekten kommt es zu einer erhöhten Energieaufnahme und einer extrem hohen Amplitude

Wir werden uns in diesem Kurs nur mit der Resonanz von QM-Objekten (Atome, Moleküle, Festkörper) beschäftigen. Viele Ergebnisse über klassische Resonanzen haben aber auch in der QM Gültigkeit. Daher werden wir zunächst Ergebnisse über die klassische Resonanz wiederholen.

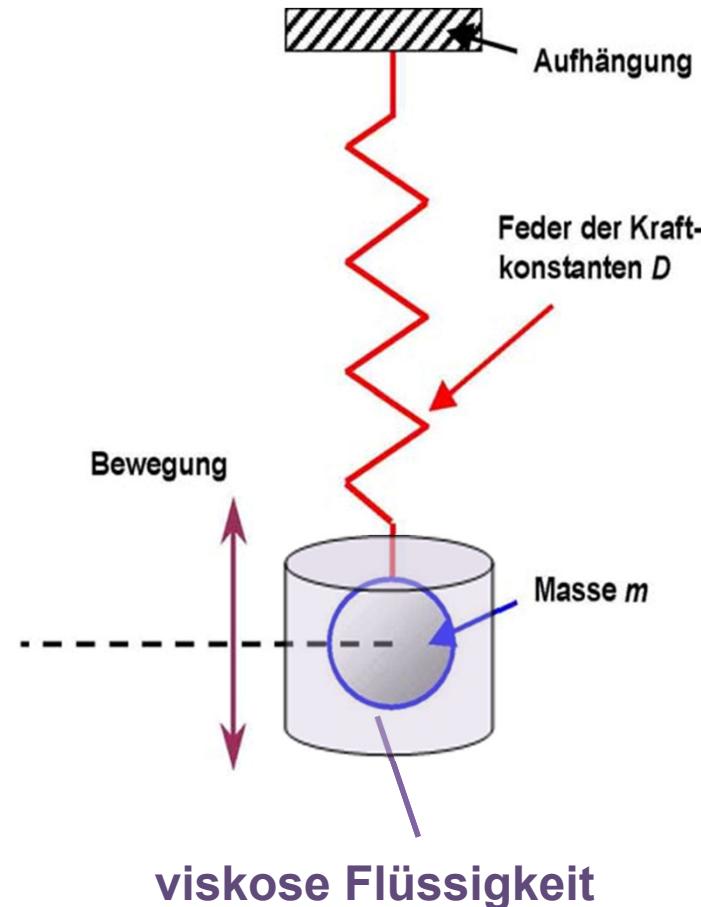
2.2 Die klassische mechanische Resonanz: Das Federpendel

Bei der Behandlung der klassischen Resonanz beschränken wir uns auf ein einfaches Modellsystem:

Gedämpfter harmonischer Oszillator

Experiment:

Der Oszillatator wird zunächst nur einmal angestoßen (ausgelenkt). Es ist offensichtlich, dass die Schwingung nach einiger Zeit abklingt. Daraus resultiert eine Frequenz-Unschärfe (Heisenberg, bzw. Ungenauigkeit bei Frequenzmessung)



2.2 Die klassische mechanische Resonanz: Das Federpendel

Gedämpfter harmonischer Oszillator

(1) Beschleunigungskraft:

m: Masse

(2) Harmonische Feder:

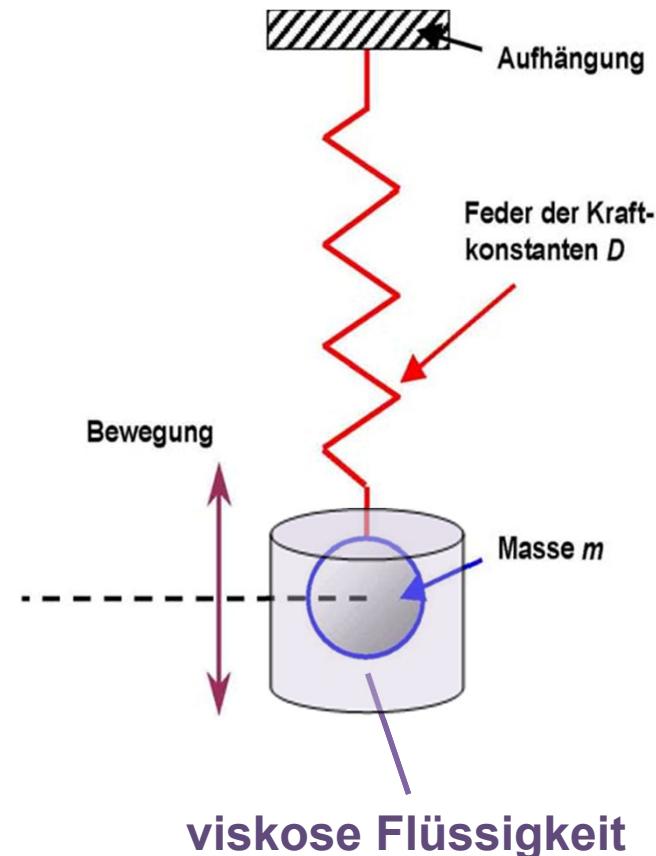
k: Federkonstante

(3) Stokes'sche Reibung:

η : Viskosität

Differentialgleichung für Kräftegleichgewicht:

(1)=(2+3)



$$\text{mit } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \rho = \frac{3\pi r \eta}{m}$$

Charakterisierung der Schwingungseigenschaften

1) Messung in der Zeitdomäne: Das Federpendel mit einmaliger Auslenkung

Der Oszillator kann charakterisiert werden, indem man zum Zeitpunkt $t=0$ die Masse auslenkt und dann die Auslenkung $x(t)$ als Funktion der Zeit verfolgt.

Durch Lösen der Differentialgleichung (Weg: komplexe Exponentialfunktion als Ansatz) erhält man eine analytische Beschreibung dieser Auslenkung. Mit:

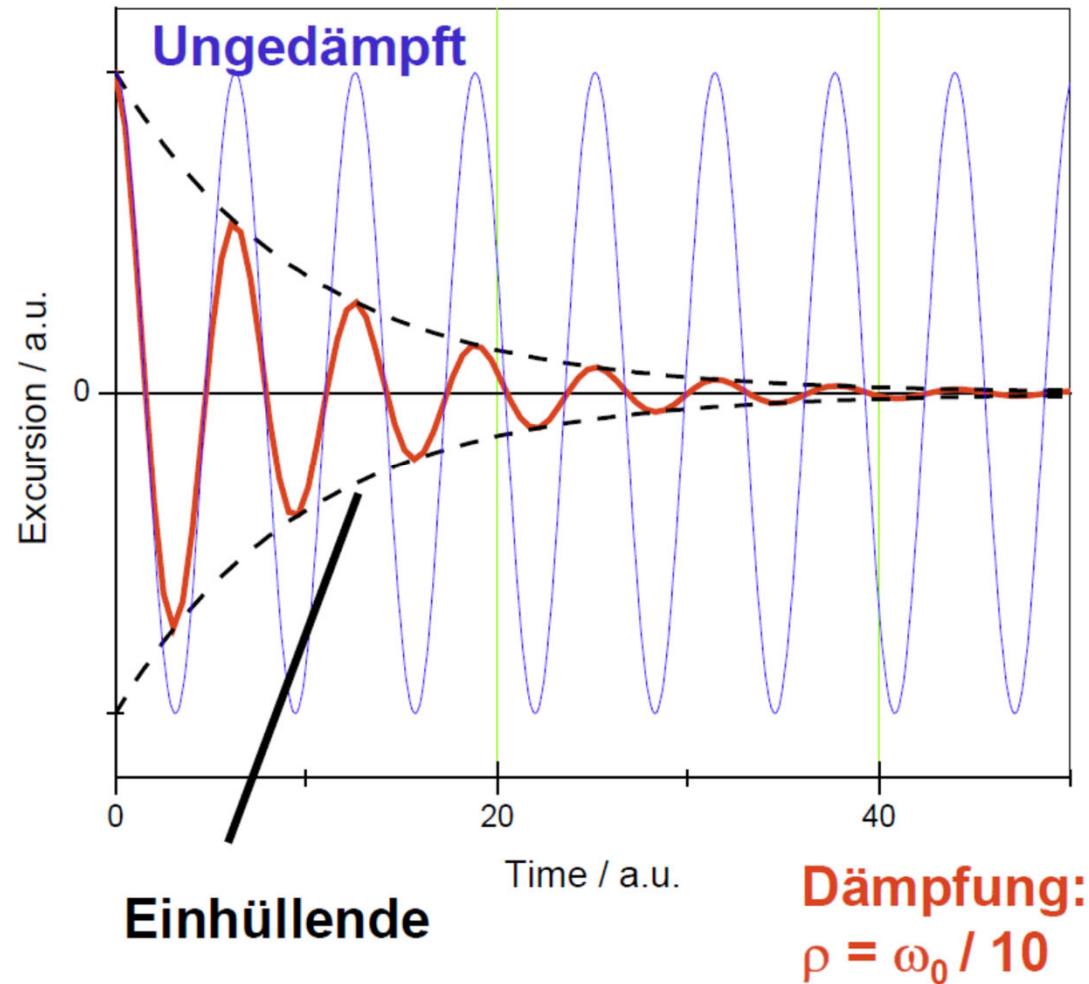
$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{und} \quad 2 \cdot \rho = (6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta) / m \quad \rho: \text{Dämpfung}$$

Fall: schwache Dämpfung ($\rho^2 < \omega_0^2$):

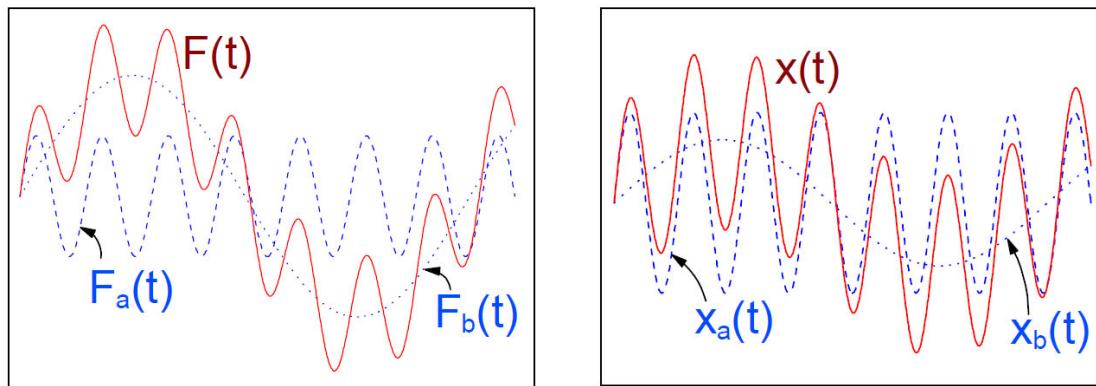
oft wird $\omega_s \approx \omega_0$ gesetzt

und Startbedingung: $x(t=0) = x_0, v = 0$

Die abklingende Schwingung lässt sich durch eine abklingende e-Funktion umhüllen (siehe anal. Lösung)

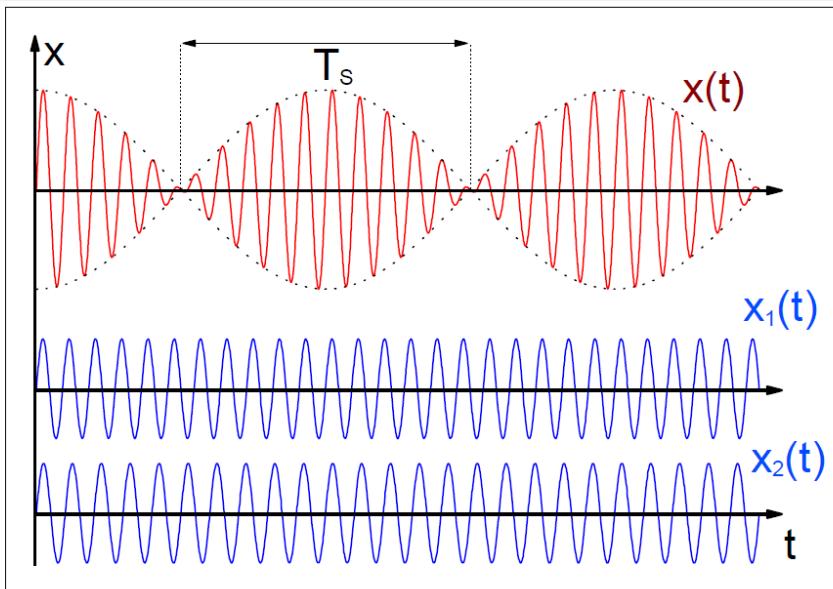


Superposition und Schwebung



2 Ausgangskurven
Resultierende Kurven

Abbildung 4.1: Beispiel für das Superpositionsprinzip für lineare Systeme.



Entstehung einer Schwebung durch Überlagerung zweier harmonischer Schwingungen mit Kreisfrequenzen ω , die nur wenig von einander um $\Delta\omega$ abweichen

Unter der Schwebungsdauer T_s versteht man das Zeitintervall zwischen zwei Schwebungsmaxima bzw. Schwebungsminima. Nach der Zeit T_s muss $|\cos(\Delta\omega t/2)|$ also wieder den Ausgangswert annehmen. Damit gilt:

$$\frac{\Delta\omega}{2} T_s = \pi \Rightarrow T_s = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{1}{\Delta\nu}$$

Einschub: Komplexe Zahlen + Fouriertransformation

Die Eigenschaften des Oszillators können durch die Analyse solcher Zeitverläufe bestimmt werden.

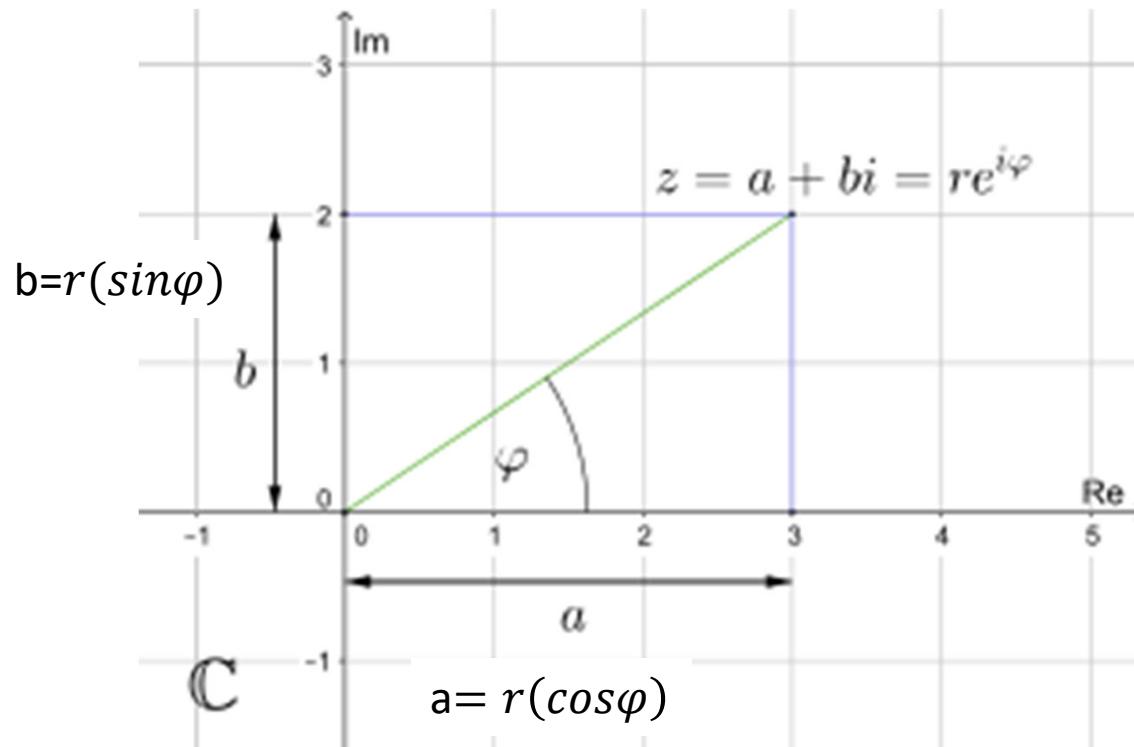
- Schwingen verschiedene Oszillatoren gleichzeitig
- Kompliziertes Verhalten eines Oszillators

dann: kann die Frequenzdarstellung helfen.

Diese Darstellung ergibt sich aus Zeitverläufen durch **Fouriertransformation**. Da die Fourier-transformation das mathematische Instrument der Spektroskopie ist, sollten wir die Rechnungen verstehen (Bsp. NMR).

Einschub: Komplexe Zahlen + Fouriertransformation

Kartesische Darstellung einer komplexen Zahl: $z = a + bi$ ($a = \operatorname{Re}(z)$, $b = \operatorname{Im}(z)$)



Gaußsche Ebene mit einer komplexen Zahl in kartesischen Koordinaten (a,b) und in Polarkoordinaten (r,φ) (Wikipedia)

Polarform: $z = r(\cos\varphi + i \cdot \sin\varphi) = re^{i\varphi}$ mit $r=|z|$ und Euler'sche Relation

Einschub: Komplexe Zahlen + Fouriertransformation

Wir beginnen mit der zeitabhängigen Auslenkung $x(t)^*$. Wir suchen die Fourier-transformierte $\tilde{x}(\omega)$ dieser Funktion. Die berechnet sich über**

$$\tilde{x}(\omega) = \overline{Ft}(x(t)) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot e^{-i\omega \cdot t} dt$$

Die Variable der transformierten Funktion ist die Kreisfrequenz ω . Beachten Sie den Zusammenhang der physikalischen Dimensionen:

$$[t] = s, [\omega] = s^{-1}$$

Zur Illustration der Fouriertransformation betrachten wir eine einfache Kosinusfunktion mit der Eigen-Kreisfrequenz ω_0

$$x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t)$$

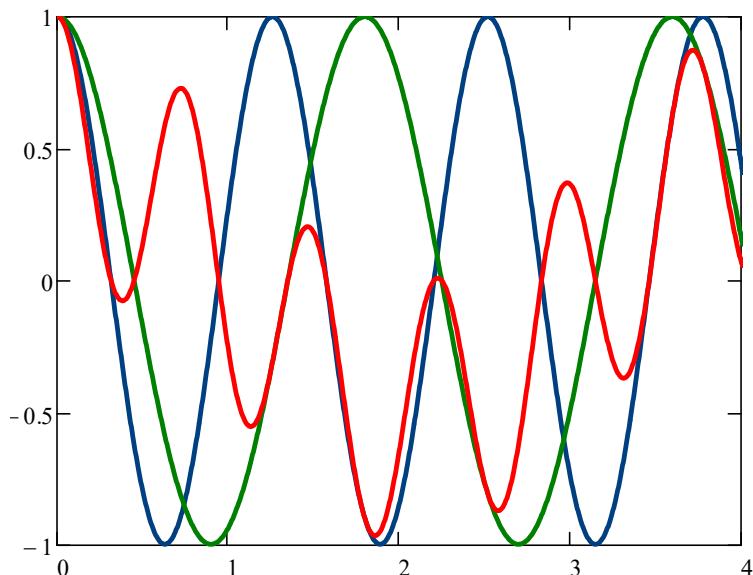
* Fouriertransformationen können natürlich auch auf Funktionen mit anderen Variablen als der Zeit angewandt werden.

