

Prof. Dr. C. von Borczyskowski

Aspekte der modernen Optik

Vorlesung vom 06.05.2010

Grundlagen der elektronischen Spektroskopie

Optical Spectroscopy

- **high sensitivity**

quantum yield for detection of photons $\leq 80\%$

- **high spectral selectivity**

commercial laser systems (400-800)nm; (3-1.5)eV

band width ($\Delta\nu=4\text{neV}$)

energy width of lowest excited electronic state of a typical molecule or defect as a result of the uncertainty principle

$\sim 50 \text{ neV}$

- **high time resolution**

commercial laser systems (ps.....30fs)

- **spin selectivity**

$\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0$

Methoden

- Spektroskopische Verfahren
- Mikroskopische Verfahren
- Streuverfahren
- Kalorimetrische Verfahren

Methoden zur Bestimmung von Wechselwirkungen

- Energiebestimmung (Spektroskopien)
 - Optische Spektroskopie
 - Infrarot-/Raman - Spektroskopie
 - Photoelektronenspektroskopie
 - Magnetische Resonanztechniken
 - Kernphysikalische Techniken (Mössbauer)
- Kraftmessungen
 - AFM
 - Kräftewaagen, Optische Pinzette

Spektroskopie

- Absorption, Emission von elektromagnetischer Strahlung (Optische, Infrarot, Raman, Magnetische Resonanz, Photoelektronen), Dielektrische Spektroskopie, Akustische Spektroskopie
- Quantenmechanischer Ansatz: Energien, Wellenfunktionen, Übergangsmomente
- Born-Oppenheimer Näherung: Separation von Elektron-, Kernbewegungen (Schwingungen)
- Heisenbergsche Unschärfe-Relation
- Kohärenz
- Kontinuums Ansatz: Dielektrische Konstante, Absorption, Brechungsindex, Reflexion, Polarisation
- Spektrale-, zeitliche Auflösung, Empfindlichkeit, Mikroskopie

Principles of Optical Spectroscopy

- Electronic States
- Molecular Orbitals
- Quantum size effects
- Optical Transitions
- Excited State Dynamics
- Optical Linewidth
- Instrumentation

Highlights of Optical Spectroscopy

- Ultrafast Processes: 10 fs - 1 ps
 - Real Time Observation of Elementary Chemical Reactions
 - Real Time Observation of Vibrations
- Photonic Materials
- Detection of Single Molecules

Spektrale Auflösung

- Heisenbergsche Unschärferelation
- Homogene Verbreiterung durch dynamische Prozesse
- Inhomogene Verbreiterung durch statische „Unordnung“
- Ensemble- Zeitmittelung
- *Kohärente Verfahren, Doppel-“Resonanz“verfahren*
- *Spektrale Selektion Lochbrennen), Einzelmolekültechniken*

Zeitauflösung, Empfindlichkeit

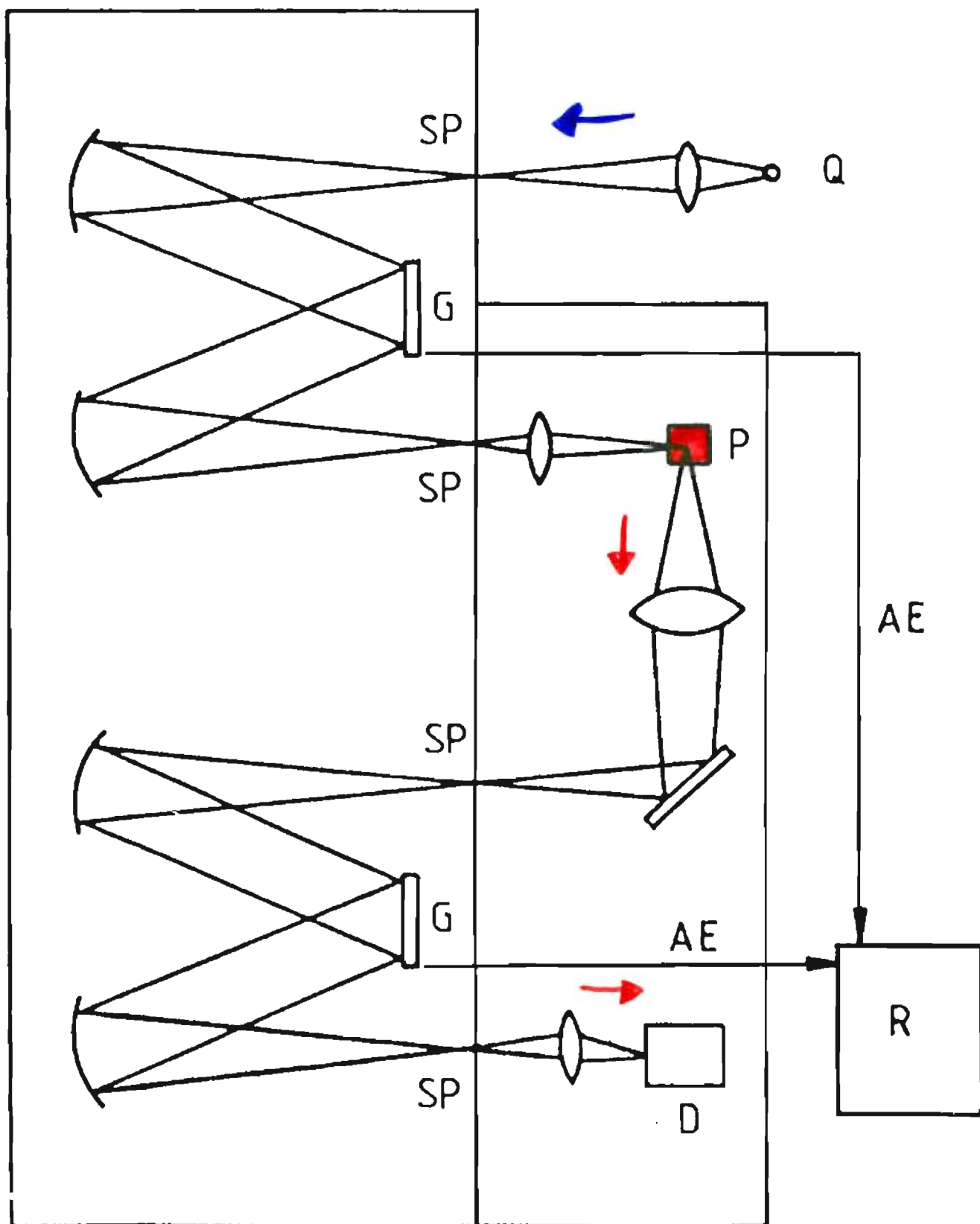
- Femtosekunden - Monate (22 Größenordnungen)
- Isolation
- Stabilität
- Detektoren
- „Effekt“-Modulation
- Kodierung
- Markierung

Methoden zur Bestimmung der Dynamik

- Zeitaufgelöste (optische) Verfahren
- Streuexperimente
- Kalorimetrie

Literatur

- **D. Haarer, H.W. Spiess (Hrsg.): Spektroskopie
amorpher und kristalliner Festkörper**
Steinkopf Verlag Darmstadt 1995
- **M.D. Morris (Ed.): Microscopic and Spectroscopic
Imaging of the chemical State**
Practical Spectroscopy Series Volume 16, Marcel Dekker N.Y. 1993
- **W. Göpel, Chr. Ziegler: Struktur der Materie:
Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie**
Teubner Verlagsgesellschaft 1994
- **R. Kraayenhof et al.: Fluorescence Spectroscopy,
Imaging and Probes**
Springer Series 2002



