A detailed photograph of a laser-based analytical instrument setup. The equipment is mounted on a perforated metal optical table. Various components are visible, including lenses, mirrors, and fiber optic cables. A prominent feature is a large black cylindrical component with a circular opening, through which a bright orange-red laser beam is visible. Other parts of the setup include a black box labeled 'M-436A SERIES' and a smaller component labeled 'M-436 SERIES'. The overall scene is dimly lit, with the primary light source being the laser beam.

ANWENDUNG VON LASERN (NICHT NUR) IN DER SPURENANALYTIK

Clemens Walther

* Adresse:

Institut für Nukleare Entsorgung
Karlsruher Institut für Technologie
Herrmann v. Helmholtz Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafer

Inhalt

0	Vorwort	1
1	Einleitung	5
1.1	Geschichtliche Entwicklung des Lasers	5
1.2	Lasertypen	7
1.3	Überblick der Anwendungen	11
2	Prinzip des Lasers	14
2.1	Allgemeine Definitionen und Begriffe	15
2.1.1	Emission von Strahlung	15
2.1.2	Das Plancksche Strahlungsgesetz	17
2.2	Grundlagen	21
2.2.1	Die Shawlow Townes Schwellbedingung	24
2.2.2	Superradianz	29
2.3	Der Laserresonator	30
2.4	Strahlpropagation	34
2.5	Die Kohärenz	36
2.5.1	Räumliche Kohärenz	36
2.5.2	Zeitliche Kohärenz	38
2.5.3	Kohärenzvolumen	40
3	Streulichtmethoden	43
3.1	Rayleigh Streuung	45
3.1.1	Der Formfaktor	48
3.2	Mie Streuung	51
3.3	Der He-Ne-Laser	53
3.4	Der Ar ⁺ -Laser	55
3.5	Anwendung der Miestreueung: Der Single Particle Counter	57
3.6	Anwendungen der Rayleigh Streuung	61
3.6.1	Grundlagen	61
3.6.2	Die Messung von Diffusionskonstanten mit der Photonen Korrelations Spektroskopie	66
3.7	Der N ₂ -Laser	71
3.8	Der Excimer-Laser	72
3.9	Brillouin Streuung und Raman Spektroskopie	75
3.9.1	Brillouin-Streuung	75
3.9.2	Grundlagen der Raman Streuung	75
3.9.3	Kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie	82
4	Fluoreszenzspektroskopie	86
4.1	Lineare Methoden	86
4.1.1	Absorption	88
4.1.2	Opto-Akustische Spektroskopie	93

4.1.3	Fluoreszenzdetektion	94
4.2	Technische Details der (Fluoreszenz-)Spektroskopie	98
4.3	Der Farbstoff-Laser	105
4.4	Frequenzverdopplung	109
4.5	Der optische parametrische Oszillator	114
4.6	Actiniden Spektroskopie	116
4.6.1	Die Judd-Ofelt Theorie	117
4.6.2	Absorptionsspektren dreiwertiger Actiniden	117
4.6.3	Fluoreszenzlebensdauern	119
4.6.4	Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie	120
4.6.5	TRLFS bei tiefen Temperaturen	123
4.7	Kurze und Ultra-kurze Pulse, Modenkopplung	127
4.7.1	Güteschaltung für ns-Pulse	127
4.7.2	Aktive Modenkopplung	128
4.7.3	Passive Modenkopplung	130
4.7.4	Festkörperlaser mit 'Kerr-Lens-Modelocking'	131
4.8	Picosekunden Fluoreszenzspektroskopie	136
4.9	Pump-probe Techniken	139
5	Laser für die Kernenergie	145
5.1	Grundlagen der Plasmaerzeugung und der Trägheitsfusion	146
5.1.1	Fusion in einem heißen Plasma	149
5.1.2	Der Trägheitseinschluß	154
5.2	Der Nd:YAG Laser	157
5.3	Das Trägheitsfusionsprojekt am LLNL	160
5.4	Isotopentrennung	164
5.5	Der CO ₂ Laser	165
5.6	Der Raman Shifter	167
5.7	Isotopenanreicherung mittels Multiphotonen-Moleküldissoziation von UF ₆	169
5.8	Isotopenanreicherung mittels resonanter Multiphotonen-Ionisation atomaren Urans	173
6	Kopplung von Laserspektroskopischen Methoden mit Massenspektrometrie	174
6.1	Das Flugzeitmassenspektrometer	174
6.2	Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS)	175
6.2.1	Prinzip der RIMS	175
6.2.2	Anwendung: RIMS an Actiniden	178
6.2.3	Ultraspurenanalyse von Plutonium	180
6.3	MALDI-TOF	183
6.3.1	Anwendung der MALDI auf Uran-haltige Proben	184
7	Laserplasmen und Spektroskopie	186
7.1	Die Laserablation und Plasmaerzeugung	186
7.1.1	Der Ablationsprozeß und Plasmabildung	187
7.2	Kopplung der Laserablation mit analytischen Methoden	191

7.3	Analytik im Laserplasma	194
7.3.1	Das Echelle Spektrometer	195
7.3.2	LIBS an hochaktiven Glasschmelzen	196
7.3.3	Bestimmung von Pu-Isotopenverhältnissen mittels LIBS	198
7.4	Die Laser Induzierte Breakdown Detektion	200
7.4.1	Grundlagen der LIBD	201
7.4.2	Kolloid-Migration	204
7.4.3	Kolloidgrößenverteilung	206
7.4.4	Kolloidbildung in übersättigten Plutonium(IV) Lösungen	207
8	Infrarot Spektroskopie	209
8.1	Halbleiterlaser	209
8.2	Infrarot Absorption und Absorptionsprofile	216
8.2.1	Linienformen	218
8.2.2	Das Voigtprofil	221
8.3	Anwendung der Profile: Harmonische und Heterodyne Detektion	222
8.3.1	Messung vertikaler Profile für Moleküle in der Atmosphäre	222
8.3.2	Detektion harmonischer Vielfacher	223
8.3.3	Direkte Messung der am Ozonabbau beteiligten Stoffe	226
8.4	Der Titan:Saphir Laser	228
8.5	LIDAR	229
A	Anhang	235
A.1	Multielektronen Systeme und Spektroskopische Notation	235
A.2	Auswahlregeln	238
A.3	Elektronische Zustände im Molekül	238
A.4	Auswahlregeln für Moleküle	240
A.5	Namenskonvention für Rotationsübergänge	240
	Literatur	241
	Verzeichnis der Abbildungen	249
	Verzeichnis der Tabellen	252
	Glossar	253
	Index	266

0 Vorwort

WER EINEN DRUCKFEHLER FINDET, DARF
IHN BEHALTEN !

NEIN, IM ERNST, ICH BIN FÜR JEDEN HIN-
WEIS AUF FEHLER ODER UNKLARHEITEN
DANKBAR.

Dieses Skript ist eine Kurzfassung des Vorlesungsstoffs. Bei der Gliederung habe ich mich bewußt vom gängigen Lehrbuchprinzip, Theorie, Methoden und Anwendungen getrennt zu behandeln abgewandt. So wie es in einer Vorlesung wenig sinnvoll ist, zum Beispiel zwei Vorlesungsstunden am Stück alle Lasertypen abzuhandeln, die sich dann doch keiner merken kann, habe ich es vorgezogen, den oder die typischsten Laser einer Anwendung nach der Behandlung der jeweiligen Technik und vor dem zugehörigen Anwendungsbeispiel einzuführen. Ich hoffe, dass es auf diese Weise auch möglich ist, das Skript einfach ‚durchzulesen‘. Es kann aber auf gar keinen Fall das Studium entsprechender Lehrbücher ersetzen, auf die an den entsprechenden Stellen verwiesen wird. Die Beispiele dienen der Verdeutlichung der Methoden und beziehen sich soweit möglich auf Anwendungen im Bereich der Radiochemie. Sie sollen und können aber keineswegs als repräsentativ für das jeweilige Arbeitsgebiet angesehen werden und schon gar keinen umfassenden Überblick geben. Dies ist Aufgabe entsprechender Spezialliteratur und review-Artikel, auf die, so weit vorhanden, verwiesen wird.

Im Skript werden folgende Konventionen benutzt: PERSONENNAMEN sind in Kapitälchen gesetzt, sofern sie nicht Teil eines feststehenden Begriffs sind, wie zum Beispiel ‚Gausskurve‘. Alle wesentlichen Symbole sind im ersten Teil des Glossars tabelliert, ggf. mit Einheiten und Referenz auf die erste Verwendung im Skript (Formel und Seite). Kursiv gesetzte *zentrale Begriffe* sind im zweiten Teil des Glossars näher erläutert. Unterstrichen sind im jeweiligen Kontext hervorzuhebende Begriffe oder auch Attribute, die jedoch nicht ins Glossar aufgenommen wurden. Die Seitenangabe vieler wichtiger Begriffe findet sich im Index. Glossar und Index sind jedoch bestimmt noch nicht vollständig, und ich bin für Vorschläge dankbar, welche Begriffe noch aufgenommen werden sollten. Die Abbildungen wurden zum größten Teil Drittquellen entnommen, die in der Legende angegeben sind. Da allerdings nur in einigen Ausnahmen Genehmigungen der Eigentümer eingeholt wurden, ist dieses Skript sowohl in seiner Gesamtheit als auch in Teilen nur zum privaten Gebrauch und nicht zur Weiterverbreitung, weder in gedruckter noch in elektronischer Form bestimmt. Für den Inhalt kann ich keinerlei Gewähr übernehmen.

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Jens-Volker Kratz bedanken, der es mir ermöglichte, diese Vorlesung im Institut für Kernchemie der Universität Mainz zu

halten. Herrn Prof. Horst Geckeis gebührt mein Dank für die stete Unterstützung und die Freistellung von meiner Tätigkeit im INE während der Vorlesungsstunden. Herrn Markus Fuß, Herrn Michael Steppert und Herrn Dr. Thorsten Stumpf danke ich für die kritische Durchsicht des Skripts. Last but not least danke ich meiner Frau Petra, meinem Sohn Daniel und meiner Tochter Julia, die mich viel zu viele Abende und Wochenenden hauptsächlich vor dem Rechner beobachten mußten.