** Wir nutzen hier die Darstellung mit komplexwertigen Exponentialfunktionen. Man kann die Transformation auch über Sinus- und Cosinusfunktionen definieren (siehe komplexe Zahlen).

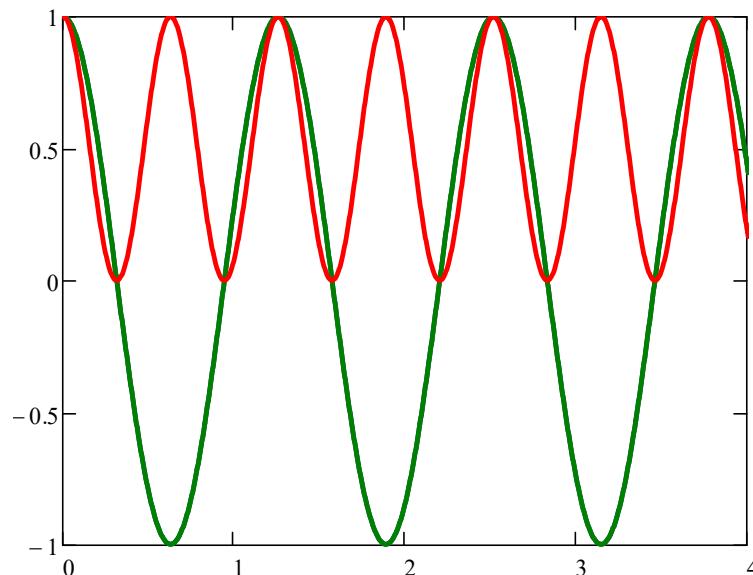
Einschub: Komplexe Zahlen + Fouriertransformation

Die Fouriertransformation sieht vor, dass wir für jede Kreisfrequenz ω diese Funktion mit $e^{-i\omega t}$ zu multiplizieren haben und über das **Produkt** integrieren müssen. Wir wollen uns dieses Vorgehen graphisch klarmachen*. Wir betrachten zwei Fälle.

I. $\omega \neq \omega_0$



II. Resonanz: $\omega = \omega_0$



Integration über das **Produkt** ($-\infty \rightarrow +\infty$) liefert

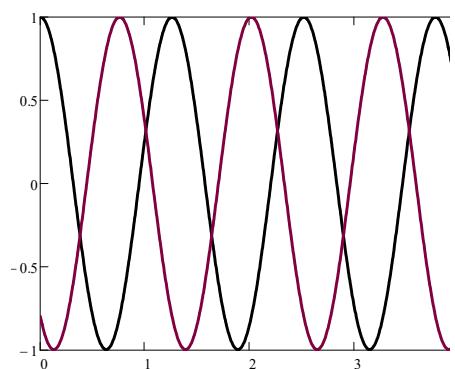
* Wir betrachten hier – etwas unsauber - nur den Realteil von $e^{-i\omega t}$. d.h. $r(\cos \omega)$

Die Fouriertransformierte gibt für jede Kreisfrequenz ω den Wert dieses Integrals (streng genommen Real- und Imaginärteil) an. Für das Beispiel mit einer Eigenfrequenz ω_0 ergibt sich



Wie heißt diese Funktion?

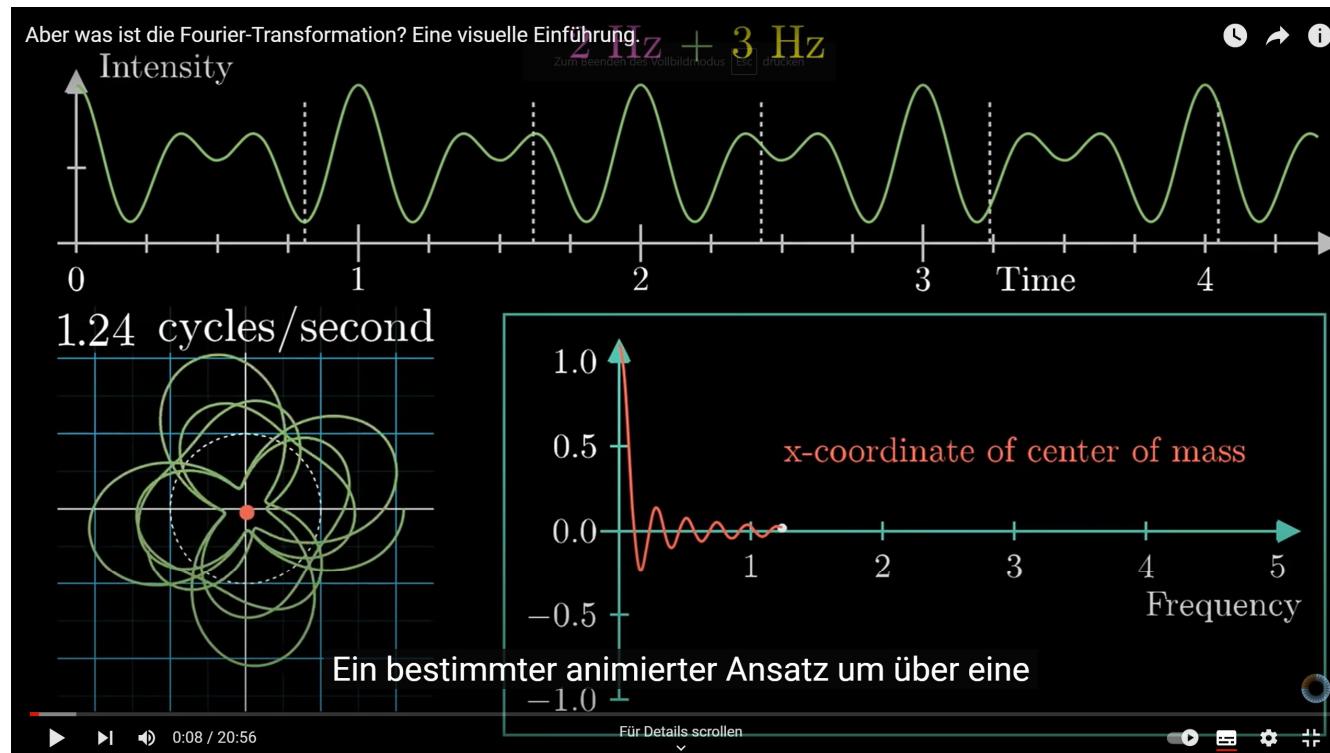
Die Fouriertransformation einer zeitabhängigen Funktion gibt an welche Kreisfrequenzen hierbei „auftauchen“. Man erhält dabei Informationen über die **Amplitude** dieser Frequenzkomponenten wie auch über ihre **Phase**.



Einschub: Fouriertransformation: Weitere Informationen

Sehr schöne Visualisierungen in YouTube channel: [3Blue1Brown.com](https://3blue1brown.com)

- Komplexe Zahlen.....
- Fouriertransformation: <https://youtu.be/spUNpyF58BY>
- Serien von Fouriertransformation: <https://youtu.be/r6sGWTMz2k>



2.2.1 Fouriertransformation der gedämpften Schwingung

Wir suchen nun die Fouriertransformierte der Funktion $x(t) = x_0 e^{-\rho t} \cos \omega_s t$ (siehe Seite 7). In die Definition der Fouriertransformation eingesetzt:

$$\tilde{x}(\omega) = \overline{Ft}(x(t)) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x_0 e^{-\rho \cdot t} \cos(\omega_s t) \cdot e^{-i\omega \cdot t} dt \quad \text{mit } t \geq 0$$

Die Cosinus-Funktion ersetzen wir durch komplexe Exponentialfunktionen:

Wegen $t \geq 0$ setzen wir die untere Integrationsgrenze gleich null:

Anhand des ersten Terms erläutern wir die Integration

Grenzen eingesetzt:

Damit ergibt sich insgesamt für die Fouriertransformation

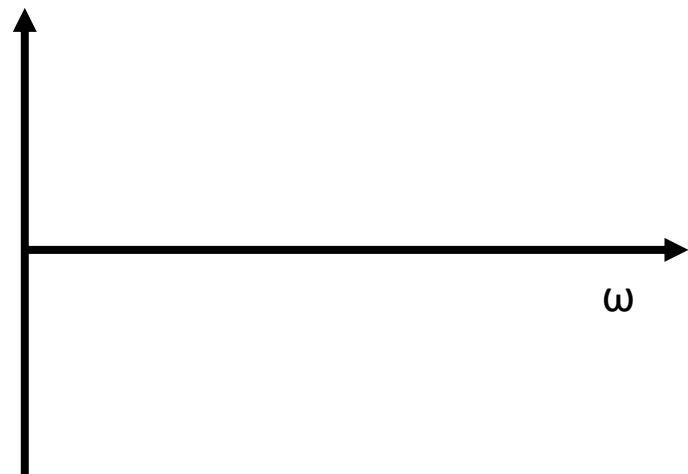
Der erste Term darf vernachlässigt werden (**warum?**)

Diesen komplexwertigen Ausdruck müssen wir nun in Real- und Imaginärteil aufteilen. Dazu erweitern wir den Ausdruck

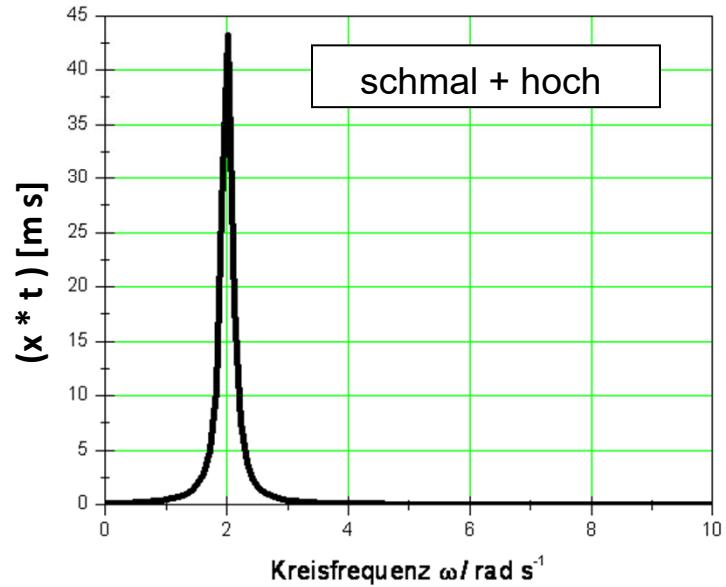
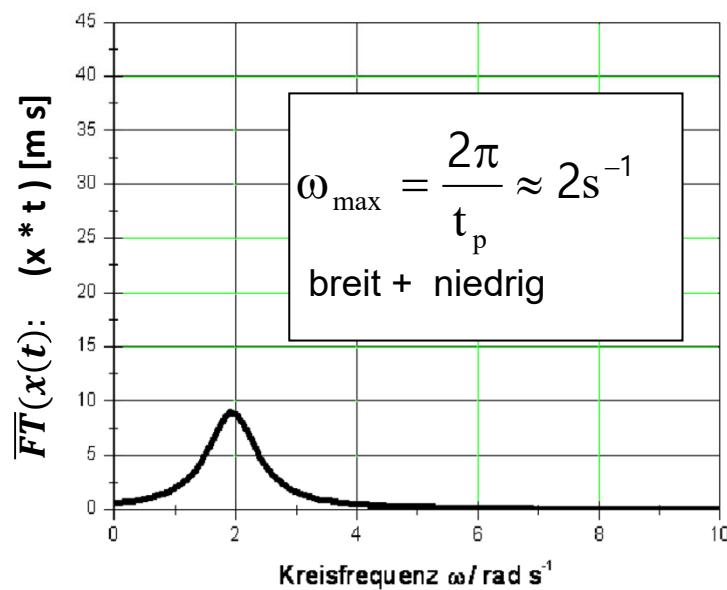
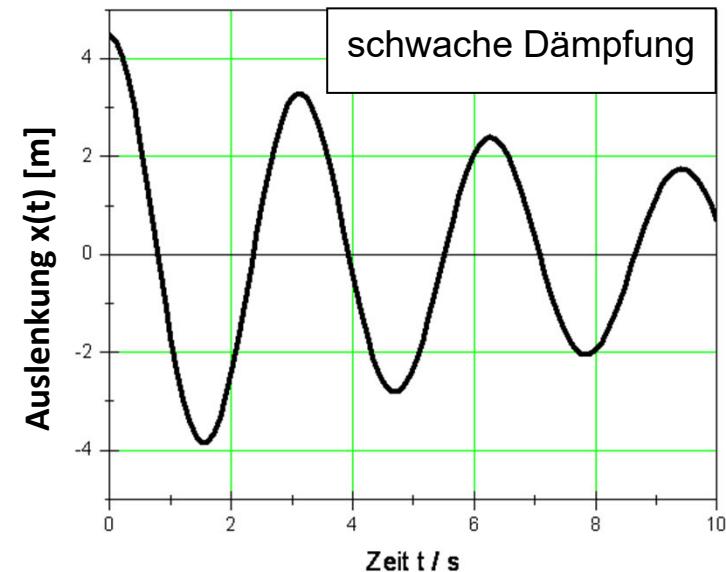
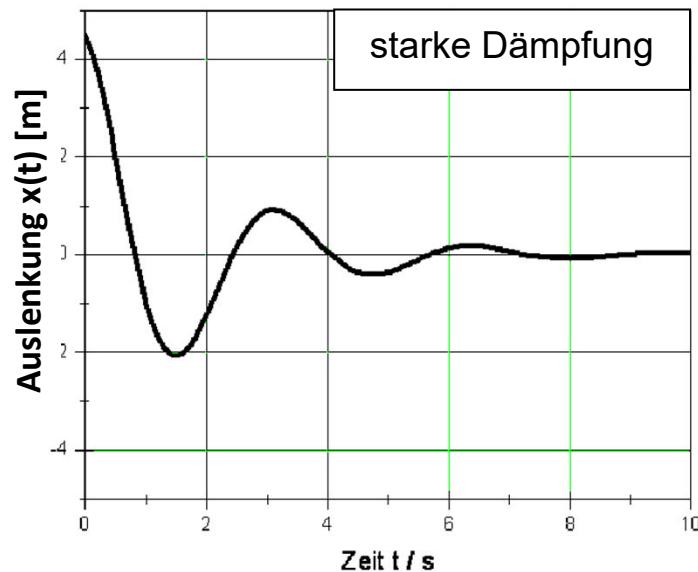
Realteil:



Imginärteil:



Beispiele:



y-Achse bei Fouriertransformierten: $x * t [\text{m s}]$ oder $x / \rho [\text{m s}]$, da $\rho [\text{s}^{-1}]$: Geschw.konstante

2.2.2 Frequenzbreite und Heisenberg'sche Unschärferelation

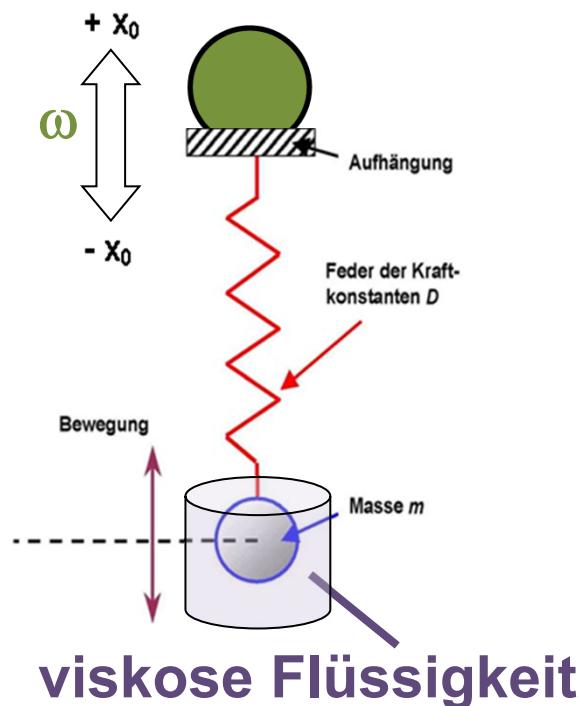
Die Tatsache einer endlichen Frequenzbreite folgt wie bereits angedeutet aus der Unschärferelation von Heisenberg:

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq h$$

dies ist äquivalent zur Tatsache, dass man mit einer kleinen Anzahl von Perioden die Frequenz nicht genau bestimmen kann (diese ist sozusagen noch nicht genau genug festgelegt!)

2.2.3 Charakterisierung der Schwingungseigenschaften

2) Messung in der Frequenzdomäne: Das Federpendel mit Dämpfung und kontinuierlicher Anregung



Zur Anregung wird die Aufhängung des Federpendels wird mit einem Excenter verbunden. Der Exzenter werde mit einer variablen Kreisfrequenz ω betrieben.