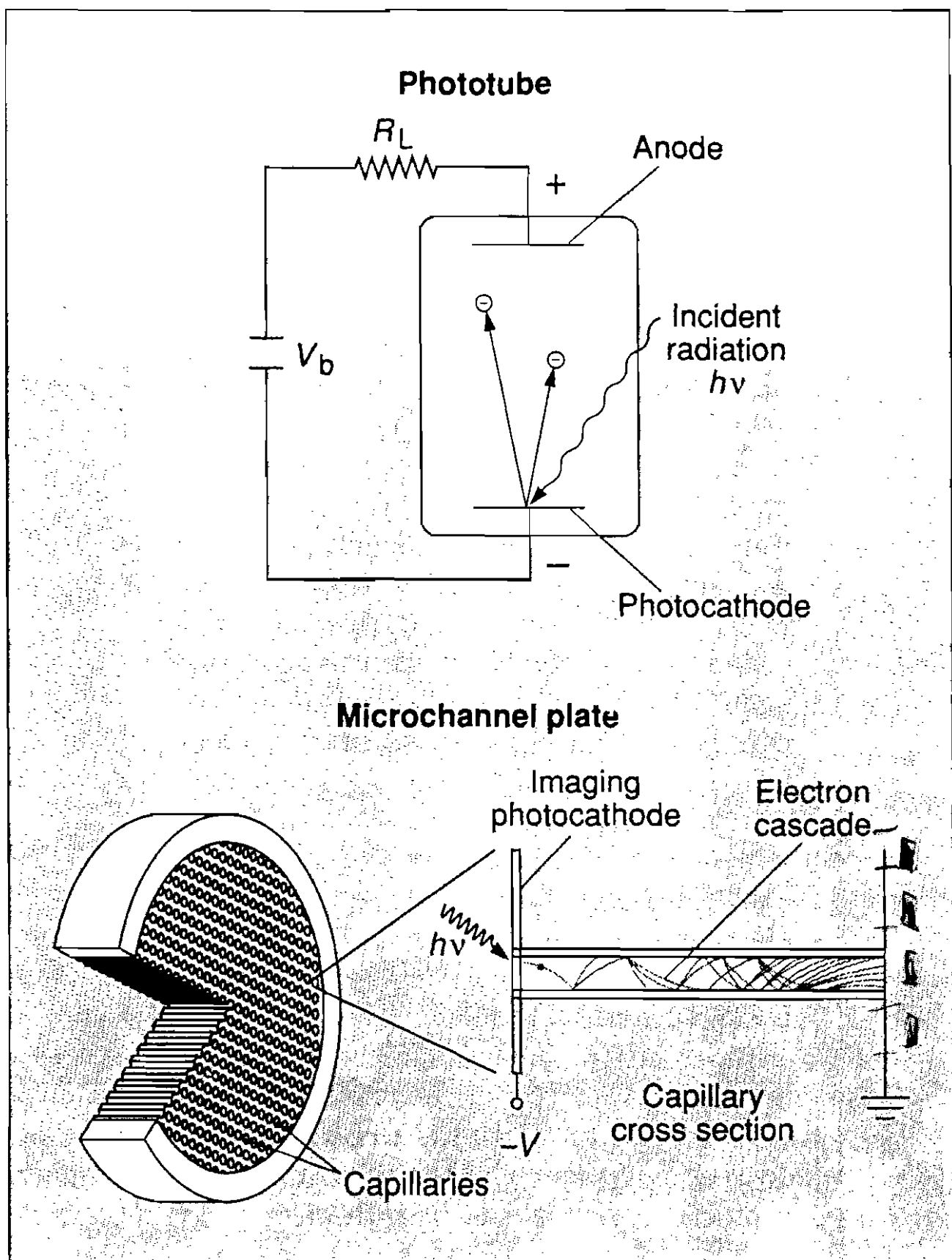
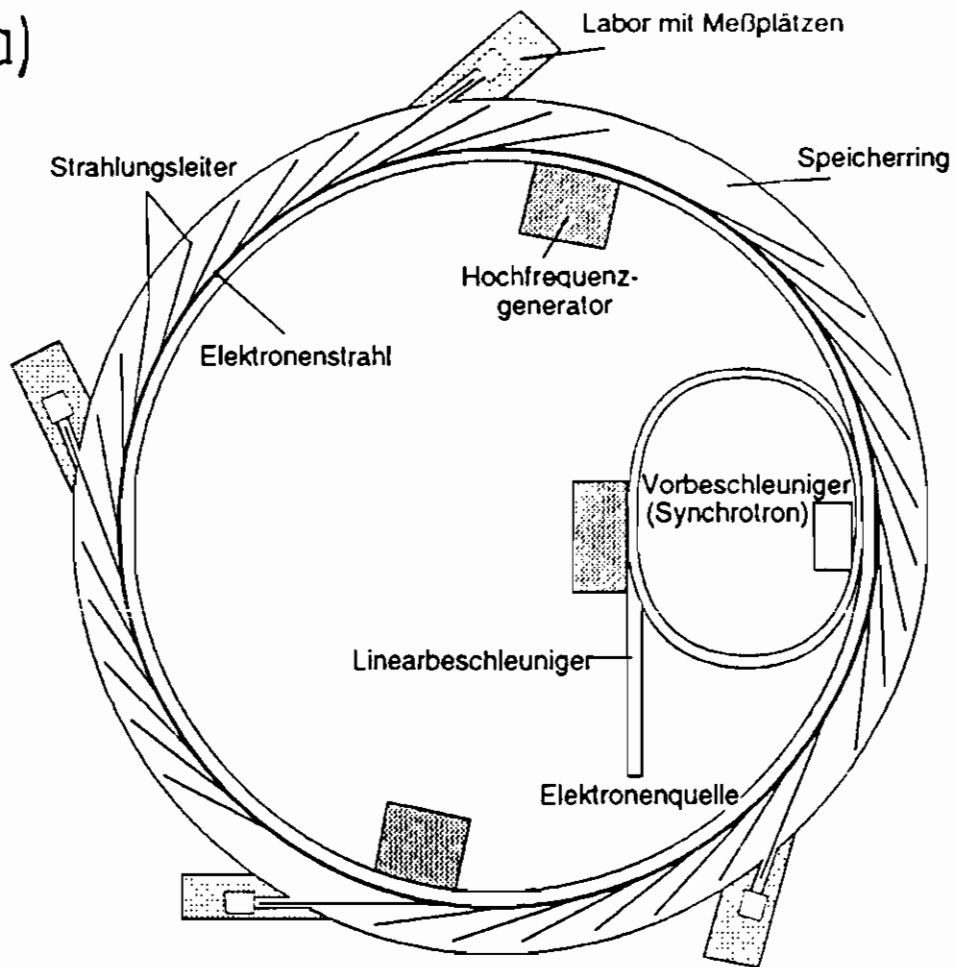
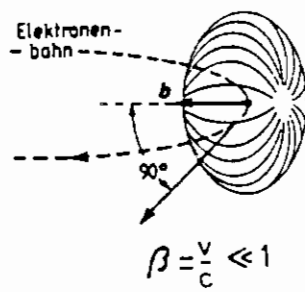


FIGURE 1. Two types of photoemissive detectors are classic phototube (top) and microchannel plate (bottom). Internal amplification due to secondary electron emission makes the microchannel plate very sensitive.