Nach diesem Vorwort bleibt mir nur noch, viel Spaß bei der Lektüre zu wünschen.

Karlsruhe im SS 2010, C.W.

Einleitung

Laser sind ein unverzichtbares Werkzeug in Physik und Chemie, mit einem breiten Anwendungsspektrum. Neben der ursprünglichen spektroskopischen Ausrichtung als monochromatische Lichtquelle, dienen sie heute auch so verschiedenen Zielen wie der Material-Desorption, der hochpräzisen Abstandsmessung oder der Bereitstellung von Frequenznormalen in der Metrologie. Mit Anwendungen wie dem CD/DVD-Player und -Brenner oder Laserpointern hat der Laser Einzug in praktisch jedes Wohnzimmer gehalten. Der inzwischen umsatzstärkste Lasertyp, der Halbleiterlaser, hat die Datenübermittlung revolutioniert. Optische Glasfasernetze wären ohne ihn nicht möglich. In der Wissenschaft wurden Arbeiten zum Laser sowie darauf aufbauende Techniken mehrfach mit Nobelpreisen ausgezeichnet. So erhielten TOWNES, BASOV und PROKHOROV 1964 den Nobelpreis für Physik für die Entdeckung des Laser (Maser)-Prinzips. 1971 wurde der Preis an GABOR für die Technik der Holographie verliehen. Die Entwicklung nichtlinearer Laser-Methoden wurde 1981 mit dem Nobelpreis an BLOEMBERGEN und SCHALOW gewürdigt. Letzterer wurde insbesondere durch grundlegende Arbeiten zur Theorie des Lasers bekannt, speziell zur Berechnung der Lasing-Schwelle. CHU, COHEN-TANNOUDJI und PHILLIPS wurden 1997 für Methoden zur Laser-Kühlung von Atomen und für die Realisierung Laser-basierter Atomfallen ausgezeichnet. An ALFEROV und KROEMER erging der Preis 2000 für Arbeiten zum Halbleiterlaser. Und 2001 erhielten CORNELL, KETTERLE und WIEMAN den Preis für die erste experimentelle Realisierung eines Bose Einstein Kondensats, eine Arbeit die die Abkühlung eines atomaren Gases in einer Atomfalle auf einige 100 nanoKelvin erforderte, ein Wert der nur mittels Laserkühlung erreichbar ist. Auch ein Nobelpreis für Chemie wurde für Arbeiten mit Lasern vergeben. 1999 erhielt ZE-WAIL den Preis für seinen direkten Nachweis des Übergangszustandes chemischer Reaktion mittels fs-Lasern.

Dieses Skript soll einen Überblick der derzeit wichtigsten Methoden in der Chemie vermitteln. Hierzu werden am Anfang die Geschichte (§ 1) und die Grundlagen (§ 2) der Lasertechnik sowie zum Verständnis wichtige Aspekte der Optik besprochen. Eine Auswahl gängiger Lasertypen wird im Detail behandelt, allerdings erfolgt die Beschreibung dieser Laser nicht in einem eigenen Kapitel sondern im Rahmen je einer typischen Anwendung.

Insgesamt ist diese Vorlesung nach Anwendungen gegliedert. Beginnend mit Techniken der Lichtstreuung (§ 3) folgen lineare Methoden (§ 4), z.B. Fluoreszenzspektroskopie, Kurzpuls-Anwendungen, Laser in der Kernenergie (§ 5), Kopplung mit massenspektrometrischen Methoden (§ 6), Plasmaerzeugung und -spektroskopie (§ 7), Infrarot- und Schwingungsspektroskopie (§ 8) insbesondere Fernerkundungsmethoden (LIDAR). Auch anwendungsnahe Gebiete wie Laser in der Medizin, Vermessung und Materialbearbeitung werden angesprochen sowie ein Blick in die Zukunft der Lasertechnologie gewagt (Fusionslaser). Alle grundlegenden Methoden werden anhand von Beispielen diskutiert. Einen besonderen Schwerpunkt bilden Techniken

die in der Actinidenanalytik zur Anwendung kommen wie die linearen Methoden Photoakustik (LPAS, § 4.1.2) und zeitaufgelöste Laserfluoreszenz-Spektroskopie (TRLFS, § 4.6.4) sowie die resonante Mehrphotonenionisation RIMS (§ 6.2), die Plasmaerzeugung zur Spektroskopie (LIBS, § 7.3) und Kolloiddetektion (LIBD, § 7.4) aber auch Laserablation für die ICP-MS (§ 7.1) bzw. MALDI-TOF (§ 6.3) . Im jeweiligen Themenbereich wird, soweit es der Rahmen erlaubt, auf die zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Fragestellungen eingegangen. Eine kurze Zusammenfassung spektroskopischer Notationen und Namenskonventionen findet sich im Anhang. Ein Glossar mit einigen wichtigen Stichpunkten zum Thema Laser und Optik rundet das Skript ab.

1 Einleitung

In diesem Kapitel wird ein kurzer tabellarischer Abriss der wichtigsten Ereignisse und Entdeckungen gegeben, die zur Entwicklung des Lasers geführt haben. Im zweiten Teil befindet sich eine kurze Auflistung der Lasertypen, die im weiteren Verlauf des Skripts ausführlich beschrieben werden.

1.1 GESCHICHTLICHE ENTWICKLUNG DES LASERS

Anfang der 1960er Jahre wurde das Prinzip des Lasers unter Kategorie 'Invention without application' zum Patent angemeldet, was sicherlich neben der Behauptung von IBM, die Welt habe einen Bedarf von höchstens fünf Computern zu den größten Fehleinschätzungen des Jahrhunderts gehören dürfte.

- 1917 A. EINSTEIN Prinzip der *induzierten (stimulierten) Emission*
- 1928 R. LADENBURG und H. KOPFERMANN Experimenteller Nachweis der stimulierten Emission in Gasentladungen
- 1951 V.A. FABRIKANT (sowjetischer Physiker) elektromagnetische Strahlung kann durch Besetzungsinversion in einem Medium verstärkt werden.
- 1951 CH. TOWNES Diskussion praktischer Möglichkeiten dieser Verstärkung.
- 1953 CH. TOWNES Erster MASER mit NH_3 als Medium. Prinzip: Oszillation zwischen den zwei möglichen Positionen des Stickstoff Atoms (N) im Ammoniak Molekül. Dies gibt zwei Wellenfunktionen: Ψ_u und Ψ_o . Die Eigenzustände sind $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_u + \Psi_o)$ und $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_u - \Psi_o)$ mit einem kleinen Energieabstand ΔE , der einer Übergangsfrequenz $\nu = 24 \text{ GHz}$ oder ca. 10^{-4} eV oder $\lambda = 1.25 \text{ cm}$ entspricht. In einer thermischen Verteilung sind beide Zustände vorhanden. Die Trennung erfolgt im inhomogenen \vec{E} -Feld, das eine Gradientenkraft $\vec{F}_{1,2} = \frac{\partial}{\partial z}(E_{1,2}) \hat{z}$ erzeugt. Durch Rückkopplung entsteht ein Frequenzgenerator.

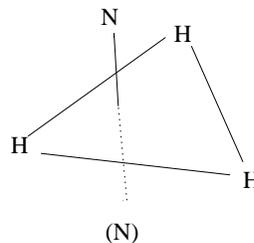


Abbildung 1.1: NH_3 Molekül

- 1954 BASOV Rechnungen zur Ausdehnung auf μm Wellen.
- 1958 SHALOW, TOWNES: Vorschläge, das Prinzip auf den Bereich sichtbaren Lichts und nahes Infrarot auszudehnen.
- 1959 G. GOULD Prinzip des *optischen Pumpens*
- June 1960 T.H. MAIMANN Erster gepulster Rubin ($\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$) Laser. Wellenlänge 694.3 nm.
- Dez 1960 A. JAVAN Erster Dauerstrich (continuous wave: cw) Laser bei 1.15 μm . He-Ne Gemisch: He wird über Elektronenstoß angeregt, überträgt seine Energie auf das Ne, das die Photonen emittiert.

1.2 LASERTYPEN

Excimer	Excimere sind Moleküle, die keinen Grundzustand besitzen, sondern nur existieren, wenn sich mindestens eines seiner Atome im angeregten Zustand befindet. Photonen werden beim Zerfall des angeregten Moleküls emittiert. (2-Niveau Laser)
He-Ne	Bei einer Gasentladung (Elektronenstoß) werden angeregte Helium Atome in das 2^3S bzw. 2^1S Niveau angeregt. Durch Stöße geht die Energie auf das Ne Atom über: Beim Übergang vom $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(5s)^1$ zum $\dots(3p)^1$ Niveau entsteht die bekannte rote Laserstrahlung 632.8 nm. Weitere Linien sind $3.39 \mu\text{m}$ beim Übergang vom $\dots5(5s)^1$ zum $\dots(4p)^1$ und $1.15 \mu\text{m}$ $\dots(4s)^1$ zum $\dots(3p)^1$. Danach erfolgt über das $(2p)^5(3s)^1$ Niveau die Relaxation in den Grundzustand $(1s)^2(2p)^6$. Dies ist ein 3-Niveau Laser. (§ 3.3)
Ar ⁺ , Kr ⁺	Ähnlich zum He-Ne Laser erfolgt die Anregung über Gasentladung und Elektronenstoß. Allerdings hat die Anregung hier die doppelte Aufgabe, durch Ionisation aus neutralen Gasatomen Ionen zu machen und diese auch in einen geeigneten angeregten Zustand zu pumpen, aus dem die Photonen emittiert werden. (§ 3.4)
Au-Dampf	Prinzip ähnlich Ionen Lasern. Lasing bei 627 nm.
Cu-Dampf	Prinzip ähnlich Ionen Lasern. Lasing bei 578 nm, 510 nm. Gepulst mit Repetitionsraten bis zu 10 kHz.
CO ₂	Das CO ₂ -Molekül wird durch Elektronenstoß zu (Schwingungen) angeregt. Wichtiger IR Laser, da sehr hohe Photonenflüsse erzielt werden können. Emission: einige Linien bei um $10.0 \mu\text{m}$ und $10.6 \mu\text{m}$. (§ 5.5)
Farbstoff	Durchstimmbarer Laser, bei dem das Lasing-Medium in flüssigen Lösungsmitteln gelöst vorliegt. Es wird im Strahl eines starken Festfrequenzlasers oder einer Blitzlampe 'gepumpt'. Der angeregte Zustand relaxiert in ein metastabiles Zwischenniveau von dem aus das Lasing stattfindet. Vom unteren Niveau aus relaxiert das Farbstoffmolekül in den Grundzustand. Es handelt sich hier, da das obere Laserniveau unterhalb des Anregungsniveaus liegt, um ein 4-Niveau System. (§ 4.3)
Rubin	(Cr ³⁺ : Al ₂ O ₃) Erster funktionsfähiger Lasertyp. 3-Niveau System, typischerweise Blitzlampen-gepumpt. Wellenlänge 694.3 nm.
Nd:YAG	Das Lasingmedium ist Nd ³⁺ in einem Yttrium Aluminium Granat Kristall. Kann von cw bis zum <i>gütegeschalteten</i> Riesenimpuls laser betrieben werden. (§ 5.2)

