

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 verschobenen Einzelleinen

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

Lebensdauerverbreiterung, Kollisions-/Dephasierungsprozesse

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

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

4.5) Was bedeuten die T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> und T<sub>2'</sub> Zeiten. Wie hängen Sie zusammen?

T<sub>1</sub>: Populationsrelaxationszeit, T<sub>2</sub>: Kohärenzzeit, T<sub>2'</sub>: Dephasierungszeit  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'}$

4.6) Ein Molekül wurde durch einen Lichtpuls in einen S<sub>1</sub>-Zustand mit v=10 angeregt.

Welche Deaktivierungsprozesse können im Molekül ablaufen und definieren Sie diese.

vibrationale Abregung: Energieverlust innerhalb Elektronenzustand, Interne Konversion: Nichtstrahlender Übergang S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>

Intersystem Crossing: Übergang S<sub>1</sub> → T<sub>1</sub> durch Spinsonkehr, Fluoreszenz: Strahlender Übergang S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>, Phosphoreszenz: strahlender Übergang T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>

4.7) Welche Eigenschaften muss ein Material erfüllen, damit als Lasermedium verwendet werden kann.

Ermöglichen von Besetzungsinvolution, 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<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> als Funktion der Lichtintensität I.

Zweiniveausystem: unterer Zustand (mit E<sub>1</sub> & U<sub>1</sub>) & angeregter Zustand (E<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>)

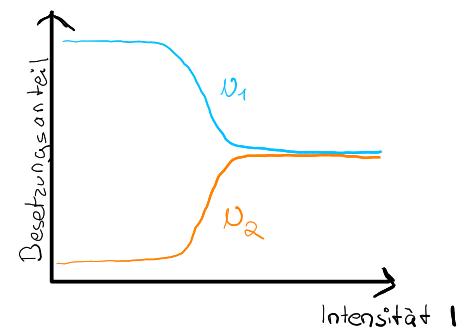
Aenderung N<sub>1</sub> & N<sub>2</sub> durch Wechselwirkung mit Licht (hv = E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub>)

→ Stimulierte Absorption: Übergang U<sub>1</sub> → U<sub>2</sub> ⇒ Wahrscheinlichkeit ~ N<sub>1</sub> & u(v), Rate durch B<sub>12</sub> bestimmt

→ Stimulierte Emission: " U<sub>2</sub> → U<sub>1</sub> ⇒ " ~ N<sub>2</sub> & u(v), " " B<sub>21</sub> "

→ Spontane Emission: " " ⇒ " ~ N<sub>2</sub>, bestimmt durch A

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12} N_1 u(v) + B_{21} N_2 u(v) + A N_2 \xrightarrow{\text{ohne Spontane Emission}} B_{12} N_1 u(v) = B_{21} N_2 u(v)$$

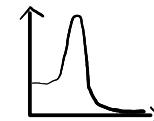


#### Aufgabe 17: Verbreiterung von Spektrallinien

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

• rein homogen: FT einer Exponentialfkt. von τ ⇒ 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?

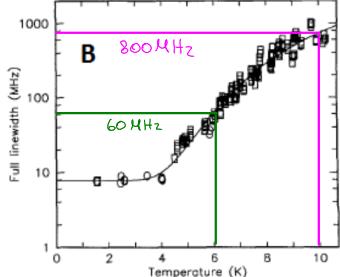
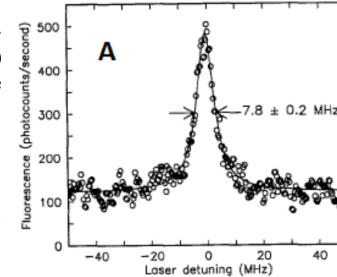
• Dopplereffekt führt zu Verbreiterung durch Bewegung der Teilchen

• 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<sub>1</sub>- und T<sub>2'</sub>-Prozesse gemäß