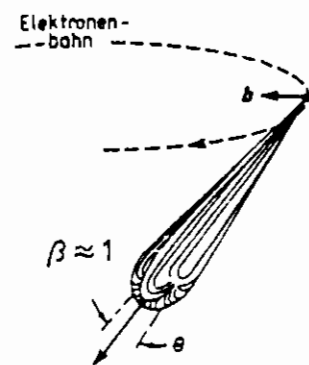
a)

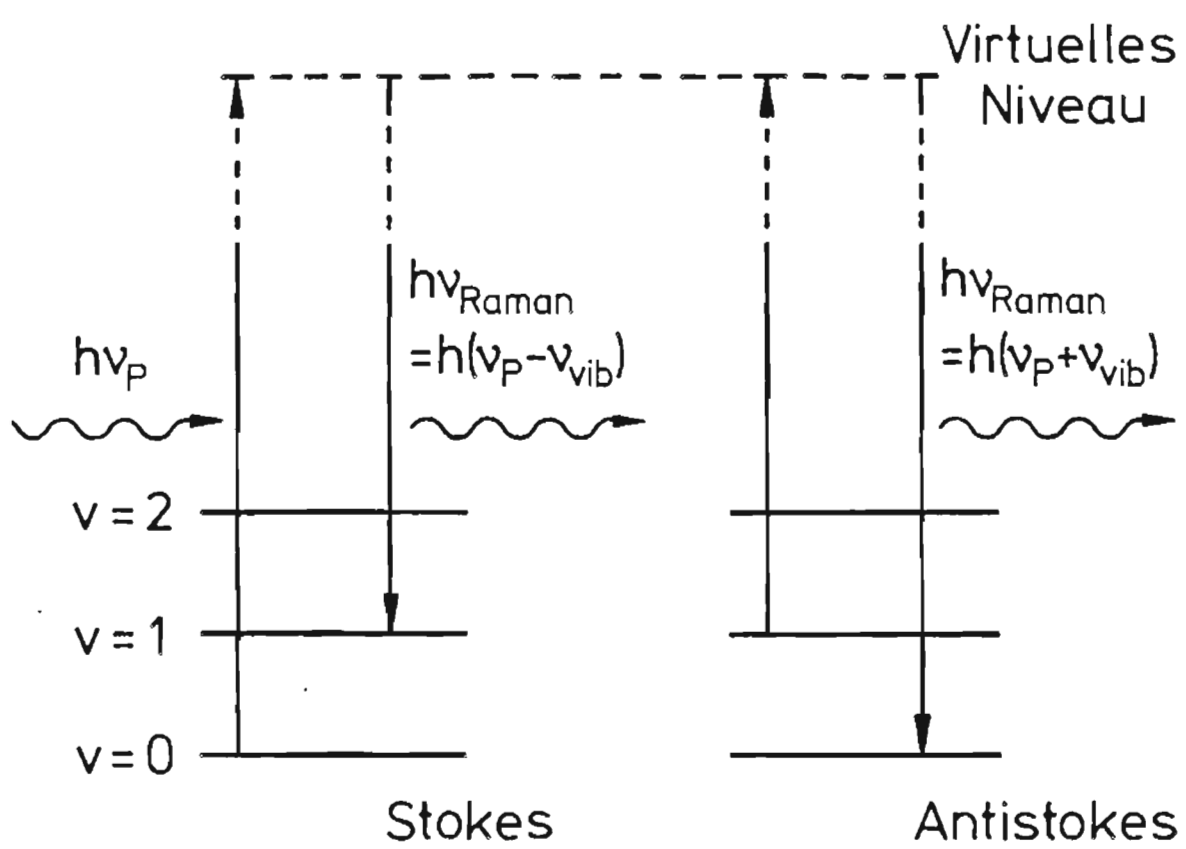


b)

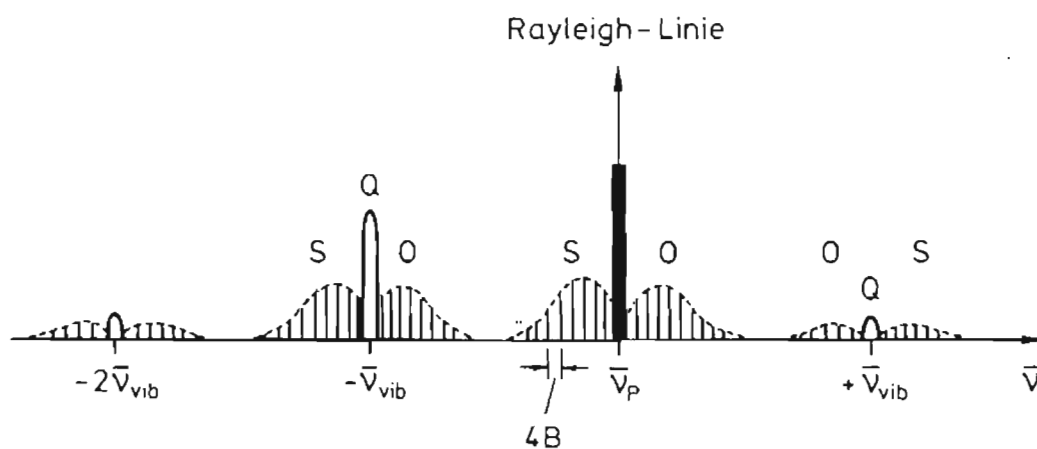
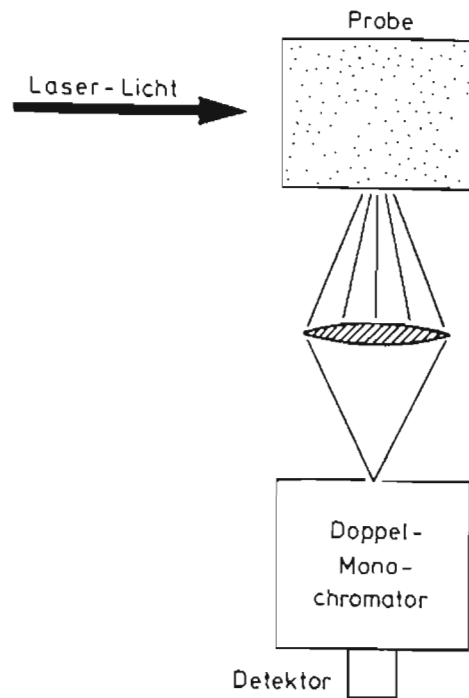


c)

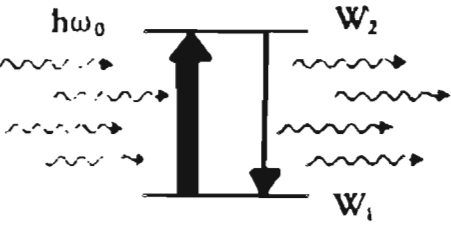
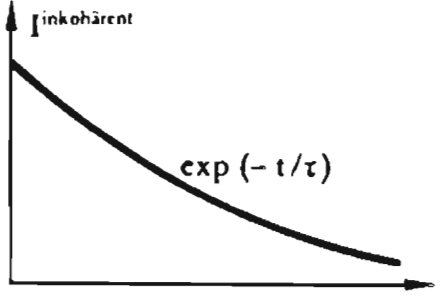
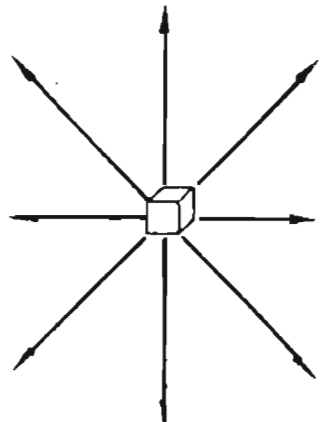
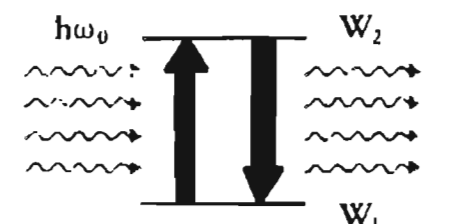
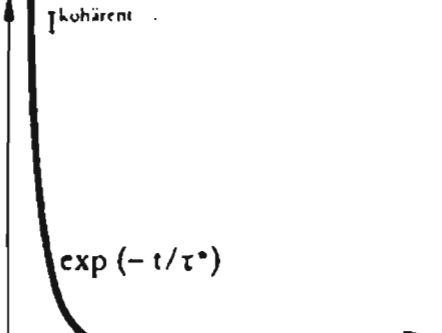




Raman - Effekte



Stokes | anti-Stokes

Energieniveauschema	Lumineszenz-Zerfall	Emission
N Atome  Absorption Emission • Inkohärente Anregung und Emission: Es besteht keine Phasenbeziehung zwischen den einzelnen absorbierenden und emittierenden Atomen.	 • Das Abklingen der Lumineszenz ist exponentiell. τ ist die Lebensdauer der angeregten Atome.	 • isotrope Abstrahlung
N Atome  Absorption Emission • Kohärente Anregung und Emission: Alle Atome absorbieren und emittieren in Phase.	 • Das Abklingen der kohärenten Emission wird durch die Phasenverlustzeit τ^* bestimmt. (Nach dem Phasenverlust erfolgt inkohärente Abstrahlung wie oben dargestellt).	 • anisotrope Abstrahlung. Kohärent = in Phase wie die Anregung.