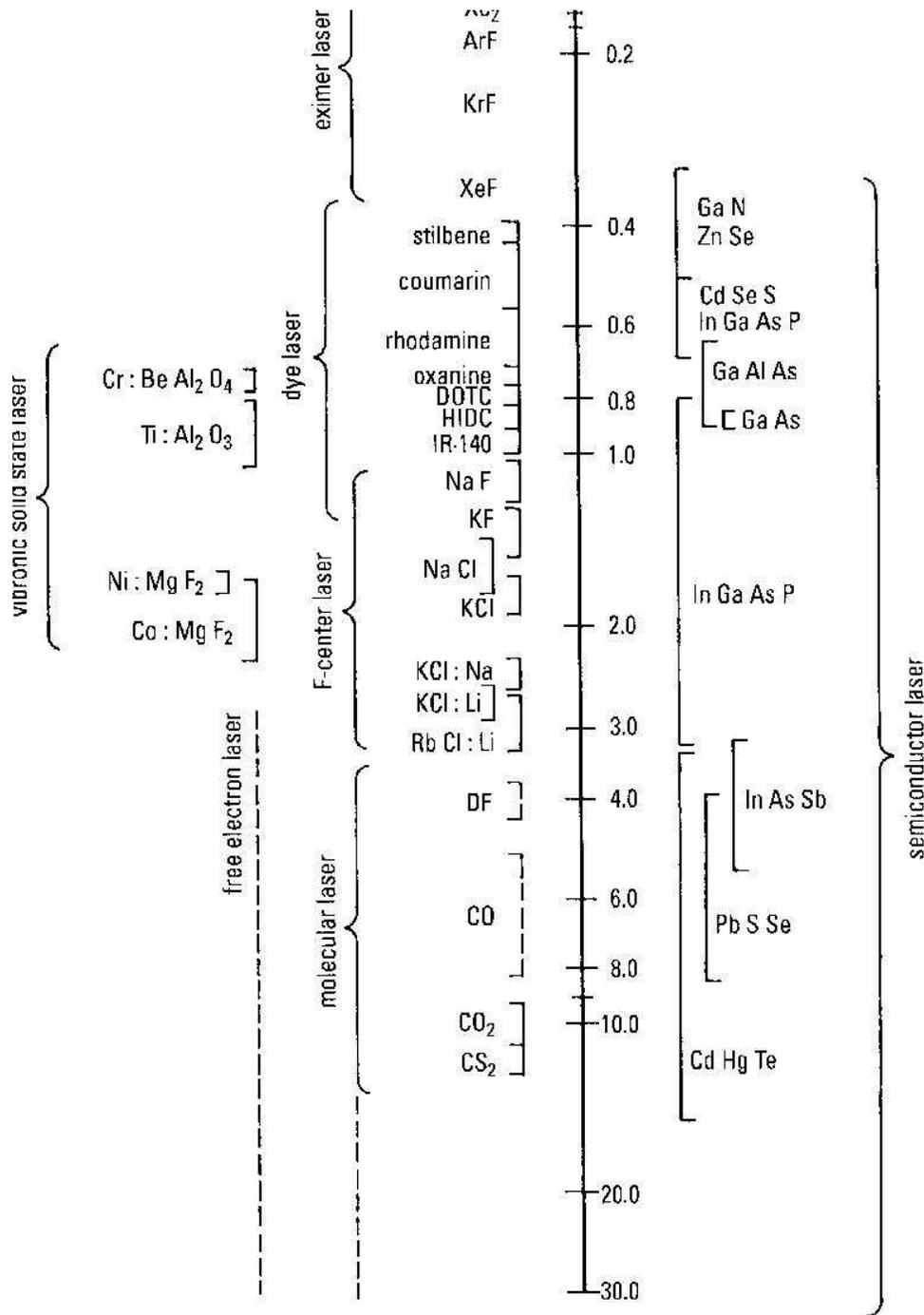
Halbleiter Erster Festkörperlaser. Ein elektrisches Feld treibt Elektronen von der n zur p Schicht. Bei der Rekombination dieser Elektronen in ein tieferliegendes Energieband wird ein Photon abgegeben. Als Resonator dient eine Verspiegelung der planparallelen Oberflächen. Beispiel: GaAs: 840 nm. (§ 8.1)

Tabelle 1.4: Lasertypen [Ber99]

Table 2.4 Wavelength λ , output power P , pulse energy W , and pulse duration τ for commonly used and commercially available lasers.

Type	Active material	λ in μm	P in W	W in J	τ
<i>Gas laser</i>					
Excimer laser	ArF	0.19		0.4	20 ns
	KrF	0.25	(gas discharge)	0.3	10 ns
			(electron beam)	100	1 μs
	XcF	0.35	–	0.2	20 ns
Nitrogen laser	N ₂	0.34	–	0.01	1 ns
He-Cd laser	Cd	0.32 ... 0.44	0.05	–	–
Inert gas ion laser	Kr	0.33 ... 1.09	10	–	–
	Ar	0.35 ... 0.53	20	–	–
Copper vapor laser	Cu	0.51; 0.58	–	0.002	20 ns
He-Ne-Laser	Ne	0.63; 1.15; 3.39	0.05	–	–
HF laser	HF	2.5 ... 4	10000	1	1 μs
CO laser	CO	5 ... 7	20	0.04	1 μs
CO ₂ laser	CO ₂	9 ... 11	15000	10000	10 ns
optically pumped molecular laser	} H ₂ O CH ₃ OH HCN	28; 78; 118	0.01	10 ⁻⁵	30 μs
		40 ... 1200	0.1	0.001	100 μs
		311; 337	1	0.001	30 μs
<i>Solid-state laser</i>					
Ruby laser	Cr: Al ₂ O ₃	0.69		400	10 μs
Alexandrite laser	Cr: BeAl ₂ O ₄	0.7 ... 0.8		1	10 μs
Titanium sapphire laser	Ti: Al ₂ O ₃	0.7 ... 1.0	1		
Glass laser	Nd: glass	1.06		1000	1 ps
		0.21; 0.27; 0.36; 0.53	(with harmonic generation)		
YAG laser	Nd: YAG	1.06	1000	400	10 ps
Holmium laser	Ho: YLF	2.06	5	0.1	100 μs
Erbium laser	Er: YAG	2.94		1	100 μs
F-center laser	KCl	1 ... 3.3	0.1	–	–
<i>Dye laser</i>					
		0.4 ... 0.8	1	25	6 fs
		0.05 ... 12	(with frequency transformation)		
<i>Semiconductor diode laser</i>					
Gallium arsenide laser	GaN, ZnSe	0.38 ... 0.45			
	GaAlAs	0.7 ... 0.9	10		1 ps
	GaAs	0.904			
lead salt laser	InGaAsP	0.65 ... 2			
	PbCdS	3 ... 2	0.001		
	PbSSe	4 ... 8			
	PbSnTe	7 ... 30			

Tabelle 1.5: Laser-Emissionswellenlängen [Berg99]



1.3 ÜBERBLICK DER ANWENDUNGEN

Der Laser ist aus unserem heutigen Leben kaum mehr wegzudenken. Ob in Forschung, Medizin, Materialbearbeitung, Telekommunikation oder im Alltag wie beim CD/DVD Player dem Scanner im Supermarkt oder sogar der Laserwasserwaage aus dem Baumarkt. *Den* universellen Laser, der in einem beliebigen Wellenlängenbereich arbeitet und genau die benötigte Energie mit definierter Strahlqualität bereitstellt, gibt es allerdings leider immer noch nicht. Entsprechend der Anforderungen der jeweiligen Anwendung muß ein geeigneter Lasertyp herausgesucht werden. Neben der Emissionswellenlänge (Tabelle 1.5) spielen hier vor allem die zur Verfügung stehende Energie (Tabelle 1.4) und die erzielbare Intensität (Tabelle 1.6) eine wichtige Rolle. Da die maximale Intensität nur durch enges Fokussieren der Laserstrahlung erreicht wird, gehen hier auch Parameter der Strahlqualität wie die *Divergenz* ein. Kommt es darauf an, eine möglichst hohe *spektrale Emittanz* zu erzielen, so muß auch auf die *Schmalbandigkeit* des Lasers geachtet werden.