Dies resultiert in einer periodischen Kraft $F = F_0 \cdot \cos \omega t$. Periodische Bewegung mit der „externen“ Kreisfrequenz ω (aus der Anregung). Die Differentialgleichung für diese getriebene/erzwungene Schwingung:

$$\text{Mit Lösung: } x(t) = A(\omega) \cdot \cos(\omega t - \varphi)$$

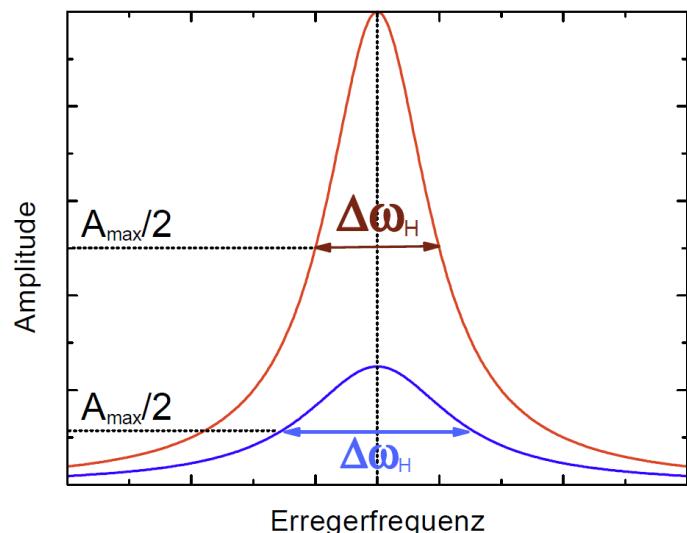
Phase:

Wichtig: Frequenzabhängigkeit der Amplitude A_0

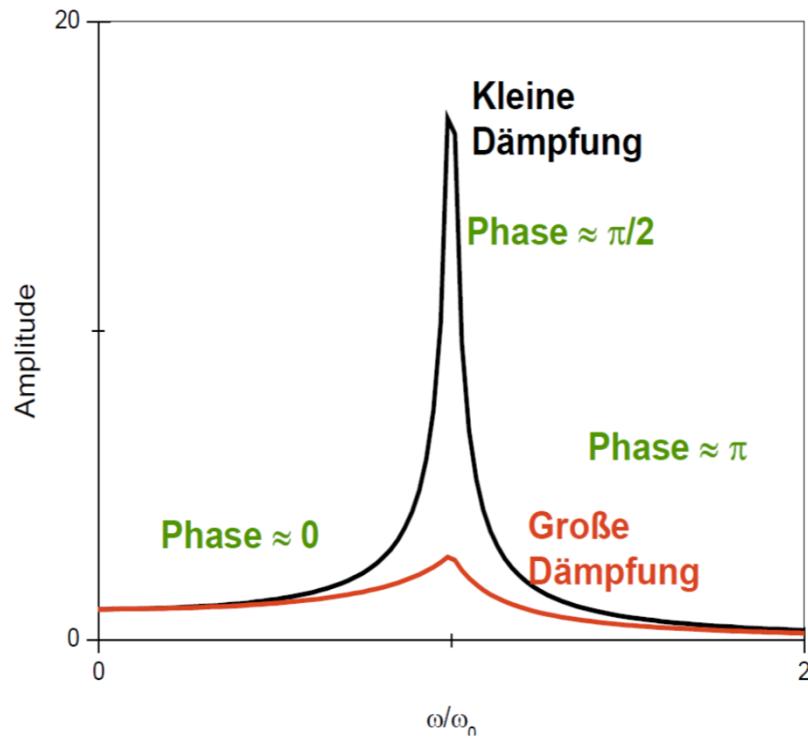
$$Amplitude = A(\omega) = \frac{F_0 / m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\rho\omega)^2}} \approx \frac{F_0 / 2m\omega_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \rho^2}}$$

$$Intensität = (A(\omega))^2 = (A_{\max})^2 \frac{\rho^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \rho^2} \quad \text{mit} \quad (A_{\max})^2 = \frac{F_0^2}{4m^2\omega_0^2\rho^2}$$

Die Halbwertsbreite der Resonanz ist dann $2\rho(\omega)$.



Lorentzkurven für verschiedene Werte der Dämpfung.
Die Dämpfungswerte r unterscheiden sich um einen
Faktor $\sqrt{2}$ (Quelle: R. Gross und A. Marx
(Physik 1)).



Die zeitabhängige Amplitude für die getriebene Schwingung enthält einen Phasenwinkel φ zwischen Anregung und Oszillation.

Dieser Phasenwinkel ist wichtig für die Leistung, die zwischen Erreger und Oszillator übertragen wird.

Niedrigen Frequenzen ist:

Resonanz ist:

Hohen Frequenzen:

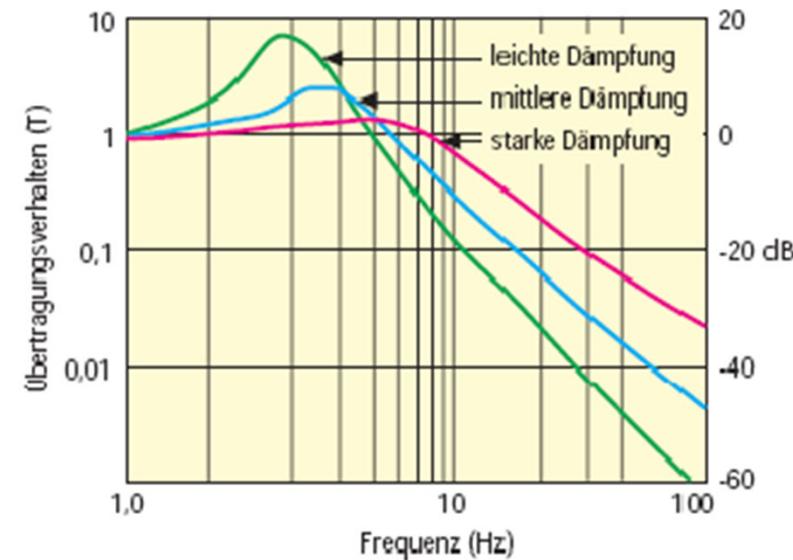
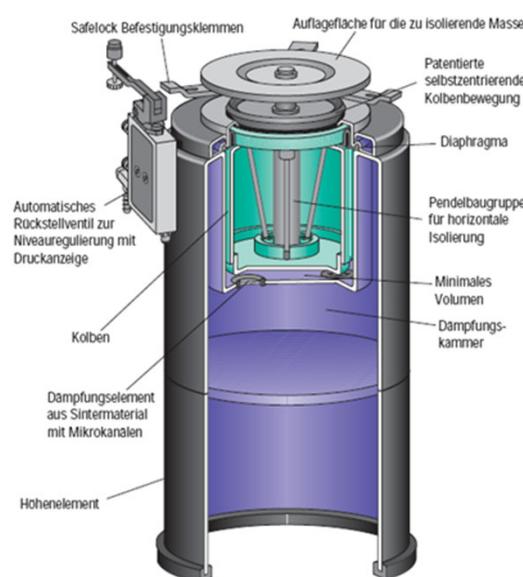
Exkurs: Schwingungsisolierung

Für $\omega >> \omega_0$ ist die Auslenkung des Oszillators kleiner als die des Erregers. Dies kann benutzt werden, um empfindliche Experimente vor störenden Auslenkungen zu schützen.

Für spektroskopische Experimente
Verwendet man oft schwingungsisolierte
Tische mit Füßen, die eine pneumatische
Federung erlauben. Diese wirken wie
gedämpfte harmonische Federn.



* Table and legs sold separately



Zusammenfassung klassischer Oszillator

Ein Oszillator lässt sich durch Messungen in der **Zeit- und der Frequenzdomäne** charakterisieren. Die Ergebnisse lassen sich durch Fouriertransformationen ineinander überführen. Die Fouriertransformation findet Anwendung z.B. in:

Die Wechselwirkung zwischen Erreger und Oszillator ist in der Nähe der Resonanzfrequenz ω_0 am größten. Hier ist die übertragene Leistung maximal.

Die Breite der Resonanz wächst mit der Stärke der Dämpfung, ihre Höhe sinkt mit der Dämpfung. Starke Dämpfung entspricht einem schnellen Abklingen der freien Schwingung (~Lebensdauer). Dies führt zu der Frequenzbreite (Breite der Resonanz).

Das relative Phasenverhalten zwischen Erreger und Oszillator ändert sich in der Nähe der Resonanz stark. Daraus resultiert ein wichtiges optisches Phänomen:

2.3 Quantenmechanischer Oszillator – To-Do-Liste

1. Lage der Resonanzfrequenz (teilweise aus AdM)
2. Die Breite der Resonanz, die Linienform (ungestört)
3. Natur der Wechselwirkung zwischen Erreger und Oszillator
4. Stärke der Resonanz
5. Absorption, Spontane Emission, stimulierte Emission
6. Die homogene und inhomogene Linienbreite

2.3.1 Lage der Resonanzfrequenzen

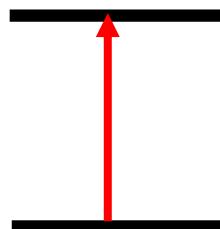
Aus der stationären Schrödinger Gleichung folgt, dass für gebundene Systeme (**was heißt das?**) zeitlich unveränderliche Eigenzustände mit definierten Energie-Eigenwerten existieren.

Was ist jedoch nun, wenn man einen Übergang macht, oder der angeregte Zustand zerfällt?

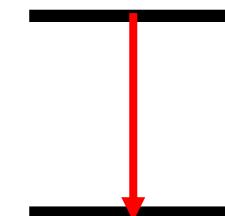
Wir wissen bereits:

Eine Resonanz mit dem elektromagnetischen Feld **kann** auftreten, wenn gilt (Bohr'sche Frequenz-Bedingung):

Absorption



Emission (spontan, induziert)



Wenn man die Einstrahlung von Licht als zeitabhängige Störung (stö) der potentiellen Energie des Atoms oder Moleküls behandelt, muss man die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für den Zustand k lösen:

Lösung: Entwicklung der zeitabhängigen Wellenfunktionen des gestörten QM-Systems als Reihe aus bekannten ungestörten stationären Wellenfunktionen des Atoms oder Moleküls $\Psi_k(q,t)$:

Dabei müssen die Koeffizienten a natürlich zeitabhängig sein.
Dieser Ansatz sieht wegen der Summe über alle stationären Lösungen nicht sehr vielversprechend aus.

Als Lösung in einem Zweiniveausystem $m \rightarrow n$



erhält man für den Koeffizienten a_n zum Zeitpunkt t ohne Dämpfung ρ den Ausdruck

$$a_n(t) \sim \frac{1 - e^{-(Rt/i\hbar)}}{E_n - E_m - h\nu} \sim \frac{C}{\omega_0 - \omega}$$

Danach wird a_n sehr groß, dann wenn der „Resonanznenner“ $E_n - E_m - h\nu$ Null ist, das heißt wenn gilt:

Dies ist wieder die “Bohr’sche Frequenzbedingung”. Es wird klar, dass auch in einem Mehrniveausystem dann bei der Resonanz mit einem Übergang praktisch nur dessen Zeitentwicklung zählt.

2.3.2 Die Linienform

Das Quadrat der Amplitude (nur das ist der Intensität proportional) nun unter Berücksichtigung der Dämpfung ρ erinnert an den klassischen Resonanzfall. Es gilt dann für die Linienform (Wahrscheinlichkeit: Integral = 1):

Dichte: $p(\omega)d\omega = \frac{\rho/\pi}{(\omega_0-\omega)^2+\rho^2} d\omega$

Dabei ist ρ die Dämpfung und 2ρ die Halbwertsbreite. Diese Linienform nennt man Lorentz-Profil oder natürliche Linienbreite. Sie wird bei hochauflösenden Experimenten gefunden, wenn keine anderen messtechnischen Verbreiterungen oder Umgebungseffekte vorhanden sind. Beachte, dass die Dämpfung mit der Lebensdauer des Zustandes und umgekehrt korreliert. Für die Halbwertsbreite $\Delta\nu = \Delta\omega/2\pi$ der Linie (die „Linienbreite“) gilt:

$$\Delta\nu = 2\rho = 1/\tau \quad \text{mit } \tau = \text{Lebensdauer des Zustandes (hier also } \Delta E \cdot \Delta t = \hbar \text{)}$$

Aus der Linienbreite kann man also die Lebensdauer bestimmen. Beachte dass nach Heisenberg eigentlich gilt:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Mit dem Lorentzprofil wird also nicht die Grenze der Heisenberg-Ungleichung erreicht.

Für die Linienintensität an der Frequenz ω gilt:

wobei f die Oszillatorenstärke ist und $I(\text{Licht})$ die Intensität des anregenden Lichtes.

Die Gesamtintensität der optischen Linie (Fläche unter Linienprofil) ist dann:

Anregungen, die nicht-resonant (also weit weg von der Resonanz) erfolgen, sind sehr schwach (siehe Raman-Spektroskopie) gegenüber resonanten Anregungen, aber eben nicht gleich null. Der Zustand n ist mit geringer Amplitude auch dort, wo keine klassische Resonanzbedingung erfüllt ist, anregbar (**z.B. Rayleigh-Lichtstreuung**).

Diese Anregung muss aber von kurzer Dauer sein, da das statische System (Lebensdauer lange) dort keine andauernde Resonanz hat. Dieser Ansatz führt zu einer weiteren Eselsbrücke. Wenn die Anregung mit scheinbar nicht-resonanten Photonen das Molekül nur kurz anregt, dann ist der S_1 so breit, dass der Laser doch mit S_1 resonant ist. Dies folgt aus der Heisenberg-Unschärfe.

Konsequenz: Diese kurze Anregung wie bei einem Streuprozess ist folglich ineffizient.

Bei nicht-resonanten Mehrphotonen-Anregungen muss also das zweite Photon schnell genug kommen!

Je näher man der Resonanz kommt, desto effizienter gelingt die nicht-resonante Anregung oder Ramanspektroskopie (sog. Resonanz-Raman-Spektroskopie)

Beide obige Argumente sind noch nicht vollständig kompatibel. Wir werden aber sehen, dass sich beide Argumente vereinigen lassen, wenn man in die Lorentz-Linienbreite die Zeitbreite gegeben durch den Prozess einsetzt (siehe Power-Broadening unten).

Wiederholung: Klassische Betrachtung zur Ramanspektroskopie

1) Wenn ein Molekül einem elektrischen Feld (zum Beispiel dem oszillierenden elektrischen Feld des Lichtes) ausgesetzt ist, wird es polarisiert und bekommt dadurch einen induzierten Dipol:

$$|\vec{\mu}_{el,ind}| = \alpha \vec{E}_{Feld}(t) = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_L t) = \alpha \vec{E}_0 \cos(\omega_L t)$$

mit α als Polarisierbarkeit, ν_L Frequenz bzw. ω_L Kreisfrequenz des einfallenden Lichtwelle.

2) Die Polarisierbarkeit hängt jedoch von der momentanen Größe des Moleküls ab. Zum Beispiel zeigt ein während der **Schwingung** kontrahiertes 2-atomiges Molekül eine geringere Polarisierbarkeit als das ausgelenkte Molekül.

Führt das Molekül eine interne Schwingungs- oder Rotationsbewegung mit der Kreisfrequenz ω_{int} aus, dann ändert sich folglich α hierdurch geringfügig (Taylorreihe bis 1. Glied).

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial R} dR = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial R} R_{max} \cos(\omega_{vib} t)$$

α_0 ist die Gleichgewichts-Polarisierbarkeit und $\frac{\partial \alpha}{\partial R}$ die Polarisierbarkeitsänderung durch die Schwingung (oder Rotation (siehe unten)) und $dR=R_{\max} \cos(\omega_{\text{vib}} t)$ ist die periodische Auslenkung aus der Ruhelage (R_{\max} die Amplitude).

3) Überlagerung

$$|\vec{\mu}_{el,ind}(t)| = \alpha \cdot E_{feld,ext} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) + \frac{\partial \alpha}{\partial R} R_{\max} \cos(\omega_{\text{vib}} t) \vec{E}_0 \cos(\omega_L t)$$

mit $\alpha_0 = \text{konstant}$

Der erste Term ist die Rayleigh-Strahlung (gleiche Frequenz wie Anregung).

Der zweite Term kann mit dem Additionstheorem zur Überlagerung von Wellen:

$$\cos(a) \cdot \cos(b) = 1/2(\cos(a+b) + \cos(a-b))$$

umgeschrieben werden:

$$|\vec{\mu}_{el,ind}(t)| = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial R} R_{\max} \vec{E}_0 [\cos((\omega_L + \omega_{\text{vib}})t) + \cos((\omega_L - \omega_{\text{vib}})t)]$$

Es kommt zu einer Frequenzmischung (Summe und Differenz).

Die einzelnen Terme sind dann:

$$|\vec{\mu}_{el,ind}(t)| = \frac{\partial \alpha}{\partial R} R_{\max} \vec{E}_0 \cos(\omega_L t) \quad \text{Rayleigh - Strahlung}$$

(elastisch - ohne Energieaustausch (d.h. Summe der kinetischen Energien vor und nach dem Stoß gleich)

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial R} R_{\max} \vec{E}_0 [\cos((\omega_L - \omega_{\text{int}})t)] \quad \text{Stokes - Strahlung}$$

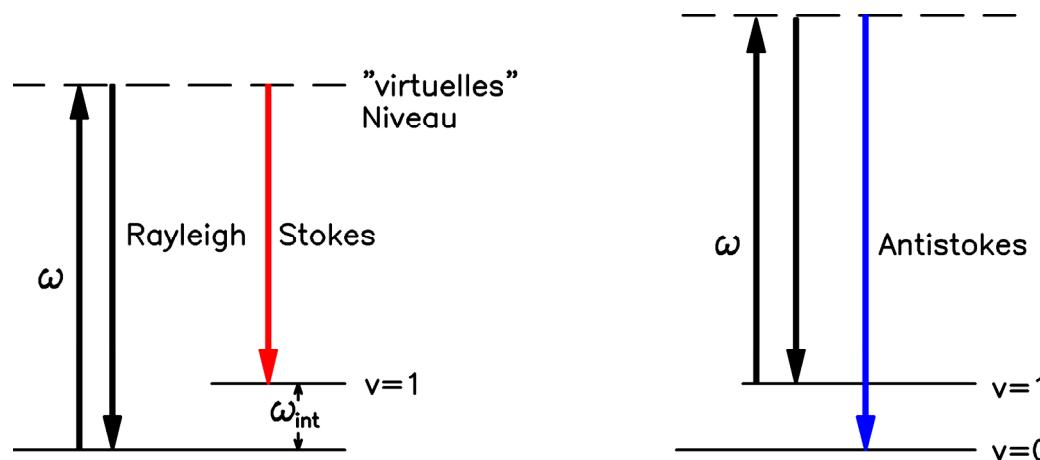
(Raman-Linie, inelastisch - Molekül nimmt Energie auf: "heizt")

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial R} R_{\max} \vec{E}_0 [\cos((\omega_L + \omega_{\text{int}})t)] \quad \text{Antistokes - Strahlung}$$

(Raman-Linie, inelastisch - Molekül gibt Energie ab, an Photon: "kühlt Umgebung")

Raman-Linien: "Mischung der Molekülschwingung mit der Lichtschwingung"

Nach der klassischen Herleitung wären Stokes- und Antistokes-Linien gleich groß. Zeichnet man ein Niveauschema, ist es klar, dass dies wegen der Boltzmann-Besetzung nicht sein kann.



er Raman-Effekt ist ca. 10^{-4} mal schwächer als der Rayleigh-Effekt (der seinerseits auch schon schwach ist). Im Vergleich zu Absorptionsquerschnitten von elektronischen Übergängen sind **Raman-Streuquerschnitte um ein Faktor 10^{10} kleiner (Konsequenzen für experimentelle Planung)**. Es gibt Schwingungs-Ramanspektroskopie und Rotations-Ramanspektroskopie

Analog ist der Rotations-Ramaneffekt die Mischung der Dipoländerung durch die Rotation mit der Lichtwelle.