(Optical) Transitions

Electric (magnetic dipole) T.

Transition Probability:

$$P_{VV'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{V'} | \psi_V \rangle|^2 \cdot |\langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_r | \psi_1 \rangle|^2 \cdot \delta(E - E')$$

Operator: $\hat{\mathcal{H}}_r = \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$

Transition dipole moment:

$$\vec{\mu}_{1,2} = \langle \psi_2 | \vec{\mu} | \psi_1 \rangle$$

Oscillator strength:

$$f_{12} = \frac{4\pi m_e \bar{v}}{3\hbar e^2} |\vec{\mu}_{12}|^2$$

Absorption A:

$$f_{12} = \frac{4 m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10}{N_A e^2 n} A$$

(cm² mol⁻¹ L)

Absorption cross section σ (T):

$$\sigma(T) = \frac{(2/n)^2}{2\pi} d(\text{cm})(T) \frac{\delta_{\text{rad}}}{\delta_{\text{hom}}(T)} \cdot 3 \cos^2 \theta$$

Dynamic Processes / Lineshape

Debye-Waller Factor:

$$d_{DW} = \frac{\bar{I}_{zpc}}{\bar{I}_{zpc} + \bar{I}_v}$$

Electron-Phonon Coupling (Huang-Rhys)

$$d_{DW} = \exp(-S)$$

S = average
absorbed photons

Lorentz-Lineshape:

$$g(\omega) = \frac{2\bar{I}_{zpc}}{\pi} \frac{\gamma_{hom}}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_{hom}^2}$$

Homogeneous Lineshape:

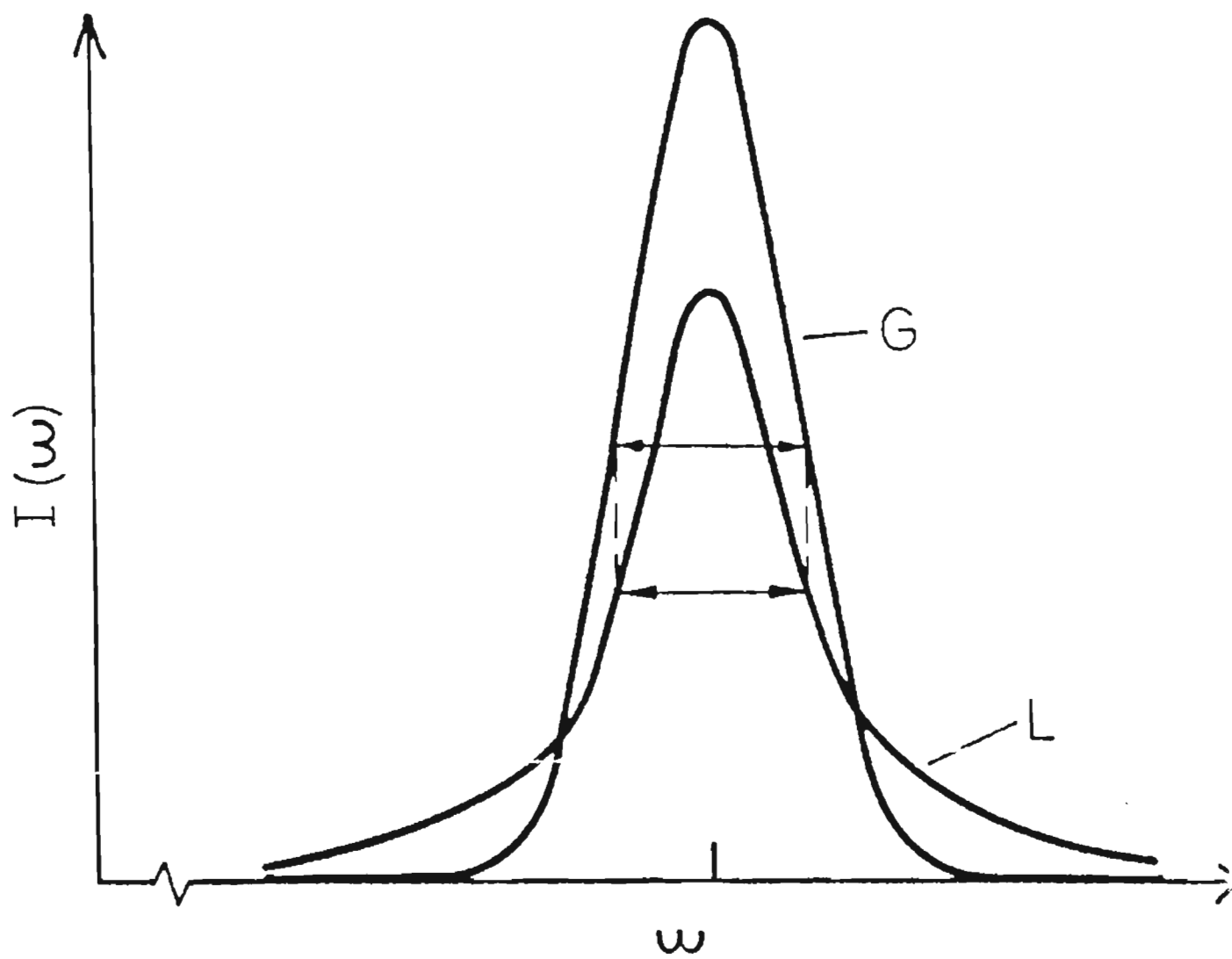
$$\begin{aligned}\gamma_{hom} &= \frac{1}{\pi T_2(T)} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \\ &= \gamma_{nr} + \gamma_{nr}(T) + \gamma_{deph}(T)\end{aligned}$$

Lifetime:

$$T_1^{-1} = k_{nr} + k_{rad} = k_f$$

Quantum efficiency:

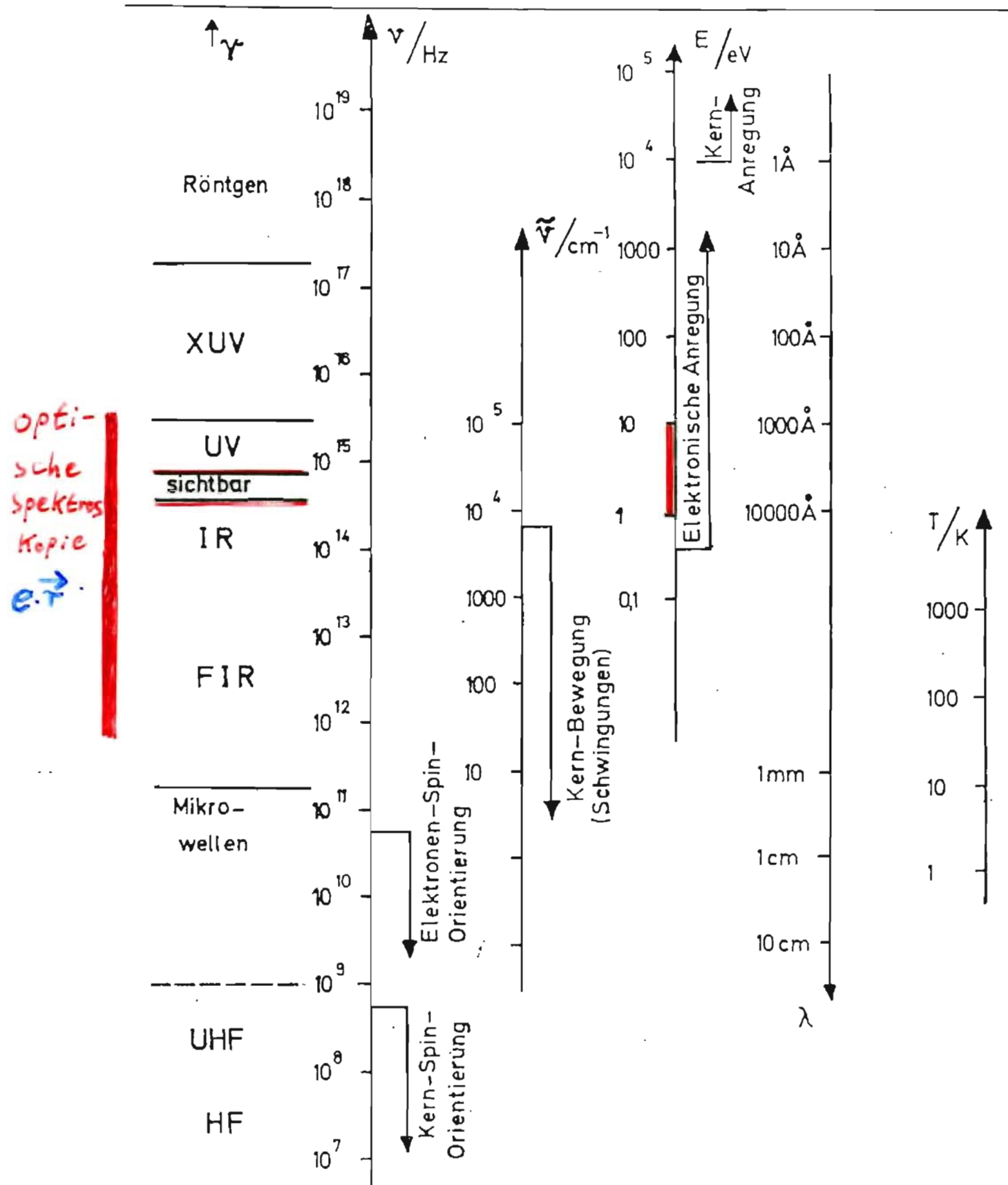
$$\phi_f = \frac{k_r}{k_{nr} + k_r}$$



Material Aspects

- Organic Molecules
- Aggregates
- Thin Films
- Interfaces
- Polymers
- Biological Assemblies
- Molecular Electronics
- Sensors
- Photonics

Übersicht über die in der Spektroskopie üblichen Einheiten und Bereiche

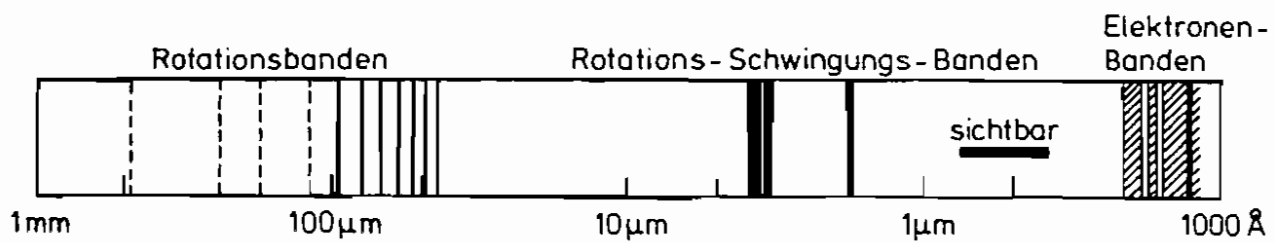
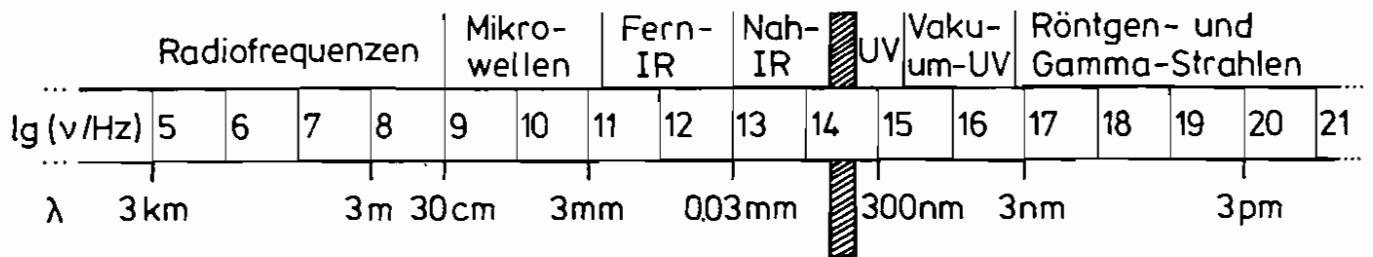


Energy Scales

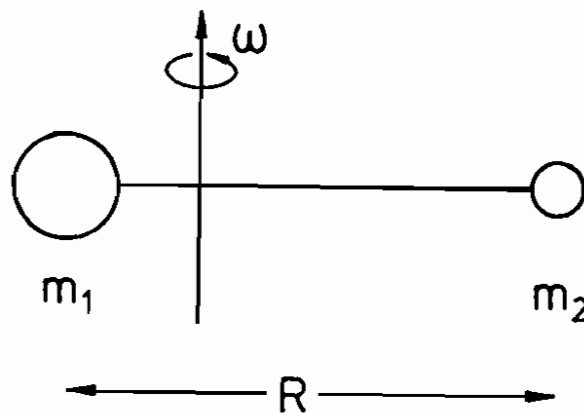
- Electronic States
 - Vibronic States
 - (Rotational States)
 - Spin States
 - Electron – Phonon Coupling
-
- UV-Visible Absorption-/Emission Spectroscopy
 - Raman-/Infrared Spectroscopy
 - Electron-/ Nuclear- Spin Magnetic Resonance

	a		b		c	
Molekül						
Schwingung						
Änderung von α mit Q						
$d\alpha/dQ$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
ramanaktiv	ja	ja	ja	ja	nein	nein
Änderung von $\vec{P}$ mit Q						
infrarotaktiv	nein	ja	nein	nein	ja	ja