Tabelle 1.6: Leistungsdichten verschiedener Lichtquellen

Lichtquelle		Intensität I		
Sonnenstrahlung fokussiert		$\approx 0.3 \text{ kW/cm}^2$		
Acetylen-Sauerstoff-Brenner		1 kW/cm^2		
Wasserstoff-Sauerstoff-Brenner		10 kW/cm^2		
Kohlenbogenlampe		100 kW/cm^2		
Lasertyp	Wellenlänge λ	Leistung P	Dauer t	max. Intensität I_{\max} (theor.)
He-Ne	632 nm	10 mW	∞	2.5 MW/cm^2
Ar+	514 nm	10 W	∞	3.8 GW/cm^2
Farbstoff	400 bis 800 nm	10^6 bis 10^{10} W	5 ns bis 200 fs	10^{14} bis 10^{17} W/cm ²
TEA-CO ₂	10.6 μm	10^9 W	100 ns	10^{17} W/cm ²
Excimer	249 nm	10^8 bis 10^{12} W	15 ns bis 400 fs	10^{17} bis 10^{19} W/cm ²
Ti : Saphir	700 bis 1000 nm	10^{12} W	100 fs	10^{19} W/cm ²
Nd : Glas	1.06 μm	10^{10} bis 10^{13} W	5 ps bis 800 fs	10^{17} bis 10^{21} W/cm ²

Einige Anwendungen sind im folgenden aufgelistet, wobei diese Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann:

- Alltag
 - Laserpointer
 - Datenspeicher (CD)
 - Laserdrucker
 - Scanner
 - Holographie

- Kommunikation
 - Hochgeschwindigkeitsdatenübertragung
 - Optische Datenübertragung
- Medizin
 - Laserskalpell (keine Blutungen)
 - Koagulieren zur Gewebevernickung
 - Verschweissen von Gefäßen
 - Abtragen von Gewebe
 - Bestrahlung
 - Biostimulation
 - Photodisruption
- Technik
 - Materialbearbeitung
 - * CO₂: Schneiden, Schweißen, Oberflächenbehandlung
 - * Nd:YAG: Beschriften, Markieren, Schweißen, Widerstandsabgleich, Bohren
 - * Excimer: Neu, ultrafeine Strukturen (Lithographie)
 - Meßtechnik: Theodolithe, Wasserwaage, auch: Strömungsmessung, Metrologie
 - Laserkreisel: Winkeländerungen von 0.001° pro Stunde (!)
 - Glasfasersensorik
- Militär
 - SDI: Röntgenlaser bis hin zu Nuklearbomben-gepumpten Lasern
- Energie
 - Laserinduzierte Fusion (Trägheitsfusion)
 - Isotopentrennung (atomar/molekular)
- Physik
 - Spektroskopie
 - Ultrakurzzeitphänomene <fs
 - Desorption für nachfolgende Analyse (TOF-MS, ICP-MS)
 - Ultrapräzise Entfernungsmessung
 - AFM (der Kantilever wird mittels Laser 'ausgelesen')
 - Hochenergielaser → Kernphysik (PHELIX)
- Chemie
 - Laser-induzierte Chemie (Photochemie)
 - 'coherent control'

Auch wenn wir hin und wieder einen Abstecher in andere Gebiete unternehmen werden, so wird der Schwerpunkt dieser Volesung auf den Anwendungen der Laser im Bereich der Analytik und Spektroskopie liegen. Vor allem die folgenden Methoden werden näher behandelt (nicht von den ganzen Abkürzungen abschrecken lassen. Entweder im 'Glossary' nachschauen oder auf die entsprechenden Kapitel warten ...)

- Laser zur Ablation (MALDI-TOF, LA ICP-MS) für die orts aufgelöste Analytik von Oberflächen
- Lichtstreuung zur Analyse von Kleinst-Partikeln in Atmosphäre (Aerosoldiagnostik) und wässriger Umgebung (zu nennen ist hier vor allem die PCS).
- LIDAR zur Messung von Spurengasen in der Atmosphäre
- Plasmaspektroskopie (Kolloiddiagnostik: LIBD; 'Remote Sensing': LIBS)
- FT-IR Schwingungsspektroskopie zur Substanzkontrolle und Identifikation
- CARS zur Rotations-Schwingungsspektroskopie
- Spurengasbestimmung: CO₂, CO, NO
- Absorptionsspektroskopie zur Speziation und Konzentrations-Bestimmung gelöster Substanzen z.B. mittels LPAS (Prinzip: UV-VIS)
- Fluoreszenzspektroskopie (LEAFS) Spurennachweis bis zu einzelnen Atomen (z.B in Fallen) neuerdings auch im Ultrakurzzeitregime.
- LEI / REMPI /RIMS zum (Ultra-)spurennachweis
- Ultrakurzzeit Pump-Probe Technik
- Ultrahochoflösende Spektroskopie ($< 0.1 \text{ Hz} \hat{=} \nu / \Delta\nu = 10^{15}$)

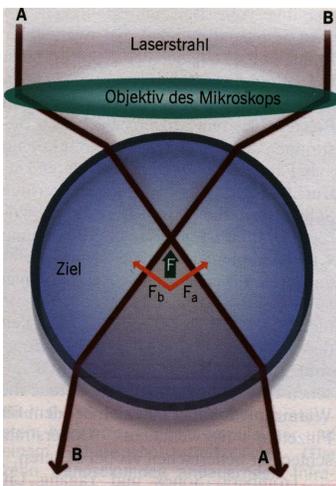


Abbildung 1.2: Mit einem eng fokussierten Laserstrahl können einzelne Atome und Moleküle gehalten werden.

Eine weitere erwähnenswerte Anwendung, wenn auch nicht direkt im Bereich der chemischen Analytik ist die sogenannte optische Pinzette (Abbildung 1.2). Für diese Entdeckung wurde S. CHU 1997 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Ein IR Dauerstrich-Laser ($\lambda = 700 - 1000 \text{ nm}$) mit moderater Leistung (25-500 mW) wird auf einen Durchmesser von weniger als $1 \mu\text{m}$ fokussiert. Da das Licht des Lasers ein elektromagnetisches Feld ist, führt die enge Fokussierung zu hohen \vec{E} -Feld Gradienten, die eine Polarisation ($\vec{\mu}$) der Moleküle bewirken. Auf diese polarisierten Moleküle wirkt eine Kraft $\propto \vec{\mu} \cdot \vec{E}$, die ins Zentrum des Fokus gerichtet ist und eine Stärke von bis zu pN (10^{-12}N) erreicht. Einzelne Moleküle oder biologische Zellen können hiermit zerstörungsfrei gehalten und manipuliert werden.

2 Prinzip des Lasers

Bereits um 1950 wurden in der Hochfrequenztechnik *kohärente* elektromagnetische Wellen durch Verwendung elektronischer Bauteile bis in den Millimeterbereich erzeugt. Man erkannte, daß die Erzeugung noch kürzerer Wellenlängen auf prinzipiell anderem Wege geschehen mußte. Ein Durchbruch konnte nur durch die Realisierung einer gänzlich anderen Methode gewonnen werden, nämlich der, die *stimulierte Emission* zwischen atomaren oder molekularen Niveaus anzufachen. Wie bereits in § 1.1 erwähnt, gelang dies experimentell zuerst im Bereich der Mikrowellen (MASER¹) und dann im Bereich optischer Strahlung (LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Laserlicht hat einige besondere Merkmale, die auch für viele Anwendungen, die im Laufe der Vorlesung diskutiert werden, wichtig sind:

- Die Strahlung kommt durch *stimulierte Emission* aus elektronisch angeregten Niveaus von Atomen, Molekülen oder Festkörpern zustande.
- Sie ist in dem Maße *monochromatisch*, als die beteiligten Niveaus scharf sind
- Die stimuliert emittierte Strahlung zeichnet sich durch hohe *Kohärenz* aus.
- Sie ist optimal *kollimiert*, d.h., das Produkt aus Öffnungswinkel und Durchmesser des Strahlungsbündels ist von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts λ .
- Es werden extrem hohe *Leistungsdichten* erreicht, wodurch unter anderem eine Vielzahl nichtlinearer optischer Effekte erzeugt wird.
- Bei Verwendung von Lasermedien mit breiten Emissionsbändern kann die Laserstrahlung monochromatisch über die Bandbreite *abgestimmt* werden.

¹MASER, Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

2.1 ALLGEMEINE DEFINITIONEN UND BEGRIFFE

All diese Charakteristika haben ihre Ursache im Mechanismus der Wechselwirkung des Strahlungsfeldes mit der Materie, dem wir uns in diesem Kapitel widmen. Im folgenden Abschnitt § 2.1.1 werden einige grundlegende Begriffe eingeführt.

2.1.1 Emission von Strahlung

Körper mit einer endlichen inneren Energie emittieren elektromagnetische Strahlung. Dieser einfache Satz ist von erstaunlich allgemeiner Gültigkeit. Gemeint ist hier nicht die rein elastische Streuung einer Lichtwelle (im mikroskopischen Bild die Aufnahme eines Photons und direkt im Anschluß die spontane oder bei hohen Feldern auch induzierte Abgabe eines Photons gleicher Energie), sondern die Emission von Strahlung aufgrund thermischer Anregung des Teilchens. Man spricht daher auch von *Thermischer Strahlung*.

Der einfachste Zusammenhang zwischen der Temperatur eines Gegenstandes und dessen Emissionsspektrum ergibt sich im Fall des *schwarzen Körpers*. Per definitionem zeichnet er sich durch die Absorption jeglicher auf ihn treffenden Strahlung aus, unabhängig von deren Wellenlänge. Er ist also in allen Spektralbereichen „schwarz“ und besitzt somit den *Absorptionsgrad* $\alpha(\lambda, T) = 1$. Im Labor ist ein solcher Körper am Besten durch einen Hohlkörper der Temperatur T zu realisieren, der durch eine kleine Öffnung mit der Umgebung wechselwirken kann. Jegliche in diese Öffnung treffende Strahlung wird absorbiert, und die aus ihr austretende Strahlung bildet die *Hohlraum- oder Schwarzkörperstrahlung*. Deren Entdeckung geht auf LUMMER und PRINGSHEIM zurück, war aber damals noch unverstanden. M. PLANCK schlug 1900 die nach ihm benannte revolutionäre Erklärung vor, daß in dem Hohlraum nur bestimmte Moden elektromagnetischer Schwingungen erlaubt seien, und deren An- bzw. Abregung nur in ganzen Vielfachen eines Quants $\bar{E} = h\nu$ möglich ist. Obwohl die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes in jedem Lehrbuch der Experimentalphysik zu finden ist [Berg99],[Gert86], soll zur Definition der Nomenklatur ein kurzer Abriß des Gedankengangs gegeben werden.