Bei der Anregungswahrscheinlichkeit geht natürlich auch die Licht-Intensität ein.

Ob eine „Anregung“ möglich ist (siehe wieder die Ramanspektroskopie, aber auch die nicht-resonante Mehrphotonen-Anregung) hängt also auch von der Intensität des Lichtfeldes ab. Bei hohen Lichtfeldstärken kann man auch „nicht-resonante“ Prozesse erzwingen (resonant machen).

Man erinnere sich, dass für die Dielektrizitätskonstante gilt:

$$\epsilon_r = n^2 \text{ und } \epsilon_r = f(\alpha) = f(\text{Auslenkung der Elektronen})$$

Die Zunahme des Brechungsindexes mit der Photonen-Energie (Dispersion) kommt durch die Zunahme der Elektronenamplitude (und für n ihrer Phasenverschiebung) je näher man der Resonanz kommt.

Die natürliche Linienbreite (das Lorenz-Profil) wird oft nicht beobachtet, da:

1) die Messapparatur dies nicht zulässt (Auflösung nicht adäquat).

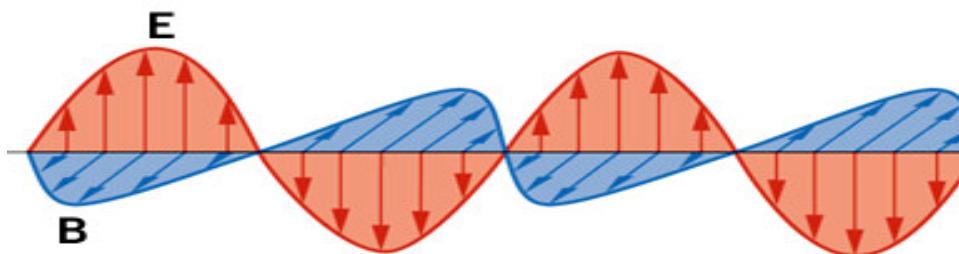
2) mehrere Linien überlagern (el. Zustand + Vibration + Rotation) und Lebensdauer zu kurz.

3) durch WW. mit der Umgebung eine Verbreiterung bzw. Verschiebung vorhanden ist: Sog. inhomogene Linienverbreiterung (kommt später: 6)

2.3.3 Die Natur der Wechselwirkung

Die Materie besteht aus Atomkernen (positiv) und Elektronen (negativ). Auf Grund der Ladungen „reagiert“ die Materie auf **elektrische Felder**. Bewegte Ladungen erzeugen auch magnetische Momente bzw. Elementarteilchen tragen ein intrinsisches magnetisches Moment, daher wirken auch magnetische Felder auf Materie. Welches Feld (E oder B) der EM-Welle die Wechselwirkung *dominant* vermittelt, hängt vom System (was wird angeregt) und somit der Spektroskopie-Methode ab:

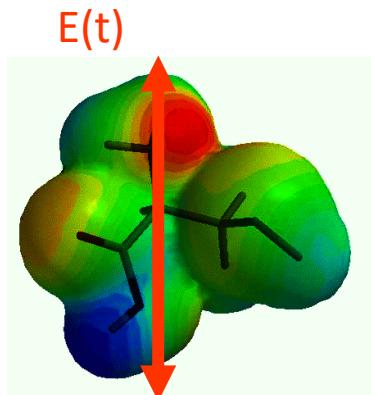
Elektrisches Feld: UV/VIS, IR, Rotation und Raman



Magnetisches Feld: NMR, ES

2.3.4 Stärke der Wechselwirkung

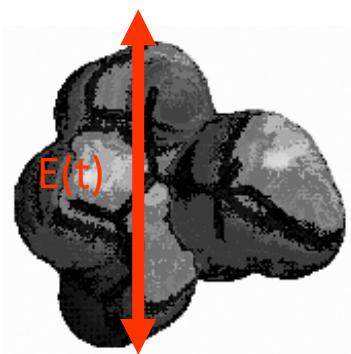
Wir skizzieren hier die Behandlung der Wechselwirkung mit dem **elektrischen Feld**. Für das **magnetische Feld** erhält man analoge Ergebnisse.



Das **zeitabhängige elektrische Feld** wird in dieser Behandlung klassisch angesetzt, d.h. die Existenz von Photonen wird nicht berücksichtigt. Dieses Feld wirkt auf die kontinuierliche Ladungsverteilung ρ eines Moleküls.

Die Berechnung dieses Effekts ist (natürlich) sehr aufwändig, daher wird eine sehr erfolgreiche Näherung eingesetzt. Die Ladungsverteilung wird durch (permanente und zeitabhängige) **Dipolmomente** approximiert.

Die klassische Wechselwirkungsenergie zwischen einem elektrischen Feld und einem elektrischen Dipol errechnet sich aus



2.3.4 Stärke der Wechselwirkung

Durch diese Wechselwirkung ändert sich der Hamilton-Operator zu

Da die zusätzliche Wechselwirkung (meist) klein gegenüber den interatomaren und intermolekularen Wechselwirkungen ist, kann die Auswirkung des zusätzlichen Terms mittels **(zeitabhängiger) Störungstheorie** behandelt werden.

Die Ladungsverteilung wird durch **Dipolmomente der Kerne (N) und Elektronen (e) und ihre Entwicklung** approximiert:

$$\vec{\mu} = \mu_N + \mu_e = \vec{\mu}_0 + \frac{\partial \mu_N}{\partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial \mu_N}{\partial R} dR + \frac{\partial \mu_e}{\partial r} dr + \dots \frac{\partial \mu_e}{\partial R} \partial R$$

R: Kernbewegung, r: Elektronenbewegung.

Eigentlich ist die Sache noch komplizierter, da es mehrere R (Normalkoordinaten der Schwingungen) und r (Winkel) gibt.

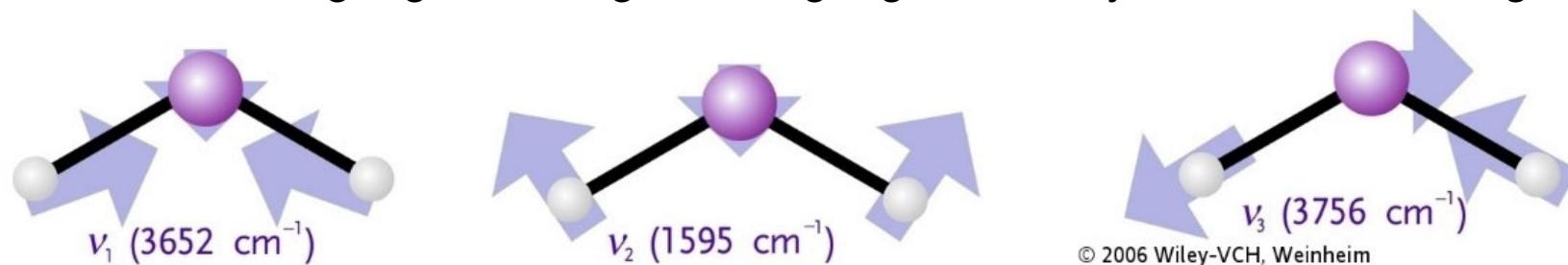
Die Entwicklung entspricht einer multidimensionalen Taylor-Entwicklung, bei der man bis zu den Termen geht, die man zur Erklärung braucht und andere Terme vernachlässigt (da sie offensichtlich dann keine Rolle spielen).

Die Frage, welche Dipolanteile man nun anspricht, hängt mit der Bewegungsgeschwindigkeit im Molekül und der Anregungsfrequenz zusammen.

1) $\frac{\partial \mu_N}{\partial \Theta} d\Theta, \frac{\partial \mu_N}{\partial \Phi} d\Phi$ zuständig für **Rotationsspektroskopie**

2) $\frac{\partial \mu_N}{\partial R_i} dR_i$ zuständig für **Schwingungsspektroskopie**.
Beachte es gibt $3N - 5$ (linear) oder $3N - 6$ (nicht-linear) Normalkoordinaten (Schwingungen). Bsp. H_2O

Lsg: $3 \cdot 3 - 6 = 3$ Schwingungen. 2 Biegeschwingungen + antisymm. Strettschwingung



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-13-41

$$3) \frac{\partial \mu_e}{\partial r} dr$$

zuständig für **elektronische Anregung**.
Beachte es gibt r_x, r_y, r_z .

$$4) \frac{\partial \mu_e}{\partial R_i} dR_i$$

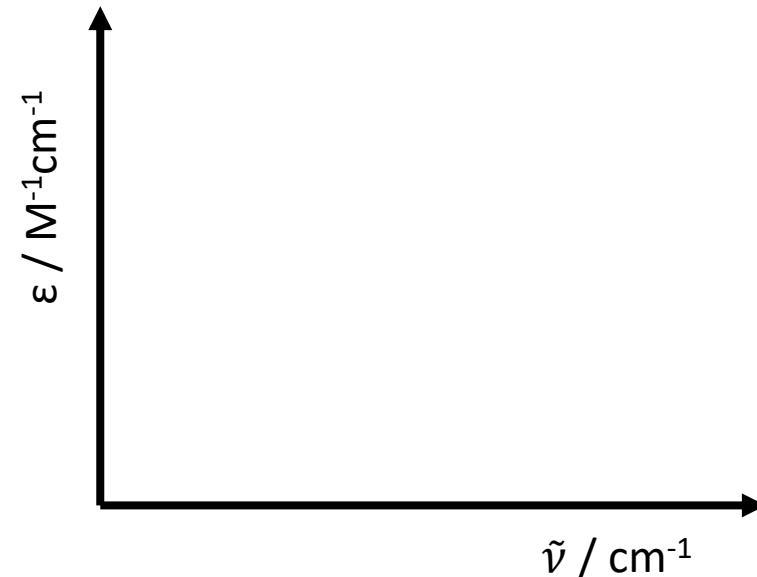
Mischterm (e, N). Somit komplexer, zuständig für die
Ramanspektroskopie. ($\mu_{\text{elektr}} = \alpha = \text{Polarisierbarkeit}$)

2.3.4.1 Oszillatorenstärke f : Definition

Die Störungstheorie kann genutzt werden, um die „Stärke“ einer Absorptionsbande zu berechnen. Diese Stärke wird über die Oszillatorenstärke f quantifiziert.

Die dimensionslose Oszillatorenstärke kennzeichnet die Stärke der Kopplung eines Übergangs zwischen zwei bestimmten Quantenzuständen, z. B. eines Atoms, und elektromagnetischer Strahlung. Die Bezeichnung stammt aus dem halbklassischen Modell eines harmonisch an den Atomrumpf angebundenen Elektrons, welches durch das elektrische Feld zu Schwingungen angetrieben wird (Lorentz-Oszillatoren-Modell).

Extinktionskoeffizient ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]
Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ($\tilde{\nu} = \nu/c$)



Beachte, dass die Oszillatorenstärke aus der gesamten Fläche unter der Absorption der elektronischen Anregung eines Zustandes entsteht.

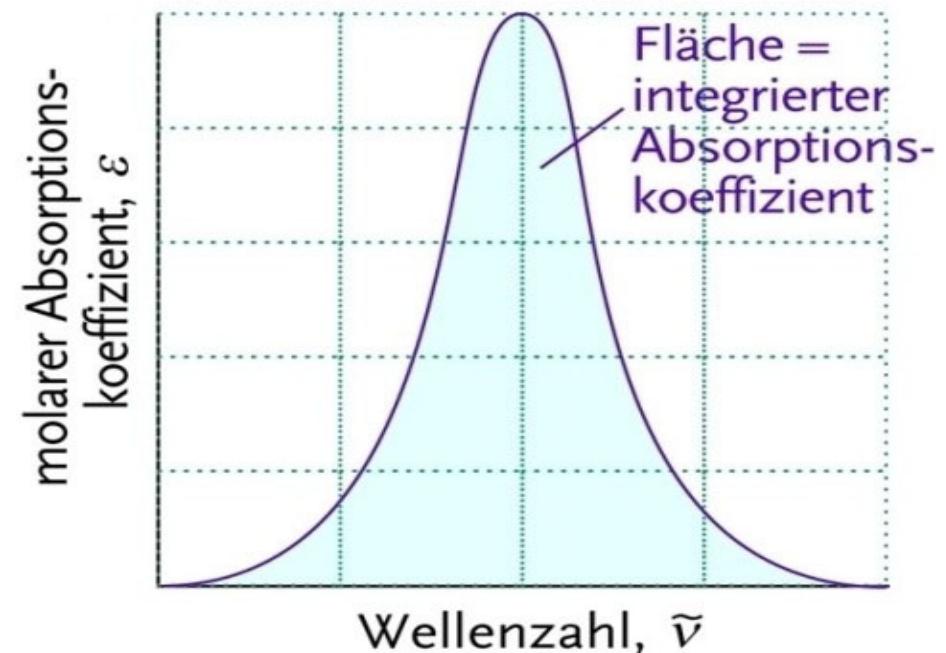
2.3.4.1 Oszillatorenstärke f : Definition

Die Störungstheorie kann genutzt werden, um die „Stärke“ einer Absorptionsbande zu berechnen. Diese Stärke wird über die Oszillatorenstärke f quantifiziert.

Die dimensionslose Oszillatorenstärke kennzeichnet die Stärke der Kopplung eines Übergangs zwischen zwei bestimmten Quantenzuständen, z. B. eines Atoms, und elektromagnetischer Strahlung. Die Bezeichnung stammt aus dem halbklassischen Modell eines harmonisch an den Atomrumpf angebundenen Elektrons, welches durch das elektrische Feld zu Schwingungen angetrieben wird (Lorentz-Oszillatoren-Modell).

$$f = 4,3 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Extinktionskoeffizient ε [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]
Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ($\tilde{\nu} = \nu/c$)



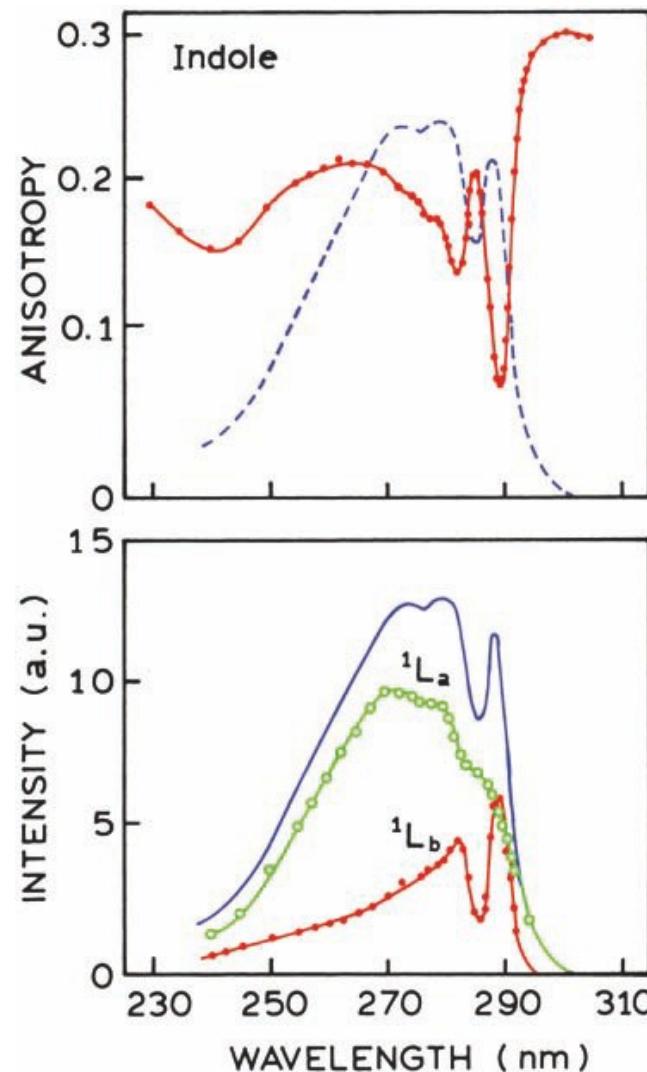
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-13-04

Beachte, dass die Oszillatorenstärke aus der gesamten Fläche unter der Absorption der elektronischen Anregung eines Zustandes entsteht.

2.3.4.1 Oszillatorenstärke f : Vorsicht bei überlappenden Banden

Vorsicht: Oft überlappen mehrere Zustände (gerade bei UV/VIS-Spektren), so dass die Lösung nicht so einfach ist (Fit der Bandenform durch Bandenanalyse).

Bsp.: Excitation anisotropy spectrum of indole in vitrified propylene glycol. Also shown are the calculated absorption spectra of the $1L_a$ and $1L_b$ states. (**Abb. 10.10 Lakowicz 3.ed**)



2.3.4.2 Oszillatorenstärke f : Berechnung mit QM

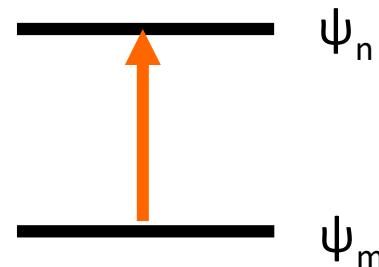
Die Oszillatorenstärke f ist verknüpft mit dem quantenmechanischen Extinktionskoeffizient bzw. Wirkungsquerschnitt durch eine Ensemble von klassischen Oszillatoren mit der Ladung e und der Masse m_e , dadurch dass die Stärke eines Übergangs mit der eines klassischen harmonisch gebundenen Elektrons "verglichen" wird.

Integraler Absorptionskoeffizient des klassischen Oszillators:

$$\vec{A}_{e,m_e}(\nu) = \left(\int_{\text{Bande}} \varepsilon(\nu) d\nu \right)_{\text{klass}(e,m_e)} = \frac{N_A e^2}{4\varepsilon_0 2.303 m_e c_0}$$

2.3.4.2 Oszillatorenstärke f : Berechnung mit QM

Bei Kenntnis der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand des Absorptionsprozesses lässt sich die Oszillatorenstärke berechnen (zur Herleitung siehe z.B. Haken / Wolf „Molekül-Physik und Quantenchemie“)



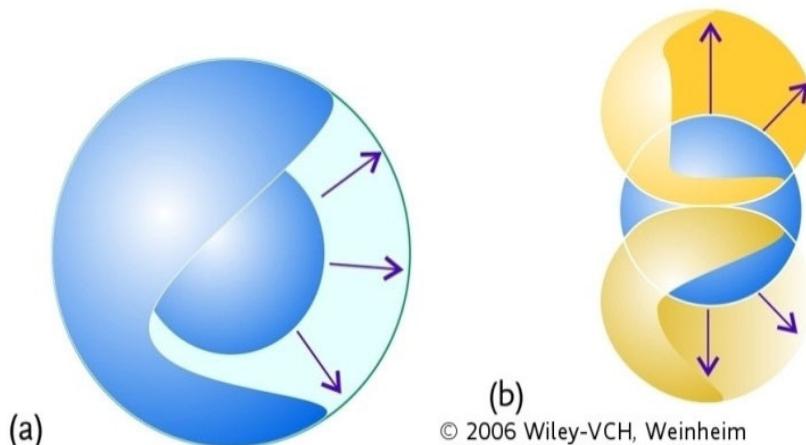
- Die Oszillatorenstärke nimmt also zu mit: **der Frequenz und dem Quadrat des Übergangsdipolmoments** (diese Größe ist ein Vektor!).
- Generell sind also IR-Oszillatorenstärken viel kleiner als UV-Oszillatorenstärken ($f \sim \nu$).