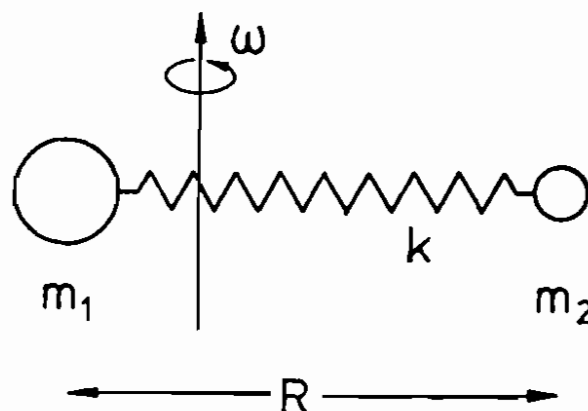
Energiebereich "optischer" Übergänge



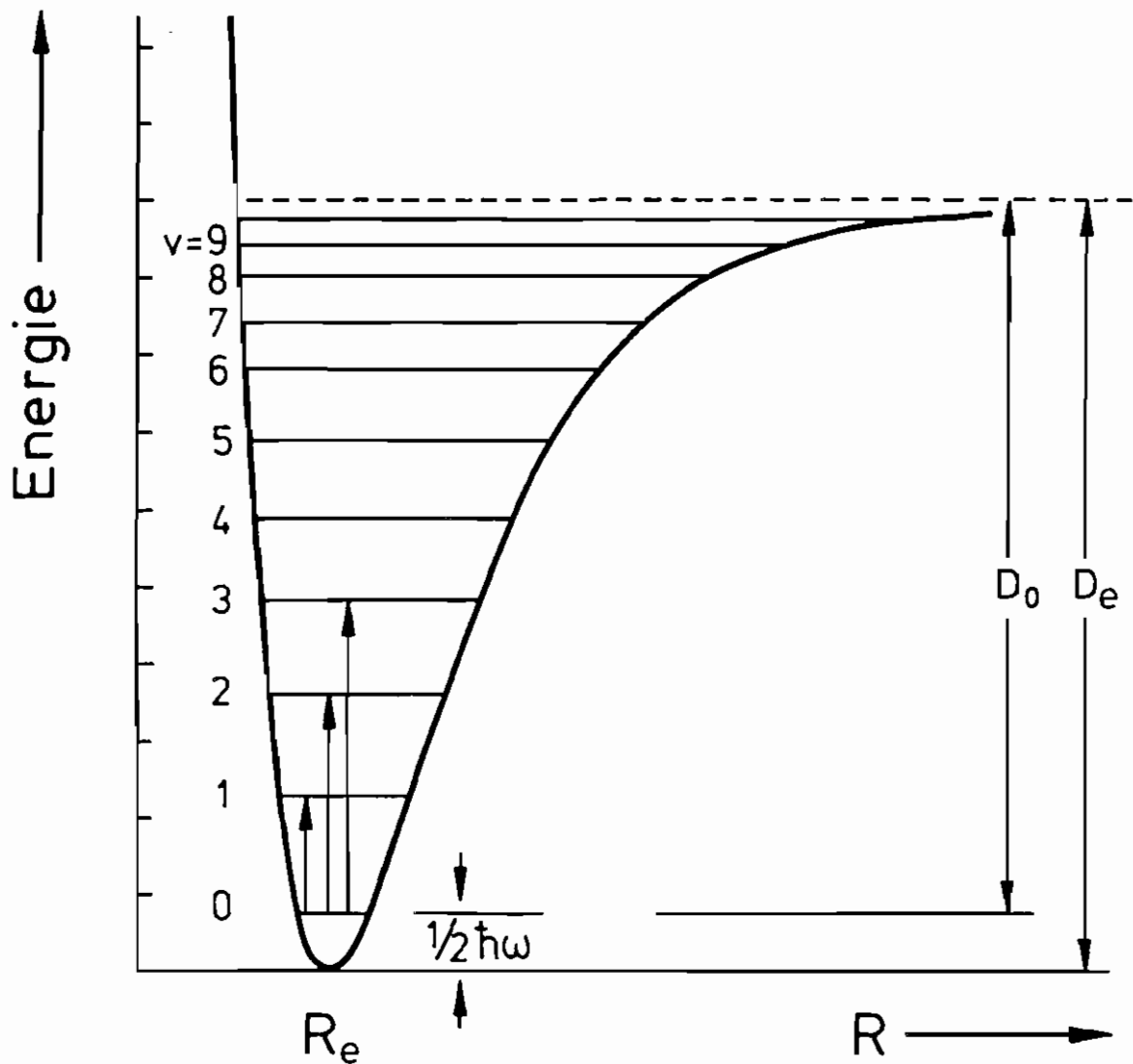
starrer Rotator



Nicht-starrer Rotator



Anharmonisches Potential

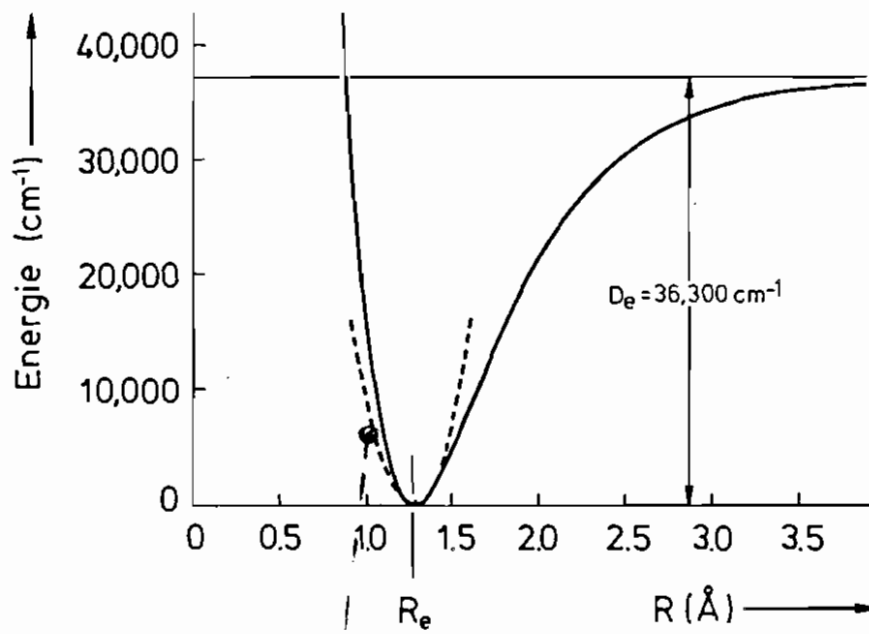


Morse Potential:

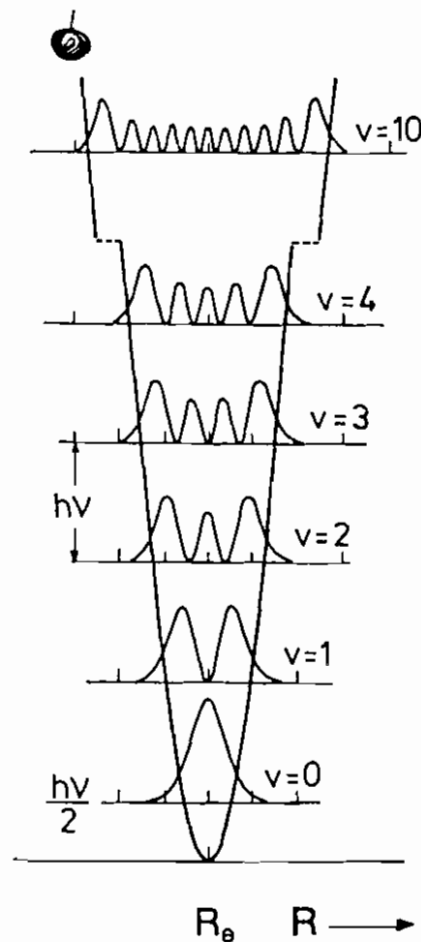
$$V = D_e [1 - e^{-a(R - R_e)}]^2$$

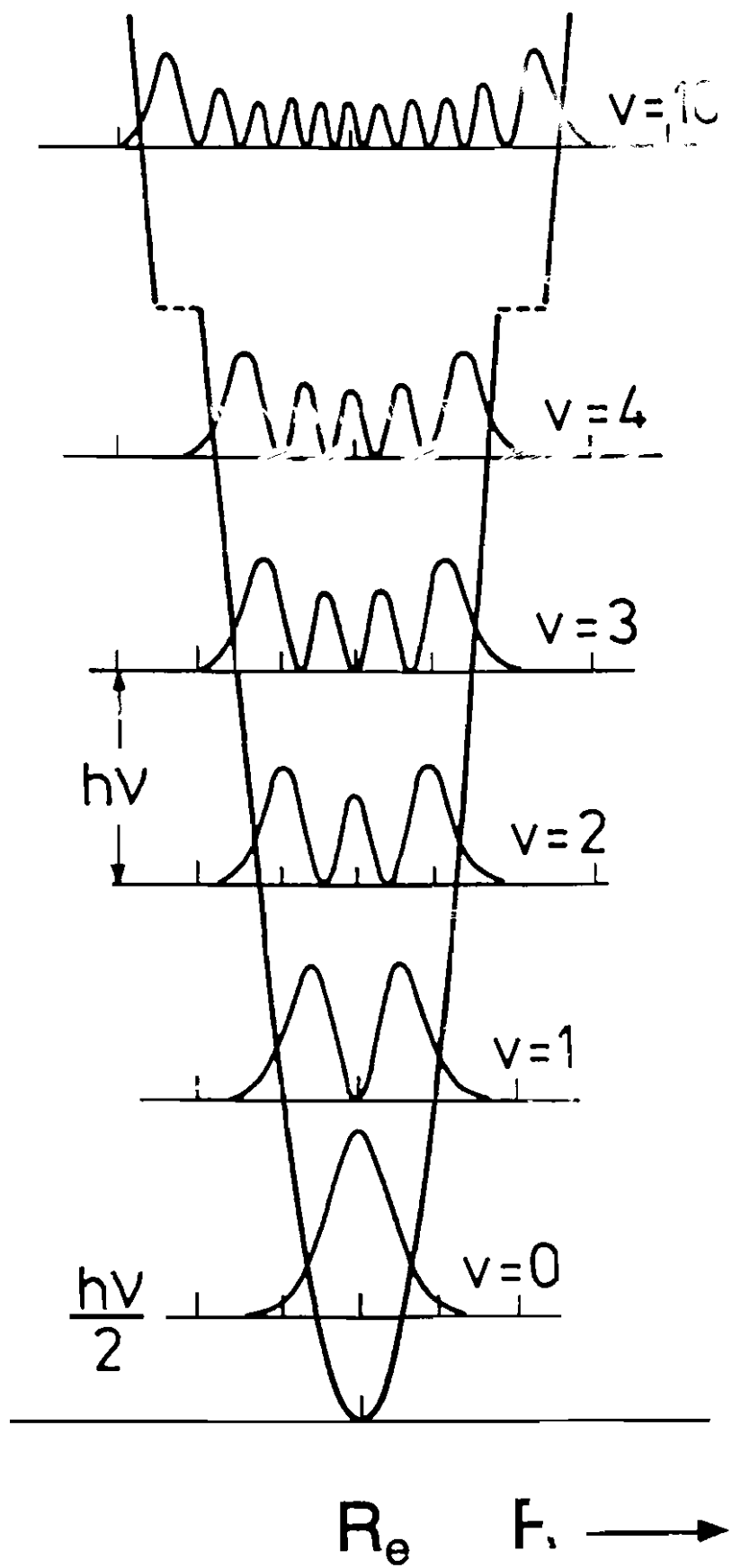
$$a = \left(\frac{m \omega^2}{2 D_e} \right)^{1/2}$$