2.1.1.1 Das Kirchhoffsche Gesetz

Der *spektrale Emissionsgrad* ϵ einer Strahlungsquelle ist definiert als der Quotient der von ihr emittierten spektralen Energiedichte $\rho(\nu, T)$ zu der eines schwarzen Strahlers $\rho_S(\nu, T)$

$$\epsilon(\nu, T) = \frac{\rho(\nu, T)}{\rho_S(\nu, T)} \quad . \quad (2.1)$$

Genau wie die spektralen Energiedichten hängt er im Allgemeinen von der Temperatur der Strahlungsquelle und der Frequenz der emittierten Strahlung ab. Formal sehr ähnlich ist der *spektrale Absorptionsgrad* α eines Körpers definiert als der Quotient aus absorbiertener Strahlungsleistung $\Phi_A(\nu)$ und einfallender Strahlungsleistung $\Phi_E(\nu)$

$$\alpha(\nu) = \frac{\Phi_A(\nu)}{\Phi_E(\nu)} \quad . \quad (2.2)$$

Beide Größen sind dimensionslos.

Betrachtet man einen Strahler im thermischen Gleichgewicht [Berg99], so muß die Summe der aufgenommenen Energie gleich der abgegebenen sein. Vorausgesetzt, der Energieaustausch geht nur über Strahlung vonstatten, gilt entsprechendes für die Summe der Strahlungsleistungen. Theoretisch denkbar wäre die Kompensation erhöhter Aufnahme bei bestimmten Wellenlängen durch entsprechend niedrigere in anderen Bereichen. Das Gesetz des detaillierten Gleichgewichts (*detailed balance*) verlangt jedoch die identische Gleichheit für *jede* Frequenz ν einzeln als Ausdruck der Zeitumkehrinvarianz. Dem gibt das KIRCHHOFFSche Gesetz Ausdruck:

$$\frac{\rho(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = \rho_S(\nu, T) \quad (2.3)$$

Das Verhältnis der Strahldichte zum Absorptionsgrad eines Temperaturstrahlers ist also gleich der Strahldichte des schwarzen Strahlers. Mittels Gl. (2.1) läßt sich Gl. (2.3) auch schreiben als

$$\epsilon(\nu, T) = \alpha(\nu, T) \quad . \quad (2.4)$$

Das bedeutet, daß für jede Wellenlänge und Temperatur der spektrale Emissionsgrad eines beliebigen Körpers gleich seinem spektralem Absorptionsgrad ist.

Ein weiteres Gleichgewicht muß zwischen der Wand des Strahlers und seinem Inneren bestehen: Von der Energie mit Dichte $\rho(\nu, T) d\nu$ im Hohlraum wandert die Hälfte mit der Geschwindigkeit c in Richtung der Wand (die andere Hälfte wandert in die entgegengesetzte Richtung). Auf die Wand trifft also die Energie

$$\frac{c}{2} \rho(\nu, T) d\nu \quad . \quad (2.5)$$

Diese ist per definitionem schwarz, absorbiert also die gesamte Strahlung, emittiert aber gleichzeitig die Leistung

$$\frac{\Phi_E(\nu, T) d\nu}{dA} = R(\nu, T) d\nu \quad . \quad (2.6)$$

$R(\nu, T) d\nu$ ist die spezifische Ausstrahlung der Wand pro Fläche A . Im thermischen Gleichgewicht muß die identische Gleichheit von Gl. (2.5) und Gl. (2.6) in jedem Frequenzintervall $d\nu$ gelten. Daher folgt

$$R(\nu, T) = \frac{c}{2} \rho(\nu, T) \quad . \quad (2.7)$$

2.1.2 Das Plancksche Strahlungsgesetz

Nach dem Boltzmann-Gesetz gibt es in einem thermalisierten System der Temperatur T mit N_n Subsystemen im Grundzustand $|n\rangle$ eine Zahl von N_m Subsystemen $|m\rangle$, mit der Anregungsenergie $W = E_m - E_n$

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad . \quad (2.8)$$

In dem hier betrachteten Fall der Photonenaufnahme gilt $W = h\nu$. Einem Gedankengang Einsteins folgend [Eins17] können die Übergänge aufgliedert werden in

$$\text{Anzahl d. spont. Emissionen} : N_{spo} = A_m^n N_m \quad (2.9)$$

$$\text{Anzahl d. Absorptionen} : N_{Abs} = B_n^m \rho(\nu, T) N_n d\nu \quad (2.10)$$

$$\text{Anzahl d. induz. Emissionen} : N_{Ind} = B_m^n \rho(\nu, T) N_m d\nu \quad . \quad (2.11)$$

$\rho(\nu, T)$ ist die Energiedichte des Strahlungsfeldes pro Frequenzintervall (mit der Einheit [Jsm^{-3}]), die Konstanten A_m^n, B_n^m, B_m^n sind die Einstein Koeffizienten². Sie sind Matrixelemente der Übergänge zwischen den Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ in den jeweiligen Fällen. Einstein postulierte damals die Gleichheit von B_n^m und B_m^n . Heute weiß man, daß dies aus dem Prinzip der Zeitumkehrinvarianz folgt. Diese heuristischen Ansätze lehnen sich an das Beispiel des HERTZschen Dipols in der klassischen Elektrodynamik an, dessen Schwingung von einem äußeren, resonanten Strahlungsfeld auch angefacht oder gedämpft werden kann. Im thermischen Gleichgewicht muß es genauso viele Emissions- wie Absorptionsvorgänge geben:

$$N_{Spo} + N_{Ind} = N_{Abs} \quad (2.12)$$

Somit folgt mittels Gln. (2.8)–(2.11) die Energiedichte der Strahlung im Frequenzintervall $d\nu$

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{A_m^n}{B_n^m} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad . \quad (2.13)$$

Den Wert des Vorfaktors erhält man durch eine einfache Betrachtung der Eigenmoden eines Hohlraums:

2.1.2.1 Dichte der Eigenmoden eines Volumens Ω

Die Dichte der erlaubten Schwingungsmoden in einem Volumen Ω kann ganz allgemein berechnet werden. In Abb. 2.1 ist dies für den zweidimensionalen Fall dargestellt. Die mathematische

²Beachte: B_n^m und B_m^n tragen die Einheit [m^3/Js], A_m^n hingegen die einer Frequenz [s^{-1}].

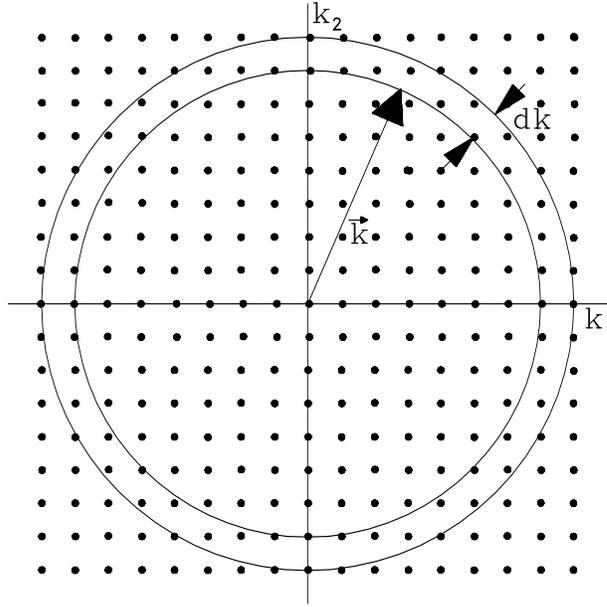


Abbildung 2.1: k -Raum mit den möglichen Schwingungsmoden eines Volumens Ω . (z.B. elektromagnetische Moden in einem mit Strahlung erfüllten Raum)

Behandlung erfolgt in drei Dimensionen: Die Verteilung der erlaubten Moden läßt sich im Impulsraum als Punktgitter abbilden. Im hier gewählten Beispiel, das die Schwingungsmoden (Phononen) in einem kubischen Kristall der Kantenlänge $L = \sqrt[3]{\Omega}$ und der räumlichen Gitterkonstante d darstellt, ist auch das entsprechende inverse Gitter im Impulsraum (k -Raum) kubisch mit der (Impuls-)Gitterkonstanten

$$a = 2\pi\hbar/L \quad (2.14)$$

und Größe π/d . Jeder einzelne Punkt belegt ein Gebiet der Größe a^3 . Gesucht ist nun die Anzahl von Moden (N), die ein Impuls $\vec{k} \in [\vec{k}', \vec{k}' + d\vec{k}]$ einnehmen kann. Diese entspricht dem Volumen einer Kugelschale mit Radius k und Dicke dk , geteilt durch den Raum, den eine einzelne Mode benötigt:

$$N = \frac{4\pi k^2 dk}{a^3} \quad (2.15)$$

Bis hierher gilt die Ableitung ganz allgemein. Nun soll der Spezialfall elektromagnetischer Moden betrachtet werden:

Der Impuls $k = |\vec{k}|$ eines Photons ist mit dessen Kreisfrequenz verknüpft über $\hbar\omega = k \cdot c$, c ist die Lichtgeschwindigkeit. Daher gilt

$$N = \frac{4\pi\hbar^3\omega^2 d\omega}{a^3c^3} \quad (2.16)$$

Jedes Photon hat die Energie $\hbar\omega$ und trägt nach Boltzmann mit

$$E_n = \hbar\omega \frac{4\pi\hbar^3\omega^2 d\omega}{a^3c^3} \frac{1}{\exp[-\hbar\omega/k_B T]} \quad (2.17)$$

bei Summation aller Moden unter Berücksichtigung, daß jedes Photon *zwei* Einstellmöglichkeiten seines Spins besitzt, liefert:

$$E = 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} E_n = \frac{4\pi\hbar^4\omega^3 d\omega}{a^3c^3} \frac{1}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1} \quad (2.18)$$