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

bei. Der T<sub>1</sub>-Prozess ist nicht temperaturabhängig, der T<sub>2'</sub>-Prozess hingegen schon. Entnehmen Sie dem Diagramm die T<sub>1</sub>-Zeit sowie T<sub>2'</sub> bei 6 und 10 K.



$$\Delta\nu_{FWHM} = 7,8 \pm 0,2 \text{ MHz} \approx 7,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad \nu_{FWHM}(6K) \approx 60 \text{ MHz} = 6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad \nu_{FWHM}(10K) \approx 800 \text{ MHz} = 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 \text{ nicht temperaturabhängig} \rightarrow \frac{1}{\pi T_1} = \text{const.} \rightarrow \Delta\nu_{FWHM} = \frac{1}{2\pi \cdot T_1} \rightarrow T_1 = \frac{1}{2\pi \cdot 7,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}} = 2,04 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

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

$$\rightarrow T_2'(6K) = (\pi \cdot (6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} - \frac{1}{2\pi \cdot 2,04 \cdot 10^{-8} \text{ s}}))^{-1} = 6,10 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

$$T_2'(10K) = (\pi \cdot (8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} - \frac{1}{2\pi \cdot 2,04 \cdot 10^{-8} \text{ s}}))^{-1} = 4,02 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

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  $\Delta E$ .

Hinweis: Aus  $T_2'$  bei zwei verschiedenen Temperaturen können diese Werte errechnet werden.

$$\frac{1}{\pi \cdot T_2'} = \frac{1}{\pi \cdot T_2'_{(T \rightarrow \infty)}} e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \rightarrow \ln \left( \frac{T_2'_{(T \rightarrow \infty)}}{T_2'} \right) = \frac{\Delta E}{k_B T} \rightarrow \Delta E = -k_B T \ln \left( \frac{T_2'_{(T \rightarrow \infty)}}{T_2'} \right) \cdot k_B T = \ln \left( \frac{T_2'(6K)}{T_2'(10K)} \right) \cdot \left( \frac{k_B \cdot 6K \cdot 10K}{10K - 6K} \right) = 5,63 \cdot 10^{-22} J$$

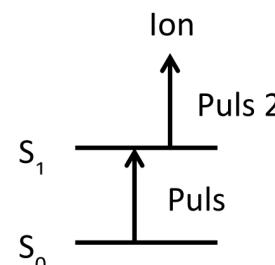
$$\Rightarrow \underline{T_2'_{(T \rightarrow \infty)} = T_2' \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = 6,10 \cdot 10^{-9} s \cdot \exp(-\frac{5,63 \cdot 10^{-22} J}{1,38 \cdot 10^{-23} K \cdot 6K}) = 9,53 \cdot 10^{-12} s}$$

### 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 Einsteinkoefizient für diesen zweiten Schritt aus dem  $S_1$ -Zustand zum Ion beträgt  $B_{S1-ion} = 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

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 mm<sup>2</sup> fokussiert wird.

a) Wie groß ist die optische Pumprate vom  $S_1$  ins Ion (setzen Sie die Laserintensität  $I$  als Photonen/(s·cm<sup>2</sup>) ein!)?



$$\tau(S_1) = 10 \text{ ns} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ s} \quad B_{S1-ion} = 10^{-16} \text{ cm}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2 \quad t_{Puls} = 100 \text{ ns} = 10^{-7} \text{ s} \quad \lambda_{Laser} = 300 \text{ nm} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m} \quad E_{Puls} = 10 \text{ mJ} = 10^{-2} \text{ J}$$

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

$$k = B_{S1-ion} \cdot I \quad ; \quad I = n \frac{h\nu}{A} \quad ; \quad n = \frac{E}{A \cdot t} = \frac{10^{-2} \text{ J}}{10^{-6} \text{ m}^2 \cdot 10^{-7} \text{ s}} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

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

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 Schwingungsmodus von Wasser hat eine Anregungsenergie von  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

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: 1x für Rayleigh Streuung & 1x Stokes-Raman-Signal

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)

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

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

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