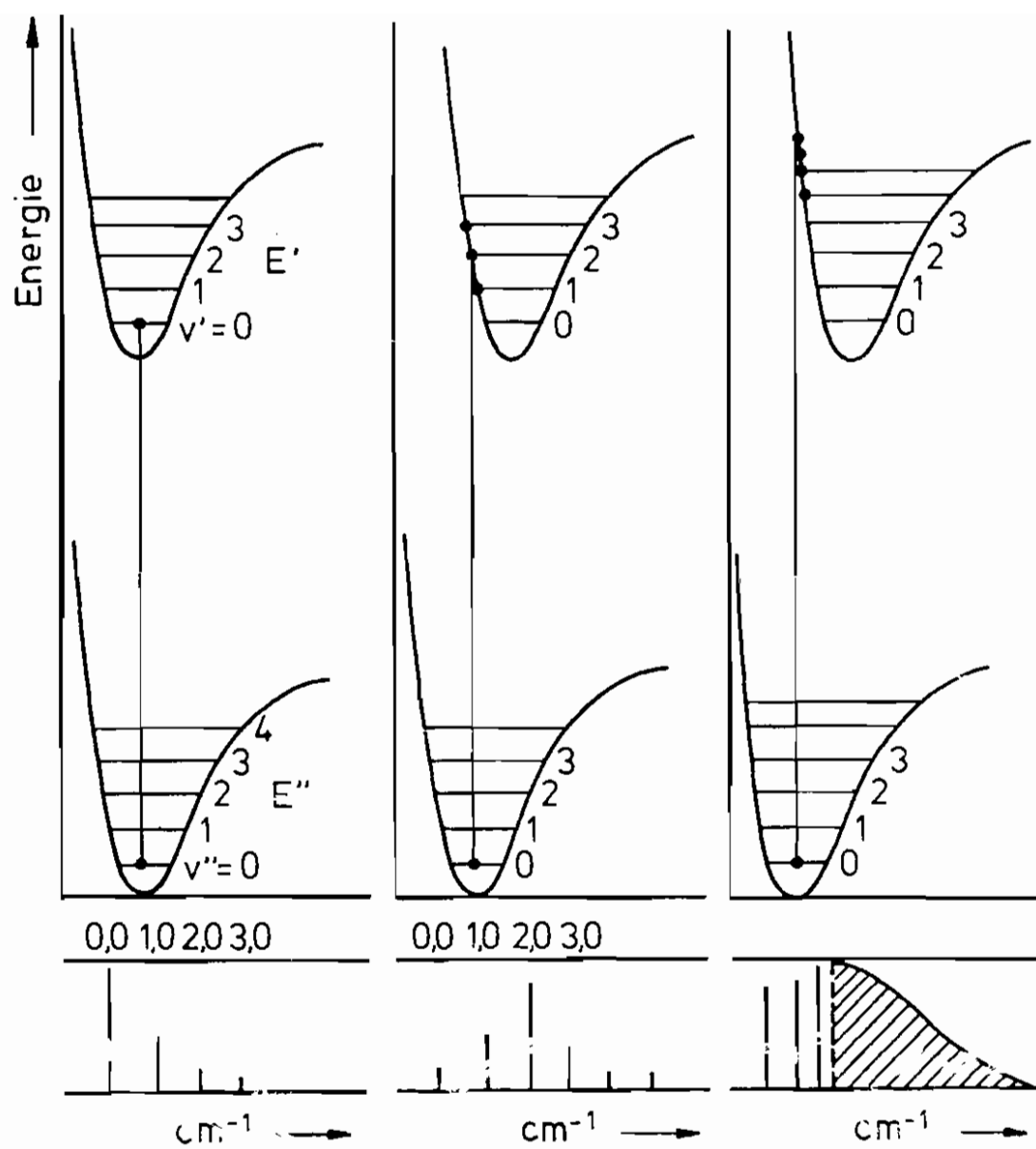
Bindungspotential $W_{el}(R)$



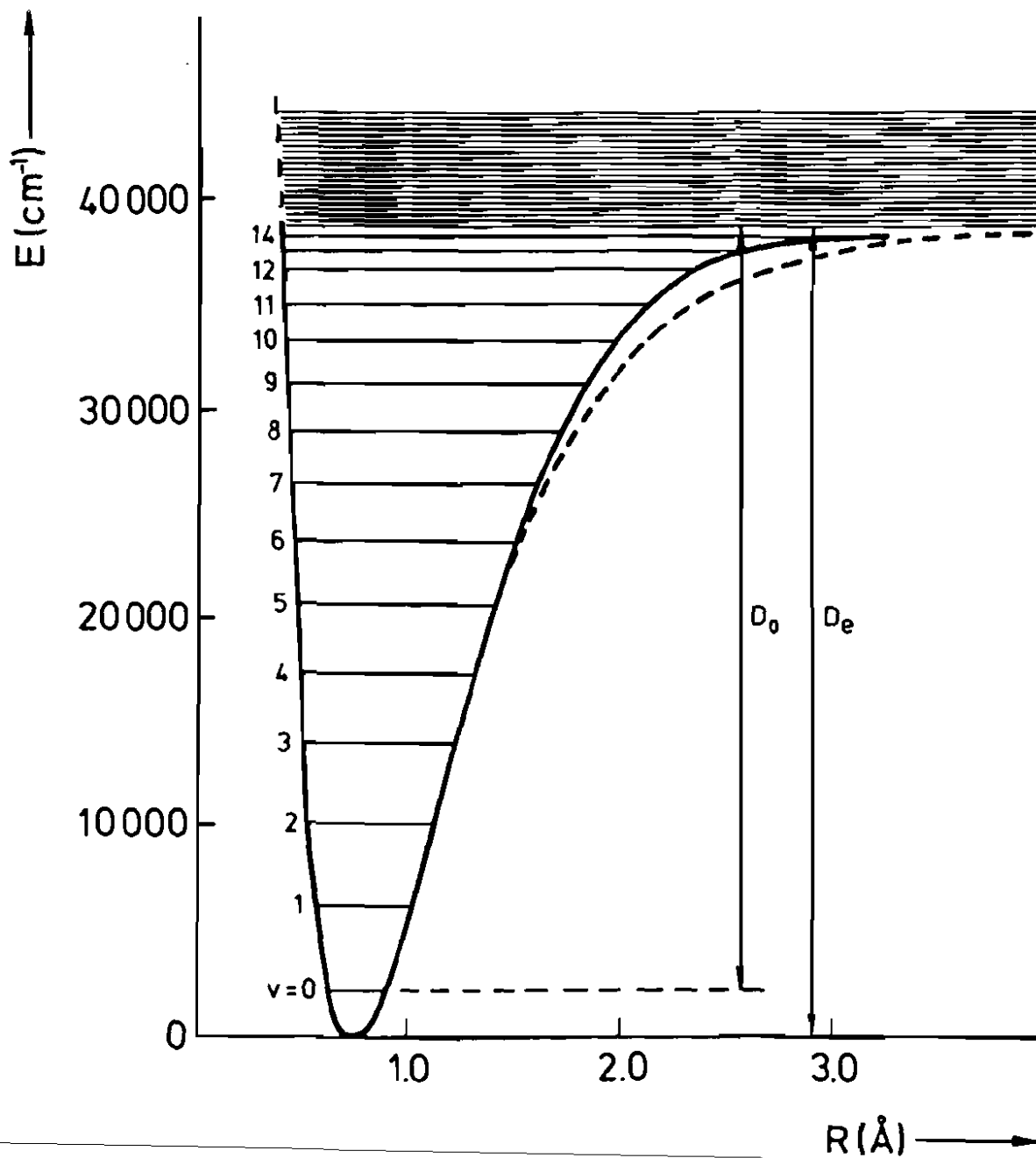
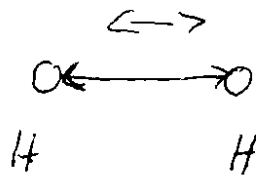
Harmonisches Potential