Die räumliche Energiedichte im Volumen $\Omega = L^3$ ist gegeben durch

$$dE = \frac{E}{\Omega} = \frac{8\pi}{L^3 a^3} \frac{\hbar^4\omega^3 d\omega}{c^3} \frac{1}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1} \quad (2.19)$$

$$= \frac{8\pi}{(2\pi)^3 \hbar^3} \frac{\hbar^4\omega^3 d\omega}{c^3} \frac{1}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1} \quad (2.20)$$

unter Verwendung von Gl. (2.14) im letzten Schritt. Substitution von ω durch die Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ ergibt den erwarteten Ausdruck

$$dE (= \rho(T, \nu) d\nu) = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3} \frac{1}{\exp[h\nu/k_B T] - 1} \quad (2.21)$$

Mit Gl. (2.13) folgt der fehlende Vorfaktor in Einsteins Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes:

$$\frac{A_m^n}{B_n^m} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} d\nu \quad (2.22)$$

$$\frac{A_m^n}{B_n^m} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} d\nu \quad (2.23)$$

Setzt man dies in Gl. (2.13) ein, so ergibt sich das *Plancksche Strahlungsgesetz*

$$\rho(\nu, T) d\nu = \underbrace{\frac{8\pi\nu^2}{c^3}}_{\text{Zustandsdichte}} \cdot \underbrace{(h\nu)}_{\text{Energiequant}} \cdot \underbrace{\frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}}_{\text{Anzahl Quanten pro Zustand}} d\nu \quad (2.24)$$

Die Aufteilung der Planckschen Formel in drei Faktoren wie oben läßt deutlich ihre Struktur erkennen: Der erste Faktor ist die Zustandsdichte, der zweite das Energiequant eines jeden Zustands, der dritte die Anzahl der Quanten mit denen jeder Zustand im Mittel besetzt ist.

Die Frequenz, bei der die Strahlungsenergiedichte ihr Maximum erreicht, kann durch Ableiten und numerisches Nullsetzen von Gl. (2.24) bestimmt werden

$$\nu_m = \frac{2.82k_B T}{h} \quad . \quad (2.25)$$

Diese wichtige Gleichung ist unter dem Namen *Wien'sches Verschiebungsgesetz* bekannt. Eine nützliche Näherung von Gl. (2.24) stellt das *Wien'sche Strahlungsgesetz* für den Fall großer Photonenenergien ($h\nu \gg k_B T$) dar:

$$\rho(\nu, T) d\nu \approx \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} d\nu \quad (2.26)$$

Um die Effizienz der Strahlungskühlung zu bestimmen, muß die Gesamtemissionsdichte pro Fläche (R) des schwarzen Strahlers bekannt sein. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz (Kap. 2.1.1.1) entspricht sie bis auf einen Faktor $c/2$ der Gesamtenergie pro Volumen:

$$R = \frac{c}{2} \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu \quad (2.27)$$

Auswerten dieses Integrals ergibt

$$R = \frac{4\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad ; \quad x = \frac{h\nu}{k_B T} \quad . \quad (2.28)$$

Das bestimmte Integral hat den Wert $\pi^4/15$, und es folgt

$$R = \frac{4\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{c^2 h^3} T^4 \quad , \quad (2.29)$$

das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*, 1879 entdeckt von J. STEFAN und 1884 theoretisch begründet von L. BOLTZMANN. Es besagt, daß die Strahlungsenergie pro Fläche eines schwarzen Körpers mit der vierten Potenz seiner Temperatur steigt. Der Vorfaktor von Gl. 2.29 wird häufig mit σ abgekürzt und beträgt

$$\sigma = \frac{4\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{c^2 h^3} \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4} \quad (2.30)$$

2.2 GRUNDLAGEN

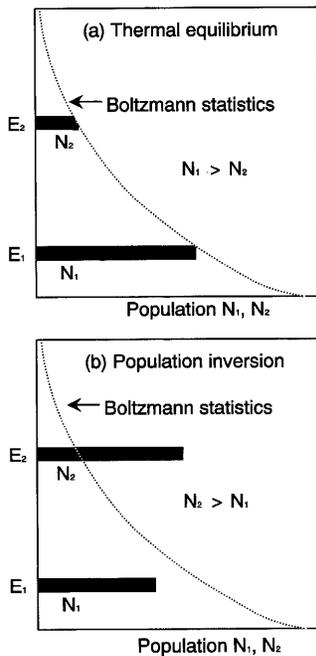


Abbildung 2.2: Besetzungsprofile (a) im thermischen Gleichgewicht und (b) Besetzungsinversion im Vergleich zur Boltzmann Verteilung. Aus [Sned97]

Im folgenden wollen wir die Konsequenzen der Einstein Beziehungen für das Laser Prinzip betrachten. Um netto Photonen zu erzeugen, muß

- die stimulierte Emission den Verlust durch (stimulierte) Absorption übersteigen.
- das Verhältnis aus stimulierter Emission zu spontaner Emission günstig sein. Überwiegt die spontane Emission, so erhält man auch Licht (sogenannte Superradianz) aber dieses ist weder kohärent noch beugungsbegrenzt oder monochromatisch.

Für ein Gas im thermischen Gleichgewicht ist die erste Bedingung nicht erfüllt:

$$\frac{B_m^n N_m}{B_n^m N_n} = \frac{g_n N_m}{g_m N_n} = e^{-\frac{E_m - E_n}{kT}} < 1 \quad (2.31)$$

g_n und g_m sind die Entartungsfaktoren der Zustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$, sagen also, wieviele Unter-Zustände gleicher Energie es gibt. Ein thermisches Gas schwächt also eine einfallende Lichtwelle. Um eine Verstärkung zu ermöglichen, muß eine Besetzungsinversion erreicht werden, oder mathematisch

$$\frac{g_n N_m}{g_m N_n} > 1 \quad (2.32)$$

Bei mehreren Unterzuständen (Entartung) gilt entsprechend, daß jeder obere Zustand für sich stärker besetzt ist als der jeweilige zugehörige untere.

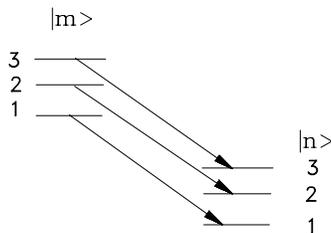


Abbildung 2.3: Bei mehreren Unterzuständen (Entartung) muß jeder obere Zustand stärker besetzt sein als der jeweilige zugehörige untere.

Die Bedingung Gleichung (2.32) ist notwendig aber noch nicht hinreichend für den Lasereinsatz. Die stimulierte Emission muß sich auch gegen die Konkurrenz der spontanen Emission durchsetzen. Hierzu ist ein gewisser *Schwellwert der Inversion* erforderlich.

Wir betrachten zunächst den Fall der Hohlraumstrahlung, also der Strahlung eines schwarzen Körpers im thermischen Gleichgewicht. Die Raten der induzierten und spontanen Emission eines einzelnen Atoms im Hohlraum seien Γ_i und Γ_s . Aus der Planckschen Strahlungsformel Gleichung (2.24) folgt³

$$\frac{\rho B}{A} = \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} = \delta \quad (2.33)$$

δ war gerade der dritte Term in Gleichung (2.24), also die Besetzungszahl des betreffenden Eigenzustands des Hohlraums und somit der sogenannte *Entartungsparameter*. Die induzierte Emission überwiegt bei $\delta > 1$, also wenn jeder Zustand mit mehr als einem Quant besetzt ist ($k_B T > h\nu$).

Beispiel: Sonnenlicht (**bitte mitschreiben!**)

Die *totale Emissionsrate* ist:

$$\Gamma_{tot}^E = \Gamma_i + \Gamma_s = \rho B + A = A(\delta + 1) \quad (2.34)$$

wobei B mit Hilfe von

$$\rho = \frac{A_m^n}{B_m^n} \left(e^{\frac{E_m - E_n}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \quad (2.35)$$

eliminiert wurde. δ quantifiziert die induzierte, '1' die spontane Emission. Wir betrachten nun einen Hohlraum mit Volumen V , der das Lasermedium einschließt. Mit welcher Wahrchein-

³Im folgenden immer $A = A_m^n$, $B = B_m^n$

lichkeit wird nun ein Quant in eine ganz bestimmte Eigenschwingung emittiert? Wir nehmen an, das Medium emittiere mit Spektralfunktion $S(\nu)$ deren Maximum auf '1' normiert ist (siehe Abbildung 2.4). Wir bestimmen jetzt die Zahl der Moden Z unterhalb von $S(\nu)$, d.h.

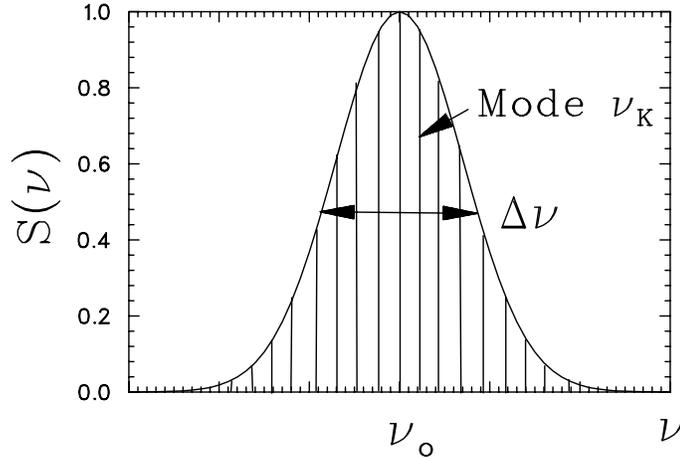


Abbildung 2.4: Ein Lasermedium mit Spektralfunktion $S(\nu)$ emittiert in einen Hohlraum mit diskreten Eigenmoden. Es folgt ein Linienspektrum mit der Spektralfunktion als Einhüllender.

die Moden, in denen Emission erfolgen kann: Aus der Faltung der Zustandsdichte $\frac{dZ}{d\nu}$ mit der Spektralfunktion folgt die Zustandssumme

$$Z = \int \frac{dZ}{d\nu} S(\nu) d\nu \quad (2.36)$$

In der Ableitung der Planck Gleichung haben wir die Zahl der Zustände pro Volumeneinheit zu $z = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ bestimmt. In einem realen Resonator bekommen wir also

$$\frac{dZ}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V \quad (2.37)$$

Bei $V = 1 \text{ cm}^3$ beträgt sie im optische Bereich ungefähr 1 pro Hertz. Selbst bei sehr scharfen Spektrallinien passen noch viele Moden unter die Spektralfunktion. Die Wahrscheinlichkeit, daß in einen bestimmten Mode k mit der Frequenz ν_k emittiert wird, ist:

$$\Gamma_K^E(\nu_K) = \frac{A(n_K + 1)S(\nu_K)}{Z} \quad (2.38)$$

Statt des statistischen Mittels δ wird hier die genaue Besetzungszahl der Mode n_k benutzt. Da $Z \propto V$, ist Gleichung (2.38) über das Verhältnis $\frac{n_k}{V}$ proportional zur Energiedichte in der betreffenden Resonatormode, wie klassisch erwartet und außerdem proportional der Spektralfunktion $S(\nu)$. Je größer das Resonatorvolumen, auf umso mehr Moden verteilt sich die

Emission. Natürlich bleibt die Summe über alle Raten konstant

$$\Gamma^E = \sum_k \Gamma_k^E = \text{const.} \quad (2.39)$$

Beispiel: Lorentzkurve (**bitte mitschreiben!**)

Die spezielle Situation des Lasers besteht nun darin, daß im Gegensatz zum Hohlraum und zur spontanen Emission nur in einen oder wenige Resonatormoden emittiert wird.