Diskussion von Übergangsdipolmomenten

Das Übergangsdipolmoment wird je nach Spektroskopie aus Tabellen entnommen und darf nicht mit dem „echten“ Dipolmoment verwechselt werden.

Beispiel 1: Das H-Atom, Benzol und CO₂ etc. weisen kein (permanentes) Dipolmoment auf, dennoch zeigen sie Resonanzen.

Beispiel 2: Ein Elektron geht von einem 1s- in ein 2s- Orbital über, dann findet zwar eine Ladungsumverteilung statt, aber diese jedoch symmetrisch ist (beide Orbitale sind kugelförmig), ändert sich das Dipolmoment nicht. Solche Übergänge nennt man daher dipolverboten. Sie sind nicht durch Licht anregbar und erscheinen deshalb auch nicht im Spektrum.



(a) Wenn ein 1s-Elektron in ein 2s-Orbital übergeht, findet eine sphärisch symmetrische Ladungsumverteilung statt. Mit dieser Form der Ladungswanderung ist kein Dipolmoment verbunden; dieser Übergang ist daher dipolverboten.

(b) Wenn ein 1s-Elektron in ein 2p-Orbital übergeht, ist mit der **Ladungsumverteilung** ein Dipolcharakter verbunden, dieser Übergang ist dipolerlaubt. (Dass der Übergang tatsächlich einen dipolaren Charakter hat, geht auf Effekte zurück, die mit dem Vorzeichen der Wellenfunktion zu tun haben und nicht in der Abbildung erfasst sind).

Bei Atomen und Molekülen mit Symmetrieelementen lassen sich ohne Rechnung Vorhersagen machen, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht. **Hilfsmittel:**
Charaktertafel.

Beispiel Schwingungen:

Nur Schwingungen, die mit dem elektrischen Feld wechselwirken können, sind IR-aktiv (unsymmetrisch bezüglich Inversionssymmetrie): Es muss gelten:

- (1) $d\mu/dR \neq 0$
- (2) Quantenzahl $\Delta v = \pm 1$
- (3)

Deshalb sind die IR-Spektren auch großer Moleküle noch relativ übersichtlich (nicht alle Schwingungen sind sichtbar, siehe auch IVR unten). Abb. Funktionelle Gruppen (OH , NH , C=O etc.) sind wie lokale Schwingungen und zeichnen sich durch charakteristische Linien aus, so dass IR-Spektren durchaus die Identifikation von organischen Substanzen erlauben (Vergleich des gemessenen IR-Spektrums mit einer Rechnung oder einer Datenbank). Je nach Masse und Bindung ergeben sich verschiedene Frequenzen (siehe Tabelle)

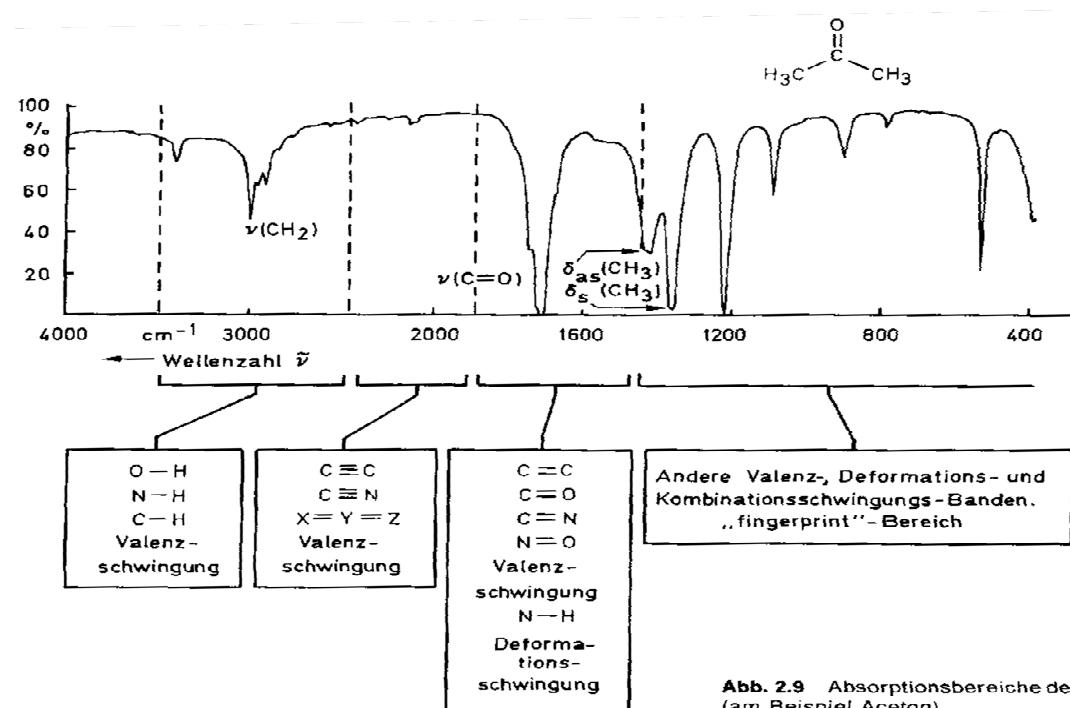


Abb. 2.9 Absorptionsbereiche des (am Beispiel Aceton)

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	ν/cm^{-1}	Group	ν/cm^{-1}
=C-H	3300	-O-H	3600‡
=C-H except O=C-H	3020	>N-H	3350
	2800	>P=O	1295
>C-H	2960	>S=O	1310
-C≡C-	2050	Angle-bending	
>C=C<	1650	=C-H	700
>C-C<	900	=C-H	1100
>Si-Si<	430	-C-H	1000
>C=O	1700		
-C≡N	2100		
>C-F	1100		
>C-Cl	650	>C-H	1450
>C-Br	560	C≡C-C	300
>C-I	500		

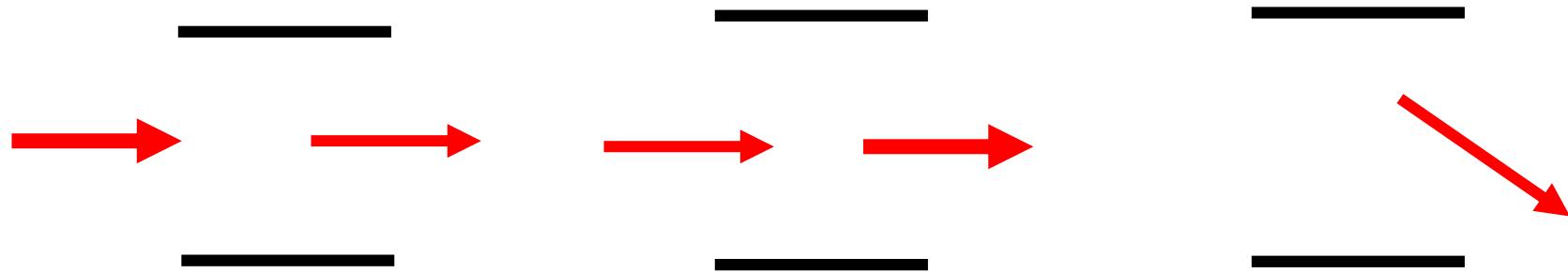
Manche Schwingungen sind lokal (NH, OH) und manche erstrecken sich über das ganze Molekül (besonders C-Gerüstschwingungen und C-Biege- und Drehschwingungen). Noch niedrigerfrequenter sind Torsions- und Biege-Schwingungen oder intermolekulare Schwingungen (siehe unten).

2.3.5 Absorption und induzierte Emission, spontane Emission (für zwei Niveaus 1 und 2)

In Einsteins Ratenbild von 1916 werden die Einsteinkoeffizienten zur Berechnung der Absorption im Lichtfeld sowie der stimulierten (induzierten) Emission (umgekehrter Absorptionsprozess) und spontanen Emission verwendet.

Anwendungen: Spektroskopie, Laserphysik, statistische Physik

Prozess:



Koeffizienten:

1. Durch Absorption eines Photons aus einem elektromagnetischen Feld entsteht ein angeregter Zustand z.B. eines Atoms.
2. Eine n-fach besetzte Mode eines elektromagnetischen Feldes stimuliert die Emission eines weiteren Photons in diese Mode, wobei das Atom vom angeregten in den Grundzustand übergeht. Gleiche Mode bedeutet gleiche Richtung, Frequenz und Phase.
3. Das Atom emittiert spontan – also ohne äußere Einwirkung – ein Photon in eine unbesetzte Mode (im freien Raum heißt das insbesondere: in eine beliebige Richtung).

2.3.5 Absorption und induzierte Emission, spontane Emission (für zwei Niveaus 1 und 2)

Die drei Prozesse Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission sind somit sehr eng verwandte Prozesse. Die Parameter dieser Prozesse (z.B. Extinktionskoeffizient und Zerfallskonstante) lassen sich ineinander umrechnen. Die molekulare Größe, die alle Prozesse bestimmt ist das Übergangsdipolmoment

Dieser Zusammenhang wurde erstmals von A. Einstein 1916 aufgestellt.

Die QED kannte Einstein noch nicht. Dennoch sind seine Formeln korrekt! Die Parameter für diese Prozesse werden daher auch als **Einstein-Koeffizienten** bezeichnet.



2.3.5 Absorption und induzierte Emission, spontane Emission (für zwei Niveaus 1 und 2)

Der klassische Gedankengang hinter den Auswahlregeln besteht darin, dass ein Molekül zumindest temporär einen mit einer Frequenz ν schwingenden Dipol besitzen muss, damit es mit einem Photon dieser Frequenz wechselwirken kann. Dieses temporäre Dipolmoment ist durch das Übergangs dipolmoment μ_{fi} zwischen den Zuständen Ψ_i und Ψ_f mit dem Operator für das elektrische Dipolmoment

Je höher der Betrag des Übergangs dipolmomentes ist (je stärker also die Ladungsumverteilung), desto besser ist die Wechselwirkung mit der Strahlung und desto intensiver ist auch der Übergang. Der Einstein-Koeffizient, der die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs beschreibt, hängt direkt mit dem Übergangs dipolmoment zusammen. Aus der zeitabhängigen Störungstheorie wissen wir, dass die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu $|\Psi_{fi}|^2$. Dies gilt analog auch Einstein koeffizient der induzierten Absorption (und Emission)

2.3.5 Absorption und induzierte Emission, spontane Emission (für zwei Niveaus 1 und 2)

Gleichgewicht zwischen Grundzustand (1) und einem angeregten Zustand (2).

Einflussfaktoren auf die Stärke der drei Prozesse :

- Anzahl der Atome im ausgehenden Zustand (N_i).
- Stimulierten Prozesse hängen von der Besetzung der Moden des elektromagnetischen Feldes mit der **spektralen Strahlungsdichte ρ** ab.

Einstein führte die Koeffizienten B_{12} , B_{21} und A als zunächst unbestimmte Proportionalitätskonstanten ein, sodass die jeweilige Stärke der folgenden Prozesse gegeben ist durch:

Planck: Wenn die Probe von einem schwarzen Strahler der Temperatur T bestrahlt wird, dann ist die Frequenzabhängigkeit von ρ durch die Planck'sche Verteilung gegeben

Einstein: Im thermischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit von Absorption und Emission gleich groß:

2.3.5 Absorption und induzierte Emission, spontane Emission (für zwei Niveaus 1 und 2)

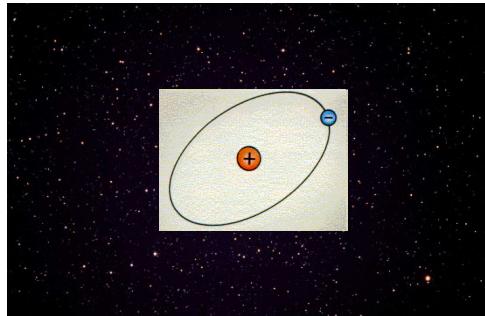
Auflösen nach p :

Mit der Boltzmann-Verteilung für die Besetzung der Zustände:

Ein **Koeffizientenvergleich** mit der Planck'schen Strahlungsverteilung (s.o.) zeigt:

und

2.3.5.1 Spontane Emission



Selbst ein „völlig vereinsamtes“ angeregtes H-Atom, bei dem die Prozesse 1. und 2. keine Rolle spielen, verliert die Anregung wieder.
Ursache ist die **spontane Emission**.

Die spontane Emission lässt sich mit einer Theorie, die auf klassischen Feldern beruht, nicht erklären. Wir hatten zur Behandlung von Absorptions- und Emissionsprozessen folgenden Hamilton-Operator verwendet:

Gemäß diesem Operator dürfte es ohne ein EM-Feld keine strahlenden Übergänge zwischen QM-Zuständen geben. Für Absorptionsprozesse ist dies wegen der Energieerhaltung auch richtig. Die Emission kommt aber spontan zustande.

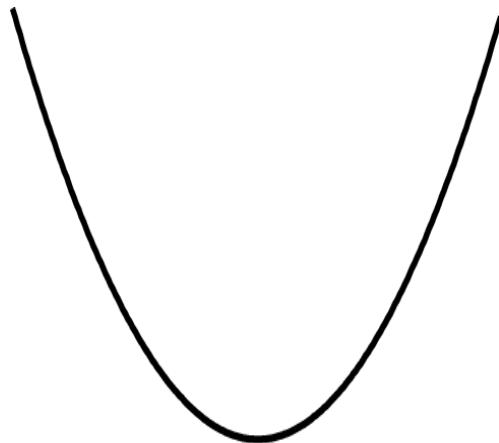
Das WARUM erläutert die nächste Folie

2.3.5.1 Spontane Emission: Vakuum-Fluktuationen

Die Theorie, welche die Quantenmechanik auf elektrische und magnetische Felder ausdehnt, heißt **Quanten-Elektrodynamik (QED)**. Diese können und wollen wir hier nicht vertiefen. Wir werden aber hier ein zentrales Ergebnis der QED anführen.

In der QED wird ein EM-Feld durch die Besetzung von Moden (Schwingungsfreiheitsgrade) beschrieben. Die Besetzungszahlen der Moden sind **Photonen**.

Die Moden sind perfekte harmonische Oszillatoren. Sie haben die aus der „normalen“ Quantenmechanik bekannten Energie-Eigenwerte.



Zu beachten ist, dass mit Vakuum in diesem Zusammenhang nicht der von jeglicher Materie und Energie entleerte Raum gemeint ist, sondern der quantenmechanische Zustand niedrigst möglicher Energie (Grundzustand). Als Energieeigenzustand zeigt er keinerlei beobachtbare zeitliche Veränderung, insbesondere keine zeitliche Fluktuation. Dass er der Zustand niedrigst möglicher Energie ist, bedeutet hier, dass man z. B. kein wirklich nachweisbares Teilchen (oder Energiequant) daraus entfernen kann.

Die in ähnlichem Zusammenhang oft auftauchenden Begriffe Nullpunktsschwingung und Nullpunktsenergie bezeichnen hingegen oft eindeutig beobachtbare Tatsachen wie z. B. messbar veränderte Reaktionsenergie. Diese beruhen auf der in der Quantenphysik gültigen Orts-Impuls-Unschärferelation.

Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Vakuumfluktuation>

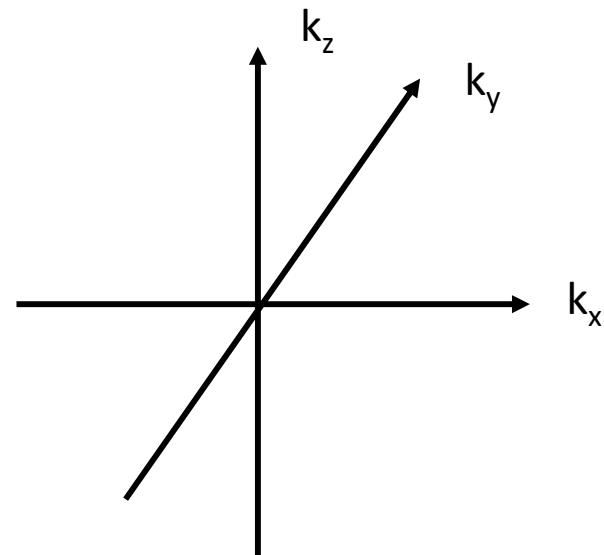
Ergebnisse der QED:

- 1.) **Spontane Emission** wird durch die elektrischen und magnetischen Felder verursacht, die mit dem „Nullpunktszustand“ verknüpft sind.
- 2.) Die wichtige **Frequenzabhängigkeit** der spontanen Emission lässt sich über die Modendichte erklären.

Modendichte und spontane Emission

Dafür betrachten wir einen (zunächst) endlichen Kasten mit dem Volumen Ω , in dem das EM-Feld „eingesperrt“ ist.

Der Zustand eines Photons ist durch seinen k -Vektor (und seine Polarisation) beschrieben.
Die Modendichte ist für jeden k -Vektor gleich



Bezieht man die Modendichte auf die Kreisfrequenz ω , ergibt sich

Vakuumfeld oder Vakuumfluktuationen: elektrische und magnetischen Felder, die mit dem „Nullpunktzzustand“ verknüpft sind und zu temporären Wechsel der Energie in einem Punkt im Raum führen gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation.

Die Frequenzkomponenten des „Vakuumfeldes“, die mit einer Übergangsfrequenz ω_{12} eines QM-Systems übereinstimmen, induzieren Emissionsübergänge. Da die Wechselwirkung zwischen Feld und System mit der Frequenz skaliert, ergibt sich insgesamt für die Ratenkonstante der spontanen Emission:

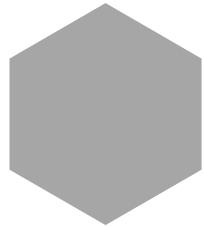


Beispiel: Wir werden mit dieser Formel die strahlende Ratenkonstante für ein Molekül abschätzen.

Typische Übergangsfrequenz ω_{12} :

Beispiel: „Naive“ Abschätzung des Übergangsmomentes:

Wir nehmen an, dass ein Elektron „zum Schwingen“ angeregt wird. Die Auslenkung soll in der Größenordnung des Moleküls liegen.