Schwingungen vom Molekül H_2



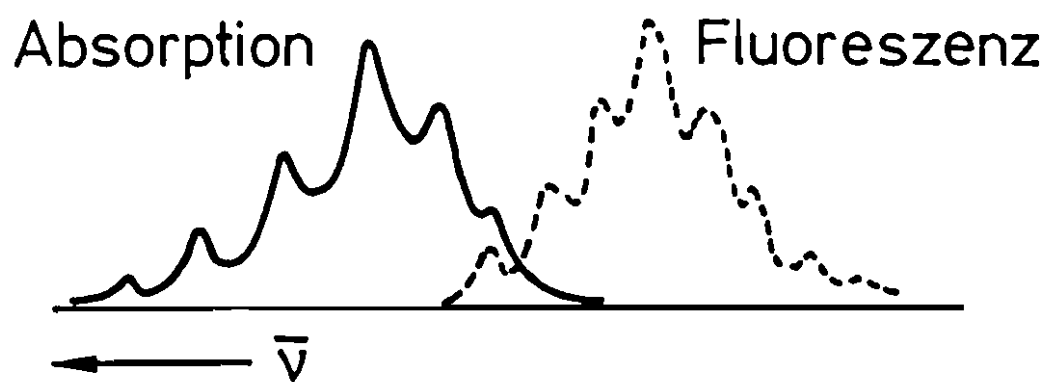
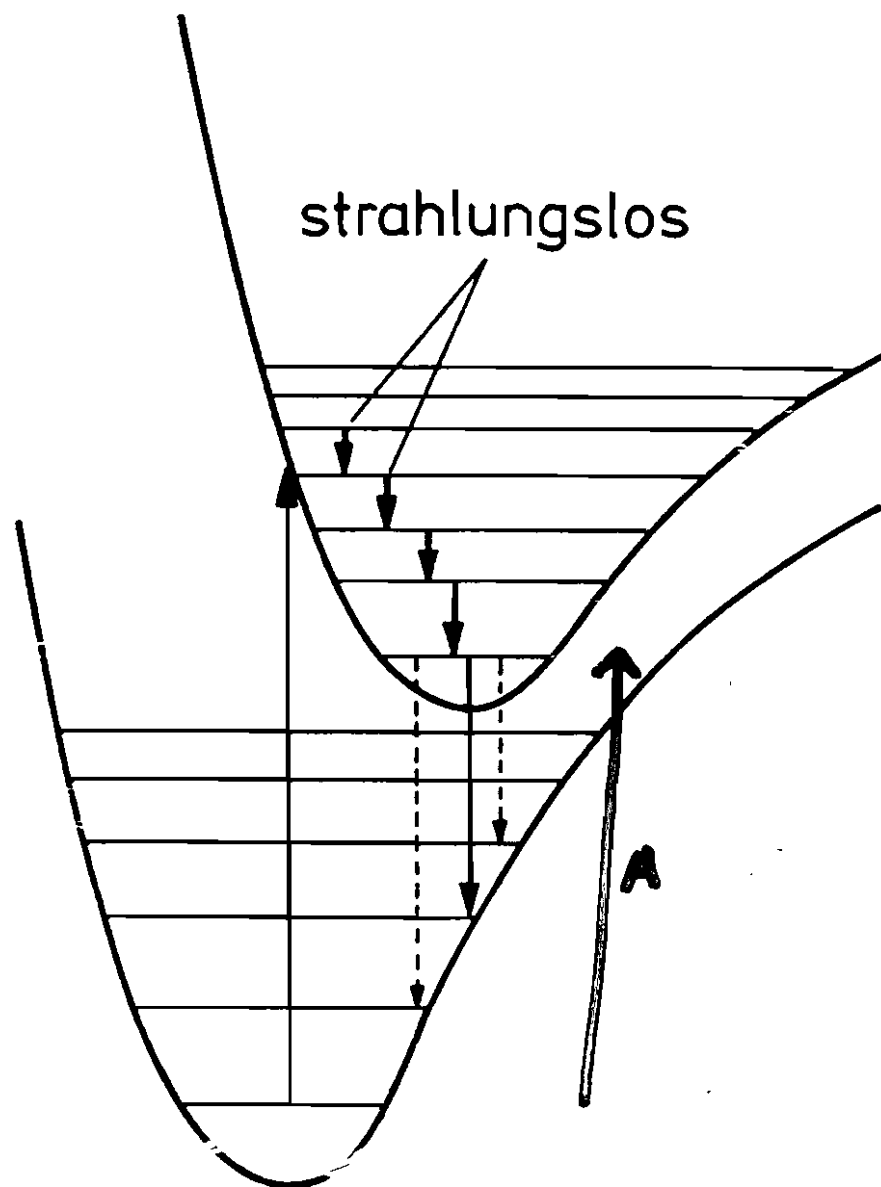


Tabelle 11.1. Charakteristische Frequenzen organischer Bindungen. ss: sehr stark, st: stark, m: mittel, sw: schwach, ssw: sehr schwach

Streckschwingungen			Fingerprintbereich		
Schwingung	Bereich [cm ⁻¹]	Intensität IR – Raman	Schwingung	Bereich [cm ⁻¹]	Intensität IR – Raman
νCH	3100–2800	st – sw	δCH_3	1370–1470	m – m
νNH	3500–3300	m – sw	$\nu\text{C–C arom.}$	1600	m – st
νOH	3650–3000	s – w		1500	ms – m
νSiH	2250–2100	m – s		1000	w – sw
νPH	2440–2275	m – s	$\nu\text{C–C}$	<u>1100–650</u>	m – s
νSH	2600–2550	w – s	$\nu\text{N–N}$	875–800	w – s
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	<u>2250–2100</u>	w – s	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$	1150–1060	s – w
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	<u>2255–2220</u>	sw – ms	$\nu_{\text{s}}\text{COC}$	970–800	w – s
$\nu\text{C=C}$	<u>1900–1500</u>	w – ss	$\nu\text{S–S}$	550–430	w – s
$\nu\text{C=O}$	<u>1820–1680</u>	ss – sw	$\nu\text{C–F}$	1400–1000	s – w
$\nu\text{C=N}$	1680–1610	m – s	$\nu\text{C–S}$	800–600	m – s
$\nu\text{N=O}$	1590–1530	s – m	$\nu\text{C–Cl}$	<u>800–550</u>	s – s
			$\nu\text{C–Br}$	<u>700–500</u>	s – s
			$\nu\text{C–I}$	<u>660–480</u>	s – s
			$\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$	<u>740</u>	m – s
			$\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$	540	m – w