2.2.1 Die Shawlow Townes Schwellbedingung

Wir gehen aus von einem 2-Niveau-System mit dem unteren Niveau $|n\rangle$, dem angeregten Niveau $|m\rangle$ und den jeweiligen Besetzungszahlen N_n und N_m . Inversion sei vorausgesetzt, d.h. $N_m > N_n$. Das Lasermedium habe Volumen V und befinde sich in einem Resonator mit Endspiegeln, der stabile longitudinale Eigenmoden erlaubt (Abbildung 2.5). Eine stimulierte Emission erfolgt, wenn ein passendes Lichtquant mit einem angeregten Atom wechselwirkt. Gegenüber einem einfachen Durchgang des Lichts, wird im Resonator die Wechselwirkungszeit t_w dadurch erhöht, daß das Licht vielfach hin und her reflektiert wird, den Resonator also mehr als einmal durchläuft und dieselben angeregten Atome auch mehrfach passiert.

Nehmen wir nun an, es befinde sich genau ein Photon in einer bestimmten Mode, so müssen wir verlangen, daß während der Wechselwirkungszeit t_w mindestens ein neues Photon stimuliert emittiert wird. Nur dann wird die Lichtschwingung angefacht (analog einer Kettenreaktion).

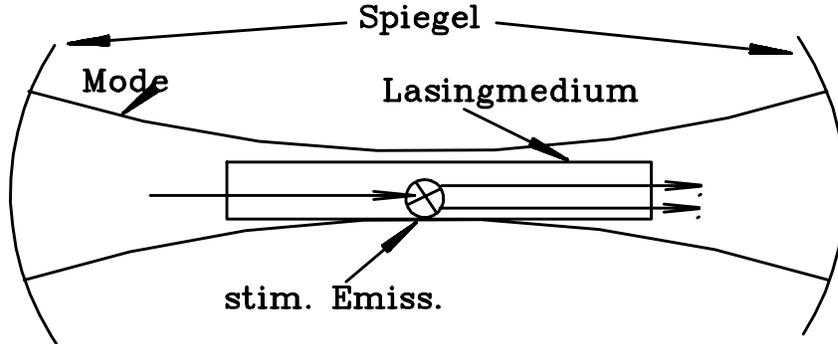


Abbildung 2.5: Ein Lasermedium befindet sich zwischen zwei Spiegeln, die einen Resonator mit Volumen V und diskreten Moden formen

Es muß also gelten

$$N_m \Gamma_k^i t_w > 1 \quad (2.40)$$

Aus Gleichung (2.38) erhalten wir mit $n_K = 1$:

$$\frac{N_m A S(\nu) t_w}{Z} > 1 \quad (2.41)$$

Neben den Verlusten an den Spiegeln tritt auch Reabsorption auf, die umso stärker ist, je mehr untere Zustände $|n\rangle$ populiert sind. Die Anregung erfolgt mit derselben Wahrscheinlichkeit (demselben Übergangsmatrixelement) wie die Emission und wir erhalten

$$(N_m - N_n) \frac{N_m A S(\nu) t_w}{Z} > 1 \quad (2.42)$$

Da Z immer proportional V ist, ist die Schwellbedingung nicht an die absolute Zahl sondern immer an die Dichte der Inversion geknüpft. Um t_w möglichst groß zu halten (lange Flugwege), empfiehlt sich eine lange schlanke Form des Resonators.

Für eine Lorentzkurve ist (siehe Beispiel Seite 24)

$$Z = \frac{2\pi\nu_o^2}{c^3} AV \quad (2.43)$$

und somit folgt für die Shawlow-Townes Schwellbedingung

$$\boxed{N_m - N_n > \frac{2\pi\nu_o^2 V S_L(\nu)}{c^3 t_w}} \quad (2.44)$$

Man beachte, daß sich das Übergangsmatrixelement heraushebt. Die Schwellbedingung wird im Wesentlichen von der Zustandsdichte im Phasenraum bestimmt.

Zahlenbeispiel: (**bitte mitschreiben!**)

Wichtig ist die ν_0^2 Abhängigkeit der Schwellbedingung. Lasing funktioniert bei niedrigen Frequenzen (also im Mikrowellenbereich, wo schon wenige angeregte Atome genügen, sich gegenseitig zur Laserwirkung zu stimulieren) viel leichter als im Sichtbaren oder gar im Röntgenbereich.

Im allgemeinen ist obige Abschätzung zu optimistisch, da die *Dopplerverbreiterung* außer Acht gelassen wurde (Details zu den Linienformen in § 8.2). Ein thermisches Gas besitzt eine charakteristische Geschwindigkeitsverteilung der Atome (Maxwell Verteilung, siehe z.B. [Gert86]). Die Wahrscheinlichkeit, ein Atom in der Geschwindigkeitsklasse $[v .. v + dv]$ anzutreffen ist

$$W(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (2.45)$$

In erster Ordnung ist die Dopplerverschiebung für eine Quelle mit Geschwindigkeit v relativ zum Beobachter (negatives v bedeutet Entfernung vom Beobachter)

$$\nu' = \frac{\nu_0}{1 - v/c} \quad (2.46)$$

Abschätzung der Dopplerverschiebung: (**bitte mitschreiben!**)

Daraus ergibt sich eine gaussförmige Verbreiterung der Linie

$$S_D(\nu) = e^{-\frac{4 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{(\Delta \nu_D)^2}} \quad ; \quad \Delta \nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m} \ln 2} \quad (2.47)$$

ν_D bezeichnet die volle Breite der Doppler Linie. Die Integration über die Dopplerverteilung liefert die Zahl der Phasenzellen

$$Z = \frac{4\pi\nu_0^2 V}{c^3} \frac{\Delta \nu_D}{\pi \ln 2} \quad (2.48)$$

Bei erlaubten optischen Übergängen ist die Lorentzbreite in der Größenordnung von 10 MHz, die Dopplerbreite bei Raumtemperatur hingegen einige GHz.

Anmerkung zur Abhängigkeit der Lebensdauern von der Linienbreite: (**bitte mitschreiben!**)

Wir fragen jetzt nach der minimalen erforderlichen Lichtleistung P , die das Lasermedium abstrahlen muß, um die Schwelle zu überwinden. Wir berücksichtigen nur die spontane Emissionsleistung und betrachten Abstrahlung im übrigen Spektrum sowie Heizung oder ggf. Dissoziationsenergie als Verluste, die den Wirkungsgrad des Lasers vermindern. Wenn wir weiterhin Reabsorption der emittierten Quanten durch Atome im unteren Zustand $|n\rangle$ vernachlässigen⁴, dann ist die Strahlungsleistung

$$P(\nu) = N_m h\nu A_m^n \quad (2.49)$$

Mit $N_m > \mathcal{I} = N_m - N_n$ und Gleichungen (2.42), (2.47) u. (2.48) für \mathcal{I} erhalten wir im Fall des Doppler-verbreiterten Spektrums für die minimal erforderliche Leistung die Abschätzung

$$P(\nu) \geq (N_m - N_n) h\nu A_m^n \geq \frac{Zh\nu}{S_D(\nu)t_W} = \frac{8\pi^2 h\nu^4 \sqrt{2k_B T/m\pi V}}{c^4 t_W S_D(\nu)} \quad (2.50)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für den Fall vollständiger Inversion, also $N_n = 0$ gilt.

⁴Das ist außer für den kleinen durch die Endspiegel abgedeckten Raumwinkelbereich sicherlich richtig, weil die effektive Schichtdicke klein ist

Wichtige Charakteristika von Gleichung (2.50) sind

- P ist unabhängig von A_m^n und damit vom Übergangsmatrixelement
- $P \propto 1/t_w$ d.h. bei gegebenem Volumen ist ein langgestrecktes Lasermedium vorzuziehen.
- $P \propto \nu^4$, wächst also mit der vierten Potenz der Frequenz, wodurch den Lasern im kurzwelligigen Bereich praktische Grenzen gesetzt sind

Beispiel zur erforderlichen Leistung: (**bitte mitschreiben!**)

Die obige Betrachtung berücksichtigt wie gesagt nur die Leistung aus dem betreffenden Laserübergang. Die insgesamt aufzubringende Leistung liegt bei konventioneller Anregung in der Regel 2 bis 4 Größenordnungen darüber.