Damit ergibt sich:

2.3.5.1 Spontane Emission: Frequenzabhängigkeit

Die Besetzungszahlen $\langle n \rangle$ der Moden sind Photonen. Analog zum harmonischen Oszillator gibt es eine Nullpunktsenergie.

Die elektrischen und magnetischen Felder, die mit dem „Nullpunktszustand“ verknüpft sind, nennt man Vakuumfeld oder Vakuumfluktuationen. Diese verursachen die spontane Emission (induzierte Emission im Lichtfeld der Strahlung).

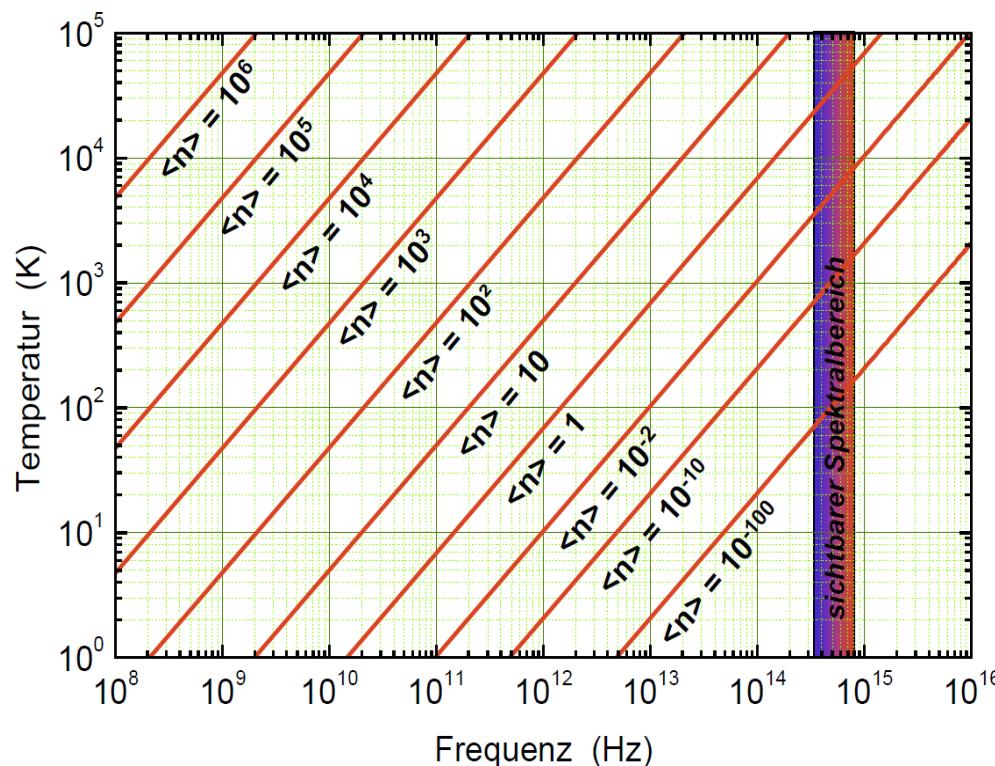
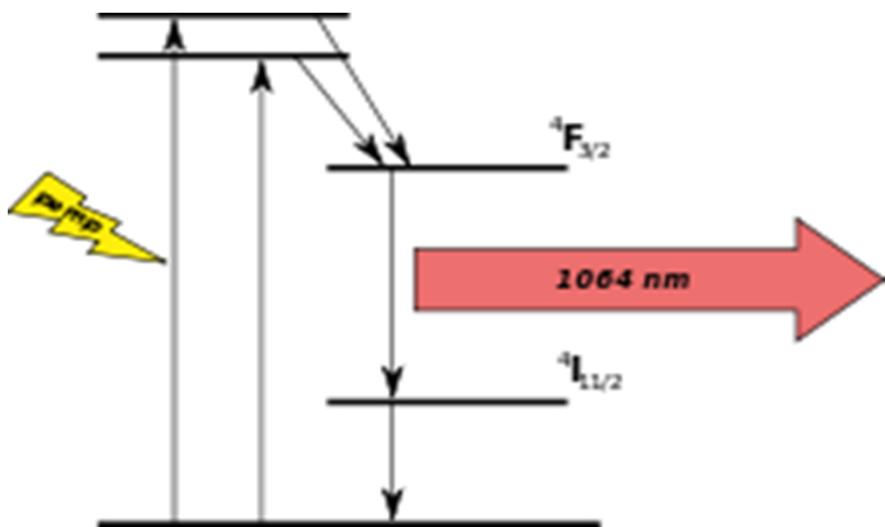


Abb.: Das **Verhältnis von stimulierter zu spontaner Emission in einer Mode des Strahlungsfeldes entspricht der mittleren Besetzungsanzahl $\langle n \rangle$ der Photonen in dieser Mode** bei einem thermischen Strahlungsfeld der Temperatur T (Quelle: R. Gross, Physik 4).

2.3.5.2 Absorption und induzierte Emission, spontane Emission: Konsequenzen

1. Laser



Im sichtbaren Bereich ist $\langle n \rangle$ klein, d.h. viel spontane Emission überwiegt bei weitem die induzierte Emission. Laser in UV-VIS-Bereich: Es gibt keine Laser mit 2 sondern mit mind. 3 Zuständen.

1. Laser (16.5.1960 T. Maiman, Rubinlaser) oder besser N-Zustandslaser (Nd:YAG).

2. Spektroskopie bei langen Wellenlängen

Bei verhältnismäßig kleinen Frequenzen von Rotations- und Schwingungsübergängen kann die spontane Emission meist vernachlässigt werden (s. Abb. Folie 55).

Wichtig für:

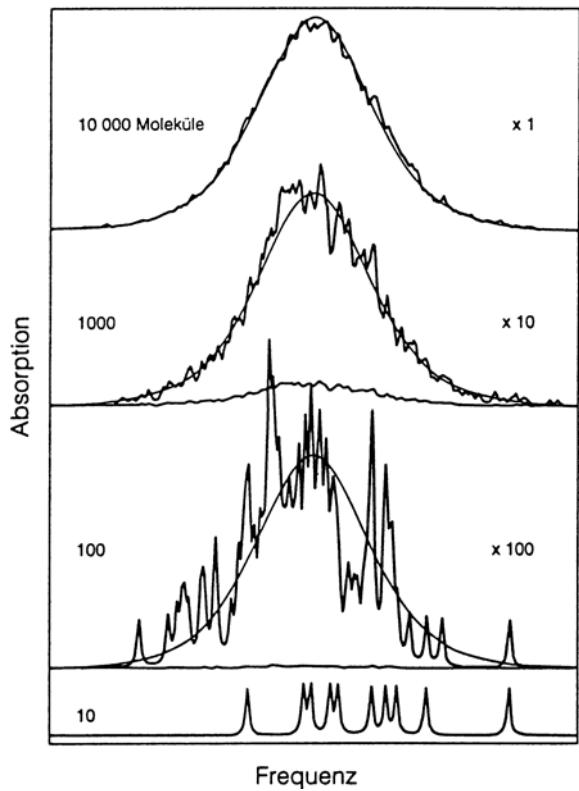
- Dephasing-Eigenschaften (s. NMR)
- Erzielung von Besetzungsinversionen (Laser)

Die Nettoabsorption W_{netto} ist proportional zur Differenz der Besetzungszahlen der am Übergang beteiligten Zustände. Konsequenzen für Empfindlichkeit.

2.3.6 Breite der Resonanz

Im Teil über die klassische Resonanz hatten wir gesehen, dass die Dämpfung die Breite einer Resonanz bestimmt. Wir wollen nun sehen, was in quantenmechanischen Oszillatoren unter Dämpfung zu verstehen ist.

Vorher müssen wir noch eine Unterscheidung machen, die bei makroskopischen Oszillatoren nicht nötig ist: **Homogene \leftrightarrow Inhomogene Linienbreite**



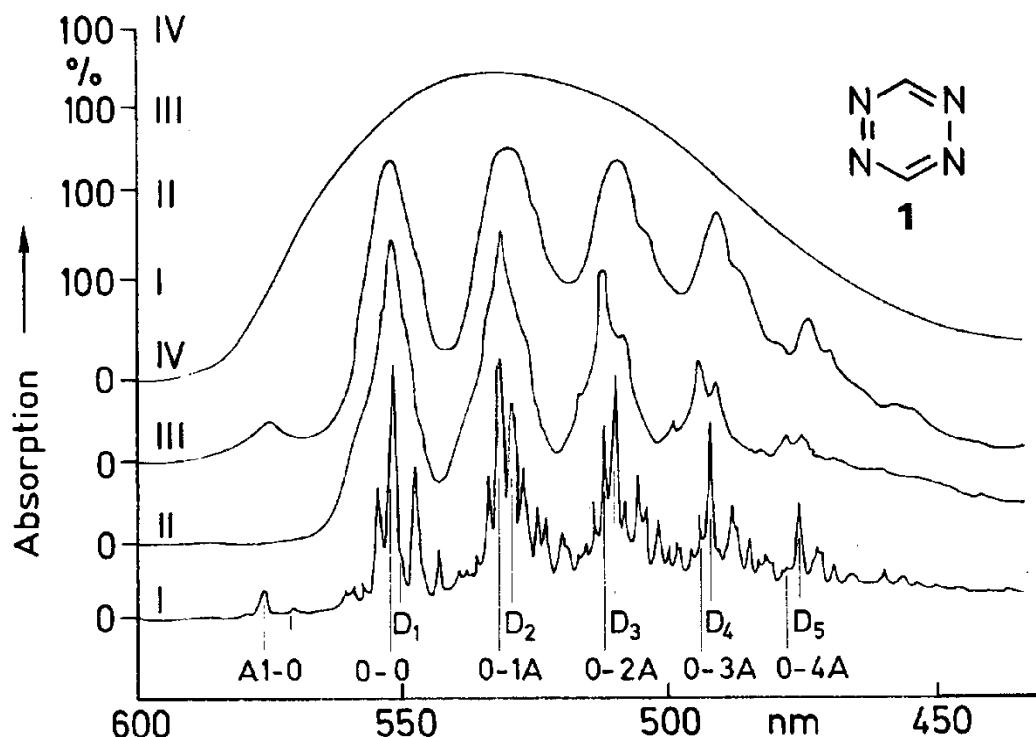
In der Spektroskopie hat man es meist mit einer großen Zahl von Atomen oder Molekülen zu tun. Offenkundige Ausnahme: Einzelmolekül-Spektroskopie.
Die einzelnen Atome/Moleküle können sich in ihrer Resonanz-Frequenz unterscheiden. Beobachtet wird dann die gewichtete Summe der Beiträge:

Abb.: Simuliertes Absorptionsspektrum von N Molekülen in ungeordneter Matrix. Wenn N von 10 000 auf 10 abnimmt, nimmt die integrale Absorption ab – deshalb die rechts eingetragenen Verstärkungsfaktoren. Das Verhältnis von homogener zu inhomogener Linienbreite ist hier mit etwa 1:40 angenommen. In Wirklichkeit beträgt es in Glasern 1:10⁴ bis 1:10⁶, bei homogenen Linienbreiten von 10⁻¹ bis 10⁻³ cm⁻¹ und einer inhomogenen Breite von 10³ cm⁻¹ (Haken Wolfen, **Abb. 21.10.**)

2.3.6 Breite der Resonanz: Homogene und inhomogene Linienbreite

Homogene Linienbreite: Die Linienbreite des einzelnen Moleküls/Atoms. Hier gilt, dass die Dämpfung (Lebensdauer) die Breite der Resonanz bestimmt. Man beobachtet ein Lorentz-Profil (siehe oben): Diese Linienbreite wird dann nur durch die Lebensdauer, der am spektroskopischen Übergang beteiligten Zustände bestimmt.

Inhomogene Linienbreiten entstehen durch Ensemble-Effekte (jedes Molekül ist anders: andere Geschwindigkeit oder andere Umgebung), d.h. man findet in den Spektren verschiedene Linienbreiten bis hin zu völlig unaufgelösten Spektren (z.B. im Lösungsmittel)



Bsp.: 1,2,4,5-Tetrazin

S₀-S₁-Spektrum
unterschiedliche Schärfen:

IV: Wasser, 300 K

III: Cyclohexan, 300 K

II: Isopentan/ methylcyclohexan, 300 K

I: Dampfspektrum, 300 K

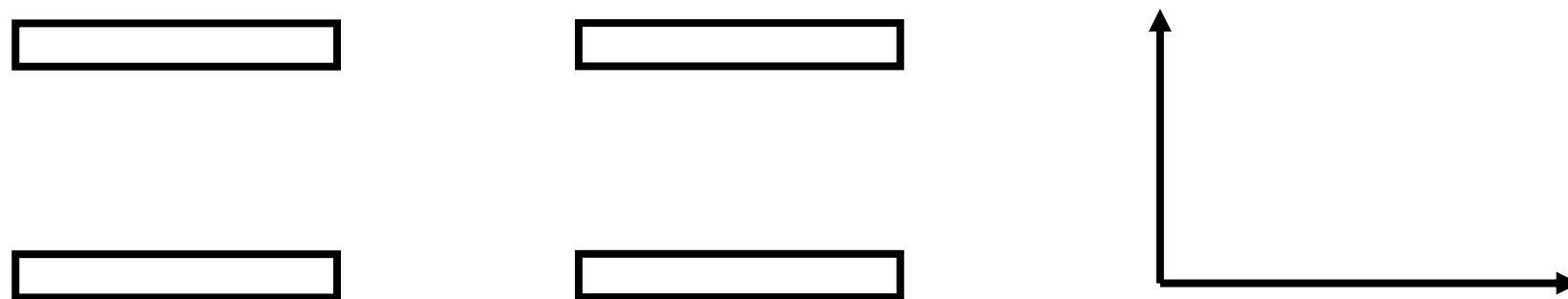
2.3 6 Breite der Resonanz: Homogene Linienbreite

Spielen Heterogenitäten keine Rolle bzw. wenn sie „klein“ sind, misst man die homogene Linienbreite. Diese Linienbreite wird durch die Lebensdauer der am spektroskopischen Übergang beteiligten Zustände bestimmt. Man unterscheidet zwei Arten von Lebensdauern:

- (a) **Die Populationszeit T_1** (longitudinale Relaxationszeit)
- (b) **Die Phasenrelaxationszeit T_2'** (transversale Relaxationszeit)

Die Populationszeit T_1

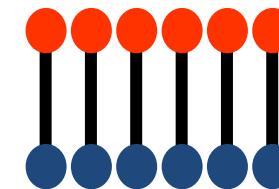
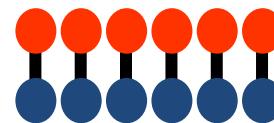
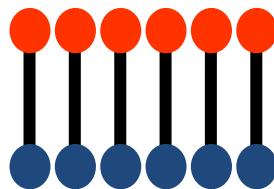
Durch eine Strahlungsanregung wird ein quantenmechanisches System aus dem thermischen Gleichgewicht in einen angeregten Zustand gebracht. Die Rückkehr der angeregten Population ins thermische Gleichgewicht wird durch die Zeitkonstante T_1 beschrieben (Zeit, in der die Population $1/e$ der Startpopulation beträgt). T_1 -Prozesse werden spontane, stimulierte oder durch Löschprozesse von der Umgebung verursacht. Dabei gibt das QM-System Energie an die Umgebung ab.



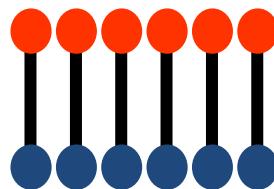
Die Phasenrelaxationszeit T_2'

Wir stellen uns ein Ensemble von QM-Oszillatoren (z. B. zweiatomige Moleküle) vor, die alle zeitgleich anregt werden.

Ohne Dephasierung



Mit Dephasierung



Die T_2' -Zeit beschreibt den Verlust der Phasenbeziehung zwischen den Oszillatoren.

Die Phasenrelaxationszeit T_2' entspricht der Zeit, die ein sich in Phase bewegendes Molekülensemble (hier Oszillatoren) braucht, um die Phasenbeziehung untereinander zu verlieren ("außer Tritt geraten"). T_2' -Prozesse werden durch Wechselwirkungen in einer heterogenen Umgebung (Heterogenität) verursacht, wobei ungleiche WW (Reibung oder elektromagnetische Felder (NMR)) zur Dephasierung führen. **Bei reinen T_2' -Prozessen bleibt die Energie im QM-System erhalten.**

Die gemessene Linienbreite $\Delta\omega/2$ hängt von T_1 und T_2' -Prozessen ab:

Linienform:

Die Linienform liefert keine Information, ob die Breite durch T_1 oder T_2' bestimmt wird.

Die Ermittlung von T_1 -Zeiten (und damit auch T_2') erfordert spezielle Techniken:

Vergleich T_1 und T_2' -Zeiten

T_1 und T_2' -Zeiten können sehr weit auseinander liegen!

In der Tabelle sind typische Werte für Absorptionsprozesse in Lösung bei Raumtemperatur angegeben.

Spektroskopie	Frequenz	T_1	T_2'
NMR			
EPR			
IR & Raman			
UV/Vis			

2.3.6 Die homogene (oder natürliche) Linienbreite

Allgemein gilt: (1) Gasphasenspektren sind schärfer als Lösungsmittelspektren (Umgebungseffekte, Stöße) und (2) Spektren bei sehr tiefen Temperaturen besitzen eine bessere Qualität als Spektren bei höheren Temperaturen (thermische Besetzung höherer Zustände).

Die natürliche Linienbreite des einzelnen, isolierten Moleküls/Atoms.

Die Dämpfung (also $1/\text{Lebensdauer}, \tau$) bestimmt die Breite der Resonanz.

Man beobachtet ein Lorentz-Profil (siehe oben):

Messungen an einzelnen, isolierten (Vakuum) Molekülen sind jedoch sehr schwierig.

In einem Ensemble: Alle Moleküle müssen gleich sein! Auch dann wird die Linienbreite nur durch die Lebensdauer, der am spektroskopischen Übergang beteiligten Zustände bestimmt. Im Ensemble ist die exakte Gleichheit jedoch nicht so einfach herzustellen

Prinzipiell ist es nicht einfach isolierte Linien zu beobachten, da in Molekülen die Liniendichte sehr hoch ist.

Der Grund dafür sind die Schwingungs- und Rotationszustände in den elektronischen Zuständen: Alle erlaubten Übergänge finden statt.

Dazu kommt, dass man bei $T > 0$ nicht in $v = 0, j = 0$ startet.

2.3.6.1 Dopplerverschiebung

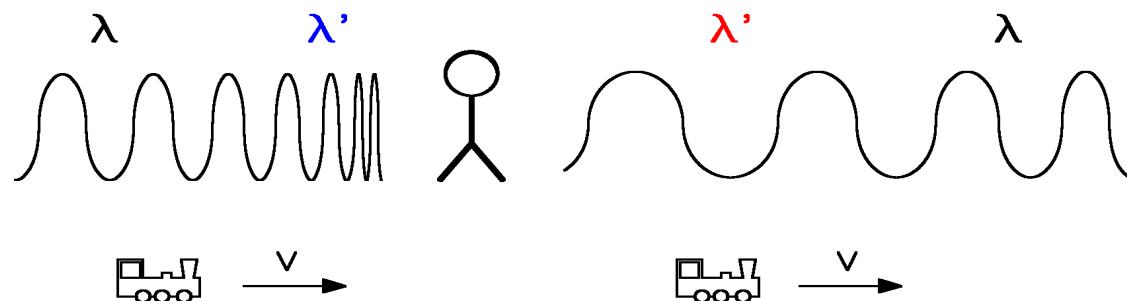
Achtung: bewegte Lichtquelle oder bewegte Moleküle

Für die Dopplerverschiebung gibt es eine Reihe verschiedenen Fällen, die zu unterschiedlichen Lösungen führen (z.B. ruhender oder bewegter Sender bzw. Beobachter, Geschwindigkeit der Welle (Schall- oder Lichtgeschwindigkeit (Berücksichtigung relativistischer Effekte)).

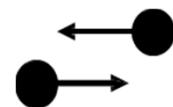
In der Gasphase trägt die Dopplerbreiterung zur inhomogenen Linienbreite bei.

Bewegt sich das Objekt auf den Beobachter (Messgerät) zu, so wird eine kürzere Wellenlänge („Blauverschiebung“) registriert, während bei Entfernung des Objektes „Rotverschiebung“ beobachtet wird.

Fall 1:



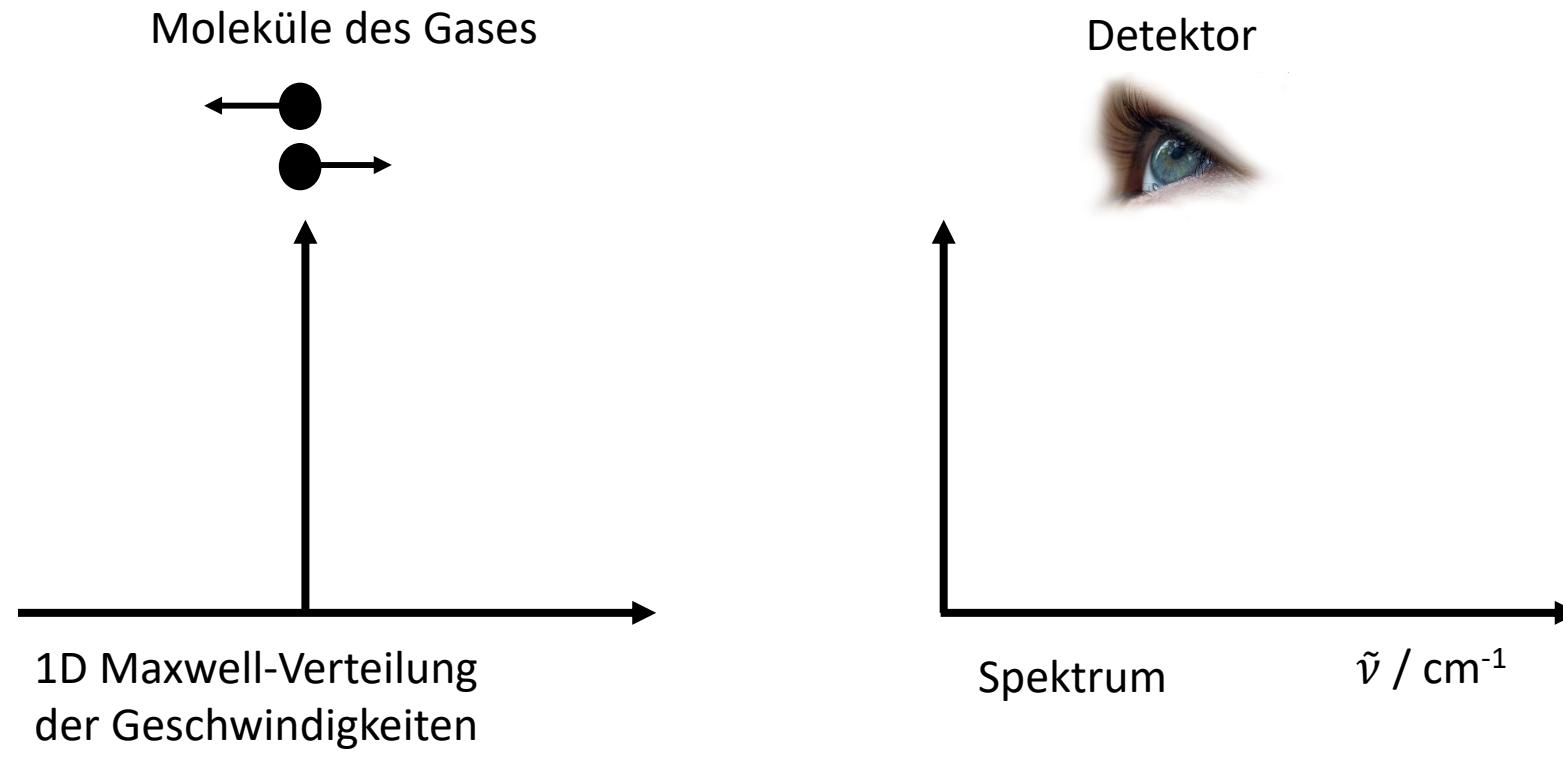
Fall 2: Moleküle eines Gases:



Fall 3: Mit Hilfe der Dopplerverschiebung bei Radar- bzw. Lichtstrahlen misst die Polizei Geschwindigkeit.

2.3.6.1 Dopplerverschiebung

In der Gasphase trägt die Dopplerbreiterung zur inhomogenen Linienbreite bei.



Die Breite der Maxwell-Verteilung hängt von der Masse m und der Temperatur T ab:

Bsp.1 (einfachster Fall): Sender ruht, Beobachter bewegt mit Geschwindigkeit v und strahlt mit der Frequenz v_0 (also Relativgeschwindigkeit relevant). Resultierende beobachtete Frequenz: v_B

Die Breite dieser Verteilung überträgt sich durch die Dopplerverschiebung

auf das Spektrum. Die Doppler-bedingte Spektrallinie ist gaußförmig:

Die ganze Halbwertsbreite (FWHM) liegt dann bei

Verfahren, um die Doppler-Verbreiterung zu reduzieren:

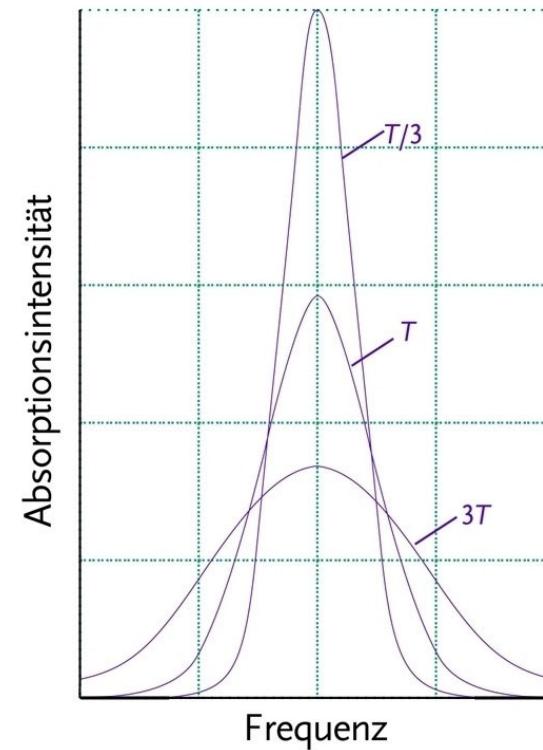
Bsp.1 (einfachster Fall): Sender ruht, Beobachter bewegt mit Geschwindigkeit v und strahlt mit der Frequenz v_0 (also Relativgeschwindigkeit relevant). Resultierende beobachtete Frequenz: v_B

Dopplerverschiebung $v_B = v_0 \left(1 \pm \frac{v}{c} \right)$

Die Gaußform einer Dopplerverbreiterten Spektrallinie.

Grundlage ist eine eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung (Boltzmann). Die entstehende Doppler-Linienform ist fast ein Gaußprofil, wenn die Geschwindigkeiten hoch und die Lebensdauer des Zustandes lang ist.

Sonst Voigt Profil (Überlagerung aus beiden Effekten)



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-13-07

Bsp.1 (einfachster Fall): Diskussion der Grenzfälle!

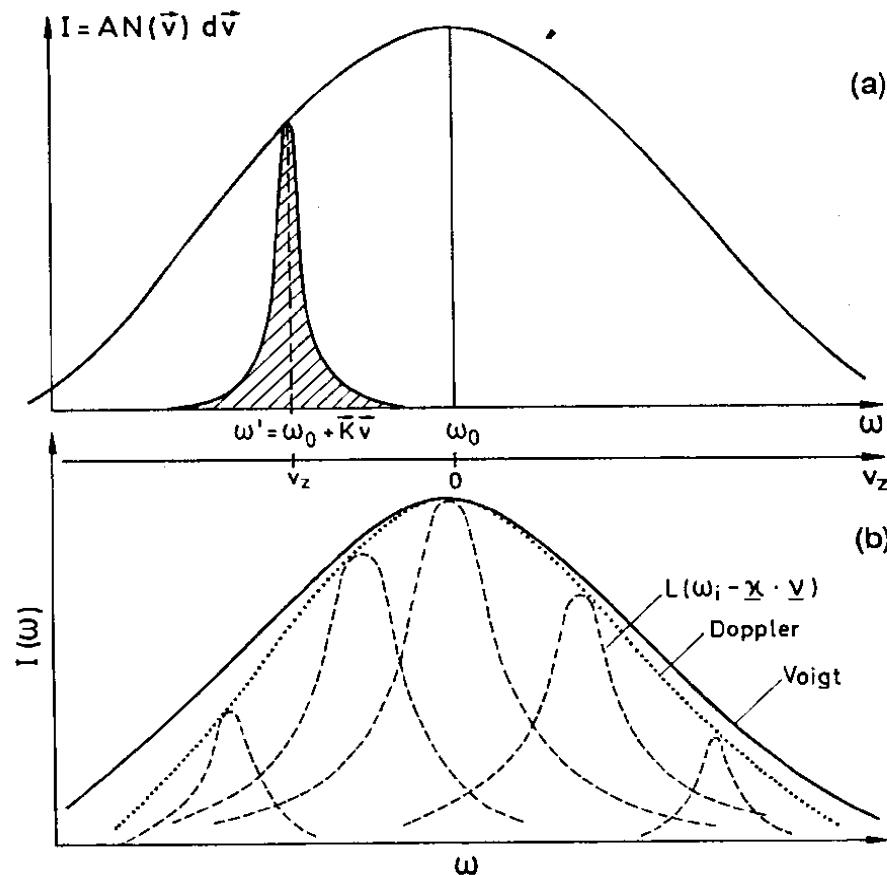


Abb.3.5. Lorentz-Profil einer Molekülklasse mit festem Wert von $K = (\omega - \omega_0)/v$ innerhalb des Doppler-verbreiterten Gauß-Profils (a) und Voigt-Profile als Einhüllende aller Doppler-verschobenen Lorentz-Profile (b)

a) Die natürliche Linienbreite ist unter der Dopplerverbreiterung verborgen.

b) Man beobachtet eine Überlagerung der Lorentz- und Gauß-Kurven.

Bsp. 2 (Longitudinaler Dopplereffekt)

Bei elektromagnetischen Wellen im Vakuum (Optischer Dopplereffekt) gibt es kein Medium, deswegen hängt die beobachtete Frequenzänderung nur von der relativen Geschwindigkeit von Quelle und Beobachter ab; ob sich dabei die Quelle, der Beobachter oder beide bewegen, hat keinen Einfluss auf die Höhe der Frequenzänderung.

Herleitung mit relativistischen Effekten:

$$v_B = v_0 \sqrt{\frac{1 + \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c}}}$$

mit eindimensionaler Geschwindigkeitsverteilung (Boltzmann ,d.h. Gaußform)

Frequenzverschiebung

$$\Delta v = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m_H}}$$

Verfahren die Doppler-Verbreiterung zu reduzieren:

- Kleine Temperatur (langsam),
- Überschallstrahl (v angleichen, bzw. selektieren) mit senkrechtem Zugriff (Dopplereffekt 1. Ordnung = 0),
- dopplerfreie Zweiphotonenspektroskopie (ein Photon von links und eines von rechts).

Der Besetzungsgrad von QM Zuständen:

Es gilt

$$\frac{N_m}{N_{\text{total}}} = \frac{g_m \cdot e^{-E_m/k_B T}}{\sum_i g_i \cdot e^{-E_i/k_B T}} = \frac{g_m \cdot e^{-E_m/k_B T}}{\text{Zustandssumme}}$$

mit k_B als die Boltzmannkonstante und g_i als der jeweilige Entartungsgrad von E_i . Beachte z.B. $g_i = 2J+1$ bei der Rotation und die $3N - 5$ (linear) oder $3N - 6$ (nicht-linear) Schwingungen und **deren Kombinationen**.

Die in S_0 angeregten Schwingungs- und Rotations-Zustände tragen zum Spektrum bei (sog. "hot bands"). Dies kompliziert die Spektren erheblich!

2.3.6.1 Dopplerverschiebung: Beispiel NO₂

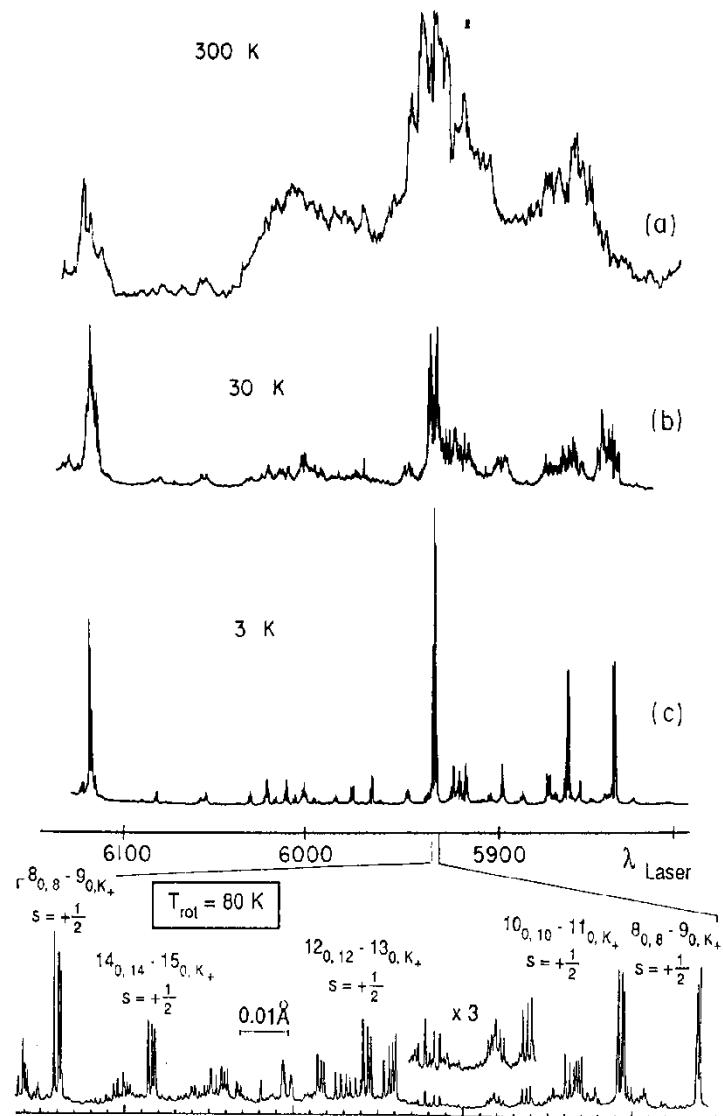


Abb.9.11. Ausschnitt aus dem Anregungsspektrum des NO₂-Moleküls (a-c) mit einem Farbstofflaser mit 0.5 Å Bandbreite [9.17a] aufgenommen. (a) Zellspektrum bei T = 300 K, p(NO₂) = 0.04 torr, (b) reiner NO₂-Strahl, T_{rot} = 30K, (c) Überschallstrahl von Ar mit 5% NO₂, T_{rot} = 3 K (d) Spektralbereich von 0.1 Å, aufgenommen mit einem Einmodenlaser (1MHz Bandbreite) [9.17b]

Selbst in der Gasphase an kleinen Molekülen (hier NO₂) ist es nicht einfach einzelne Linien zu isolieren. Nur dann würde man aber die natürliche Linienbreite finden! Und nur dann könnte man Lebensdauern angeregter elektronischer Zustände messen. Oft unmöglich: Also zeitaufgelöste Messungen sind nötig.

2.3.6.2 Ursachen für den Zerfall von angeregten Zuständen, die zur homogenen Linienverbreiterung führen

Molekulare Gründe für die Entvölkerung angeregter Zustände

(1) Intramolekular (unimolekular):

Physikalische Prozesse:

- internal vibrational redistribution (IVR)
- fluorescence
- internal conversion (IC)
- intersystem crossing (ISC)

(2) Intermolekular (bimolecular): Stöße und chem. Reaktionen

Stöße:

- Stoßrelaxation: Übertragung von Schwingungsenergie (Vibrational Energy Relaxation (VER)) → Stoßverbreiterung

Chemische Prozesse (Änderung der Kern- oder Ladungskonfiguration im Molekül):

- Ladungstransfer (charge transfer, CT; intramolecular: bei D-A Verbindungen)
- Protonentransfer
- H-Atomtransfer
- Bildungen Exciplexen oder Excimeren
- Energietransfer, resonanter Energietransfer (zu anderen Chromophoren)

2.3.6.2 Ursachen für den Zerfall von angeregten Zuständen, die zur homogenen Linienverbreiterung führen

siehe Jablonski-Diagramme:

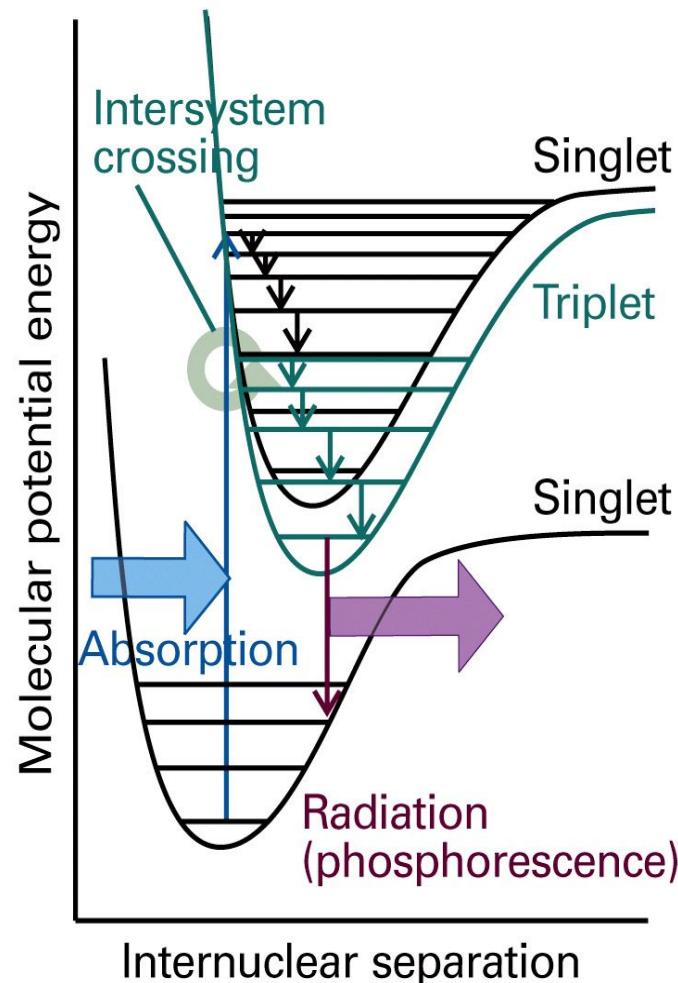


Figure 14-24
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

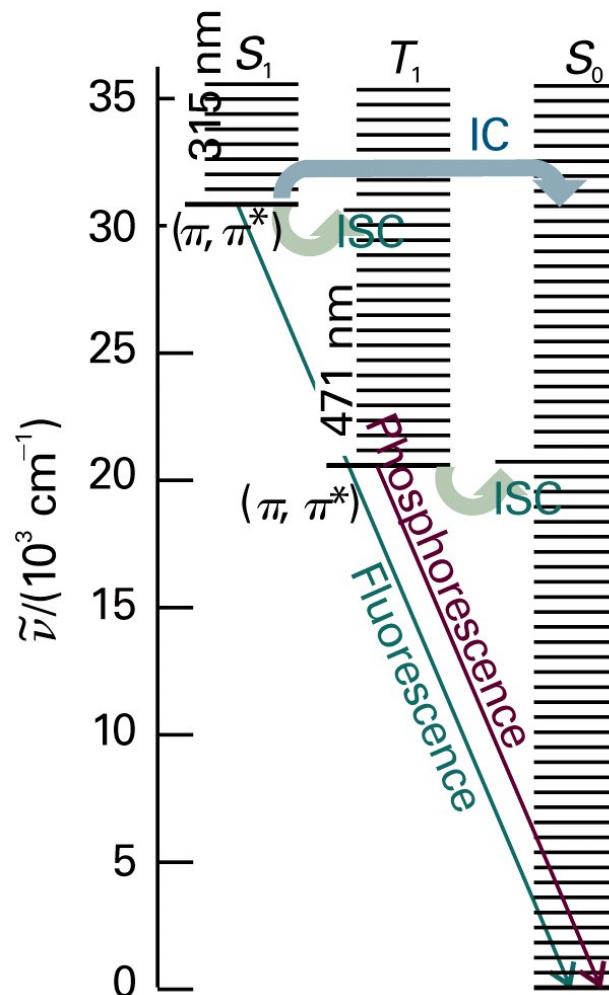


Figure 14-25
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Zum IVR:

Die vielen Schwingungen und deren Kombinationen führen bei größeren Molekülen und höheren internen Energien zu einer hohen Schwingungs-Zustandsdichte ρ (Anzahl der Schwingungszustände in einem Intervall $1/\text{cm}^{-1}$).

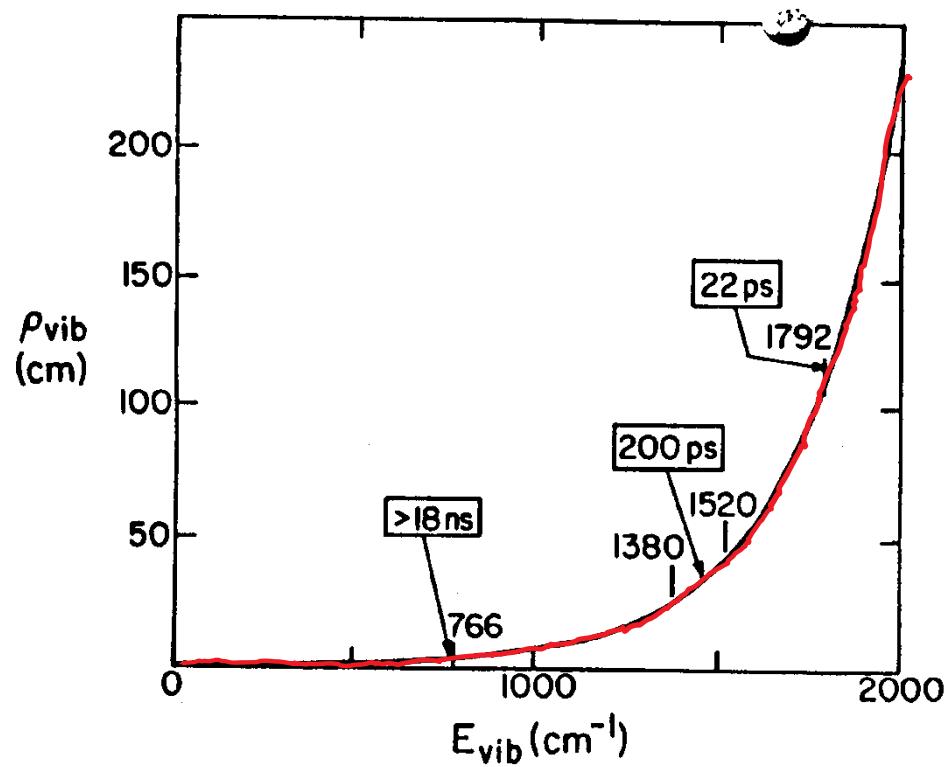


Bild aus A.H. Zewail et al.

Beispiel Anthracen:

Gute Korrelation zwischen **berechnetem ρ** experimentell gemessene Zeiten für den IVR-Prozess (darüber angegebene Werte)

Entscheidende Erkenntnis:

IVR geht umso schneller, je höher die interne Energie (Überschussenergie) ist.

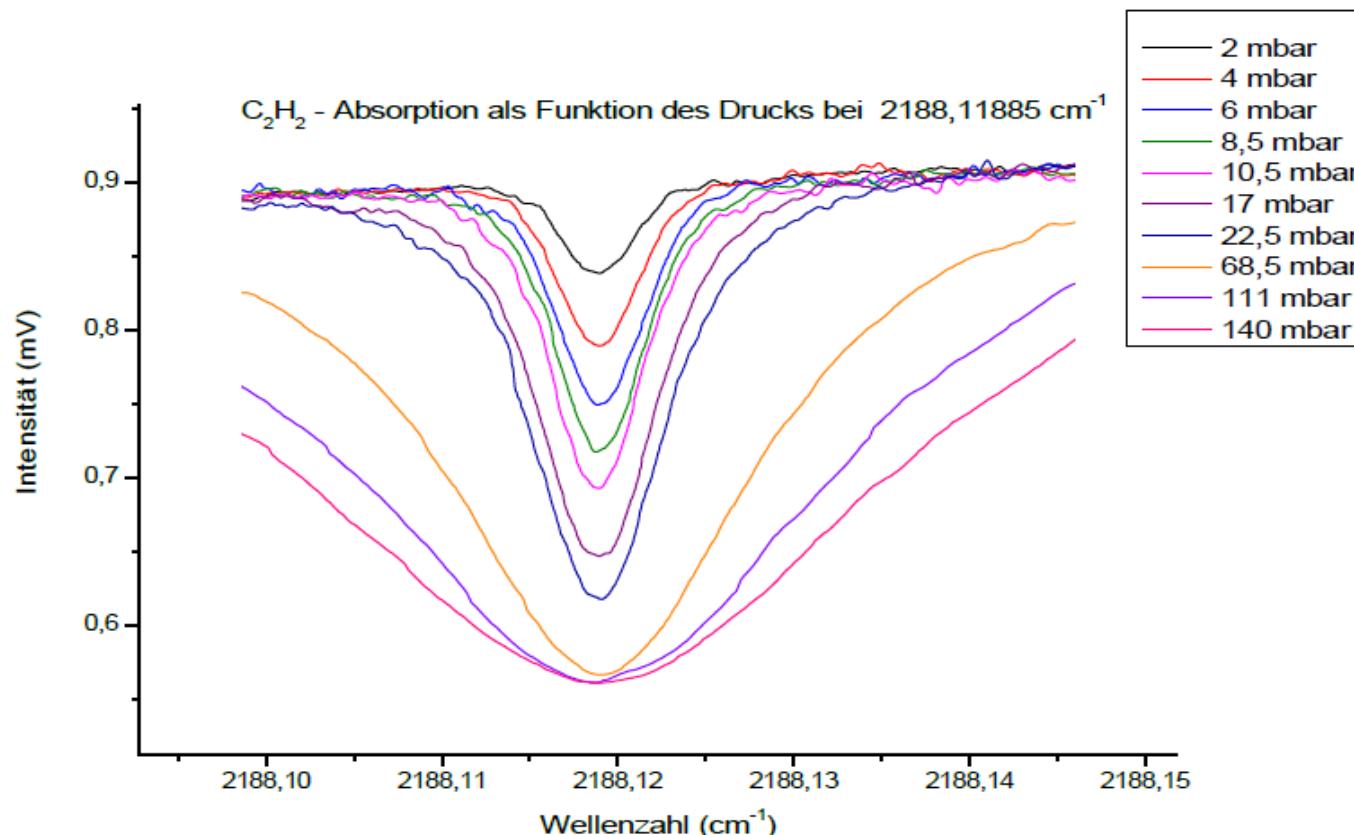
Begründung:

Die Energie kann zwischen den energiegleichen Schwingungs-Zuständen fluktuieren. Da die Schwingungen bei höheren Energien anharmonisch werden steigt die Zustandsdichte (hier ist die Anharmonizität zwischen den Schwingungen gemeint).

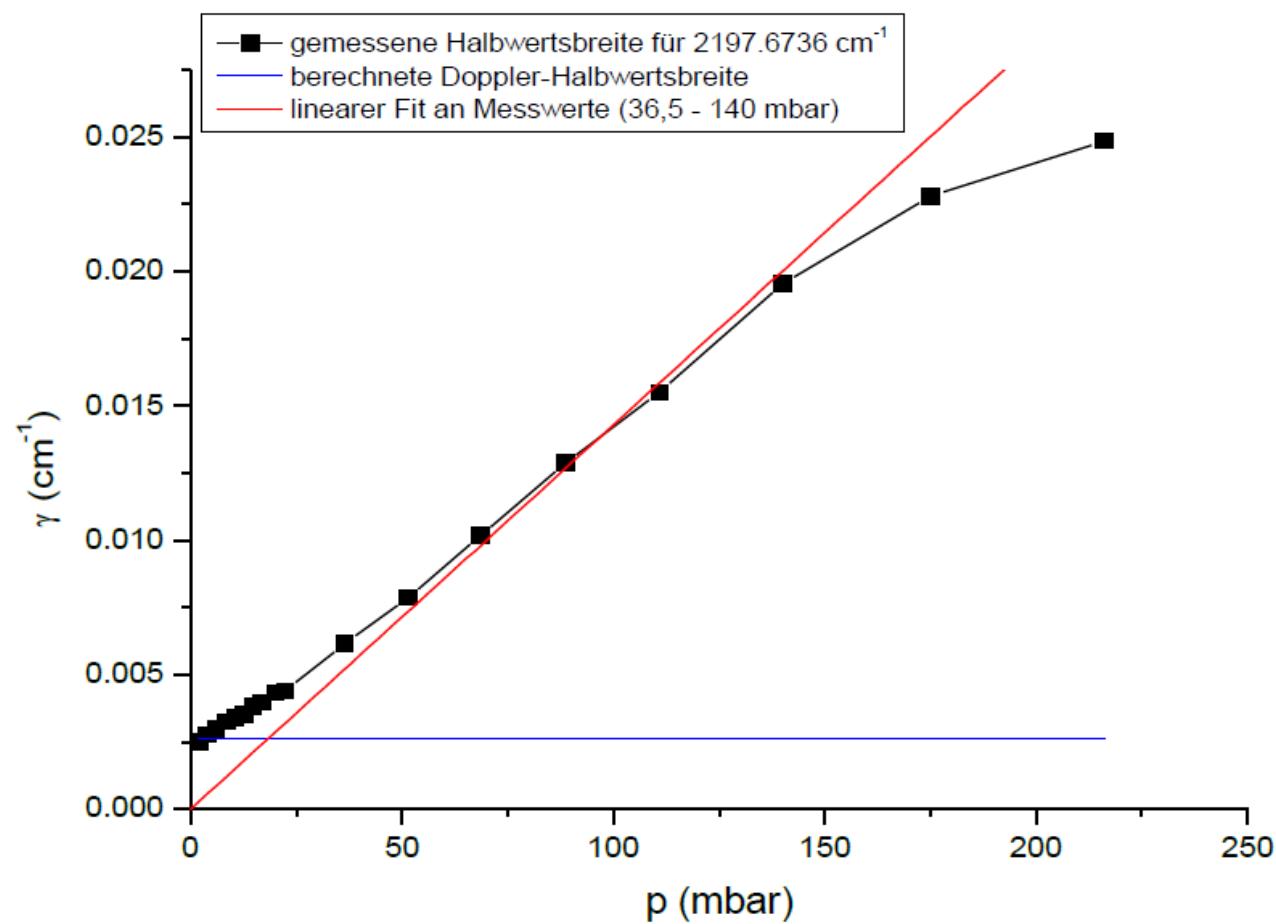
Stoßverbreiterung

Weiterer Effekt: Erfährt ein emittierendes Teilchen während der Ausstrahlungszeit ($\approx 10^{-8}$ s) einen Stoß durch ein anderes Teilchen, so wird es stark gestört: **Seine Energieeigenwerte und die Lebensdauer ändern sich deutlich.**

Anwendung: „Hochdrucklampen“ zeigen aufgrund der großen Druckverbreitung (einige Bar) ein relativ kontinuierliches Spektrum. Beispiel: IR-Spektrum des C_2H_2

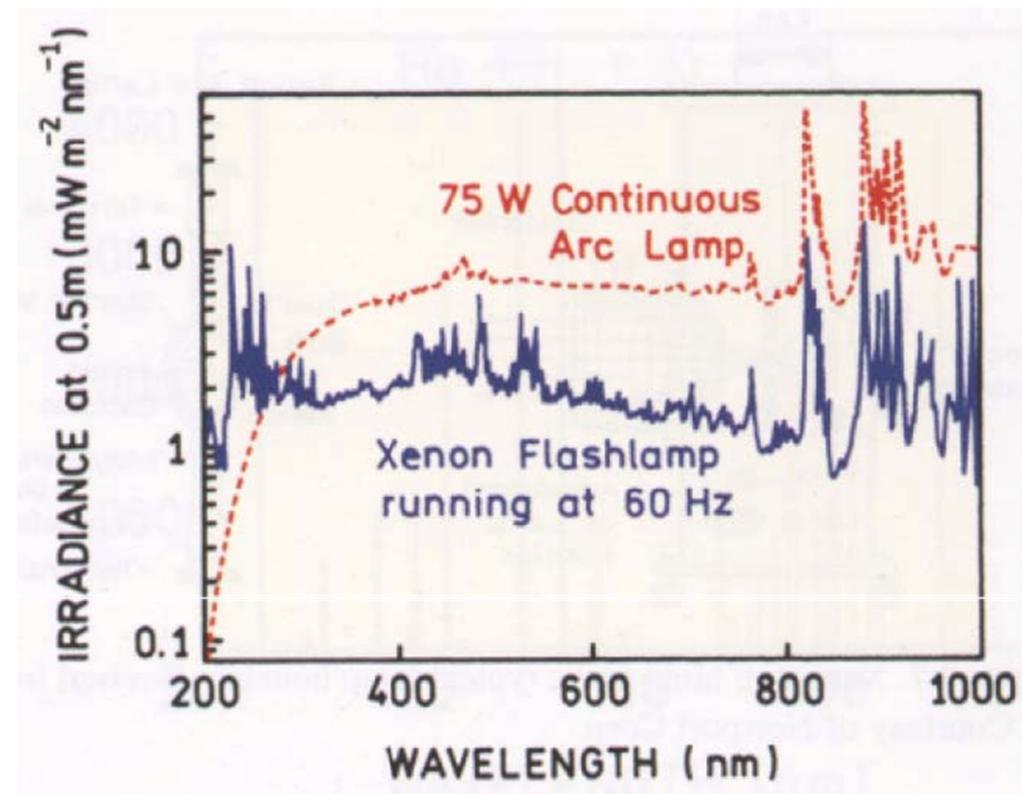


Stoßverbreiterung



Stoßverbreiterung

Die Druckverbreiterung in Hochdrucklampen: Spektren von Xe-Hochdruck-Lampen (gepulst und kontinuierlich (cw))



Die Linienstruktur wird verbreitert und von einem Kontinuum unterlegt.
Beachte die log-Skala bei der Y-Achse

2.3.6.2 Ursachen für den Zerfall von angeregten Zuständen, die zur homogenen Linienverbreiterung führen

Experimentelle Gründe:

- Auflösung des Gerätes zu schlecht
- „power broadening“ künstliche Verkürzung der Lebensdauer

Beispiel: Multiphoton-Ionisation, nicht linear!

optische Pumprate $k = \text{Einsteinkoeffizient} \times \text{Intensität}$

Die Raten der konkurrierenden Prozesse addieren sich (Abflüsse durch versch. Löcher in einem Reservoir)

Für die Lebensdauer eines S_1 -Zustandes gilt in linearer Näherung

$$\tau(S_1 - S_0) = \frac{1}{k_{\text{ges}}} = \frac{1}{k_f + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + \dots} \quad \text{aus } \tau \text{ sind die einzelnen } k_i \text{ nicht ermittelbar.}$$

Dies geht nur über die Quantenausbeuten der Prozesse

Def.: z.B. F-Quantenausbeute $F_f = N_f / N_{\text{abs}} = k_f t(S_1 - S_0)$