Ist die Schwelle einmal überschritten, so wächst die Zahl der Quanten exponentiell an und die Inversion wird schnell abgebaut. Beschränkt man den Laser auf rein axiale Moden, so fallen nur wenige unter die Dopplerbreite, weil die Modendichte ganz erheblich eingeschränkt wurde. Der Abstand zweier rein axialer Moden p und q , die der jeweiligen Resonanzbedingung $l_p = \lambda p/2$ und $l_q = \lambda q/2$ im Resonator mit Länge l genügen, ist:

$$\Delta\nu = (p - q) \frac{c}{2l} \quad (2.51)$$

Beispiel Modenabstand: (**bitte mitschreiben!**)

2.2.2 Superradianz

Verzichtet man auf eine Speicherung der Lichtquanten im Resonator, kann man dennoch Laserwirkung erhalten, wenn man die Schwelle um ca. 2 Größenordnungen anhebt. Es muß in diesem Fall schon die Wechselwirkungszeit beim einfachen Flug der Photonen durch das Lasermedium genügen, um ein weiteres Photon stimuliert in die gleiche Phasenzelle zu emittieren. Gleichung (2.42) wird dann zu

$$N_m - N_n > \frac{Zc}{lA_m^n} S(\nu) \quad (2.52)$$

Wir betrachten wieder den Lorentz Fall mit der Strahlungsdämpfung $2\pi\Delta\nu = A_m^n$. Gleichung (2.44) wird im Maximum $S(\nu) = 1$ zu

$$N_m - N_n = (n_m - n_n)V \geq \frac{2\pi\nu_0^2 V}{c^2 l} \geq \frac{2\pi V}{\lambda_0^2 l} \quad (2.53)$$

mit

$$\frac{\lambda_0^2}{2\pi} = \sigma_0 \quad (2.54)$$

folgt

$$\underbrace{(n_m - n_n)}_{\text{Inversionsdichte}} \underbrace{\sigma_0}_{\text{Wirkungsquerschnitt}} \underbrace{l}_{\text{Länge}} > 1 \quad (2.55)$$

Wir haben hier die Inversion ($\mathcal{I} = N_m - N_n$) durch ihre Dichte ($n_m - n_n$) ersetzt. Der zweite Term $\sigma_0 = \frac{\lambda_0^2}{2\pi}$ ist der Wirkungsquerschnitt für die Resonanzabsorption bzw. für die stimulierte Emission eines Photons in der Resonanzmitte. Damit bekommt die Schwellwertbedingung die einprägsame Form Inversionsdichte x Wirkungsquerschnitt x durchstrahlte Länge > 1 .

Sei das Medium durch eine kurzzeitige Anregung über die superradiante Schwelle gehoben worden, so wird die Inversion in einem Lichtblitz abgebaut, dessen zeitliche Länge durch die Flugzeit $t_w = l/c$ gegeben ist. Dadurch ergibt sich eine spektrale Breite von $2\pi\Delta\nu \sim 1/t_w$. Zwar breitet er sich in alle Raumrichtungen aus, jedoch ist die Verstärkung entlang des Lasermediums natürlich am größten. Die Lawinen-artige Verstärkung führt zu einem exponentiellen Intensitätsanstieg in beide Richtungen, so daß das Intensitätsprofil über die Länge als $\cosh(x - l)$ geschrieben werden kann. Eine reproduzierbare Intensitätsverteilung wird man nur weit über der Schwelle erwarten können.

Der Effekt der Superradianz ist oft störend, so bei der Entwicklung von Hochleistungslasern. Diese müssen daher modular aufgebaut sein und jeder Verstärker muß jeweils unterhalb der Schwelle für Superradianz arbeiten. Man kann die Schwelle zusätzlich erhöhen durch Wahl eines Mediums, bei dem das Verhältnis aus Strahlungsbreite zur restlichen Linienbreite besonders klein ist

$$\frac{\Delta S}{\Delta\nu} \text{ klein} \quad (2.56)$$

Farbstofflaser habe eine sehr hohe Breite ΔS und neigen daher leicht zur Superradianz. Sie reagieren dann natürlich nicht mehr auf die Abstimmeelemente im Resonator.

2.3 DER LASERRESONATOR

In Abbildung 2.6a wird der Laser vereinfacht durch ein aktives Medium und zwei planparallele Spiegel repräsentiert. Diese Spiegel bilden einen möglichen Typ eines optischen Resonators. Typische Laserresonatoren haben nur an zwei Seiten Spiegel und sind, im Gegensatz zu Mikrowellenresonatoren, an der Seite meist offen. Man nennt diesen Typ *offenen Resonator*.

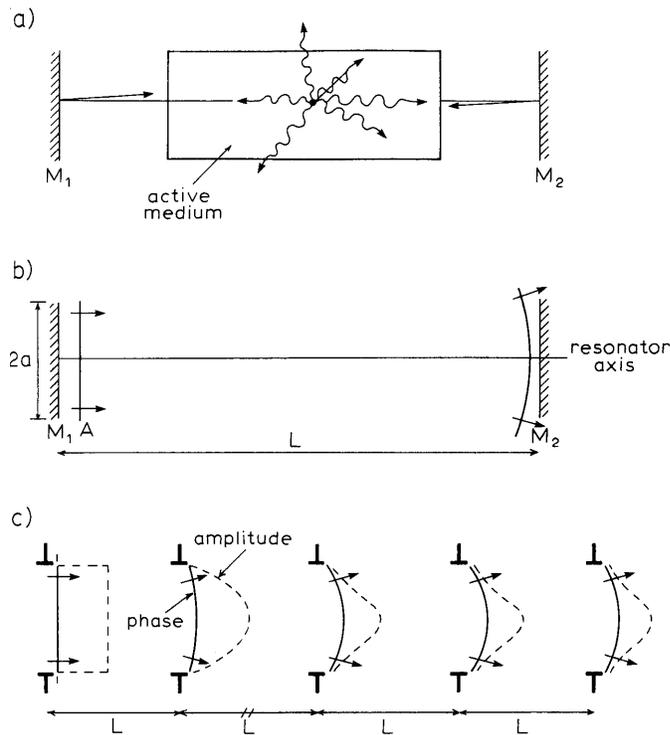


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung eines Lasers bestehend aus einem aktiven Laser Medium und zwei planparallelen Spiegeln. Nur ein kleiner Teil der Strahlung, nämlich entlang der Strahlachse wird verstärkt. (b) Axiale Welle, die von M_1 nach M_2 propagiert. (c) Equivalente Darstellung wiederholter Wellenpropagation im Resonator unter Benutzung von Blenden. Nach vielen Durchläufen ändern sich Amplituden- und Phasenverteilung nicht mehr [Evan89]

Das erzeugte Licht kann also den Resonator leicht verlassen, wenn es nicht genau in Richtung der Strahlachse emittiert und von den Endspiegeln reflektiert wird. In diesem Fall wird die Strahlung ‚gefangen‘ und läuft zwischen den Spiegeln hin und her. Durch stimulierte Emission wird diese Strahlung dann verstärkt, wie in §2.2 diskutiert. Die Länge des Resonators ist viel größer als die Wellenlänge des Lichts.

Wir definieren nun die sogenannten ‚Moden‘. Das elektromagnetischen Feld in einem Resonator wird beschrieben durch

$$\mathcal{E}(r, t) = \mathcal{E}_0(r)e^{i2\pi\nu t} \quad (2.57)$$

Die komplexe Amplitude ist stationär und zeigt keine Zeitabhängigkeit, wie dies für jede stehende Welle typisch ist. Statt der komplizierten mathematischen Herleitungen der Amplitudenverteilungen im Resonator schauen wir uns ein einfaches Modell an (Abbildung 2.6b). Eine ebene Welle starte von Spiegel $M1$ und breite sich nach rechts aus. Beim Erreichen von $M2$ wird sich die Wellenfront etwas vergrößert und eine leichte Krümmung durch Beugungseffekte entwickelt haben. Ein großer Teil der Welle trifft aber Spiegel $M2$ und wird zurückreflektiert in Richtung $M1$, u.s.w.. Eine sogenannte ‚equivalente Darstellung‘ ist in Abbildung 2.6c gegeben, indem der Strahl eine Reihe Blenden mit demselben Abstand und Durchmesser wie Spiegel $M1$ und $M2$ passiert. Man kann zeigen, daß nach einer bestimmten Anzahl von Durchläufen die Amplitudenverteilung sich nicht mehr ändert. Diese Verteilung ist der fundamentale Mode in der gegebenen Geometrie. Das Feld (die Amplitude) ist auf der Laserachse am höchsten wohingegen die sukzessiven Beugungseffekte das Feld an den Rändern schwächen. Dies ist eine selbsterzeugende Feldverteilung, aber nicht die einzige. Geht man nicht von der uniformen ebenen Welle aus sondern erlaubt kompliziertere Feldverteilungen zu Beginn an $M1$, so stellen sich selbsterzeugende Feldverteilungen höherer Ordnung ein. Für den Laser von praktischer Bedeutung sind lediglich Feldverteilungen mit starken Komponenten entlang der Achse und schwacher Ausprägung in radialer Richtung und man nennt diese Moden TEM (Transversale Elektromagnetische Moden) und klassifiziert sie nach der Anzahl von Knoten (Nullstellen) entlang der beiden Achsen senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung (karthesisch: TEM_{nm}) oder auch in Zylinderkoordinaten (TEM_{pl}). Der fundamentale Mode hat eine symmetrische Feldverteilung, die monoton zu den Rändern hin abfällt, keine Knoten besitzt, und heißt TEM_{00} . Der nächsthöhere Mode ist TEM_{01} . Siehe Abbildung 2.7 und Kurzdiskussion dort.

Betrachten wir zuerst die Verluste im Resonator: Die ebene Welle aus Abbildung 2.6b breitet sich mit dem beugungsbegrenzten Winkel

$$\theta \sim \frac{\lambda}{2r_S} \quad (2.58)$$

aus. $2r_S$ ist der Durchmesser des Spiegels. Nach Durchlauf der Resonatorlänge l ist der Anteil

der Leistung, der den zweiten Spiegel verfehlt, ungefähr

$$\delta_R \approx \frac{2\pi r_S l \theta}{\pi r_S^2} = \frac{\lambda l}{r_S^2} = \frac{1}{N_F} \tag{2.59}$$

$N_F = r_S^2/\lambda l$ ist eine dimensionslose Größe, die Fresnelzahl. Dieser Ansatz überschätzt die Verluste, da wir ja gesehen haben, daß das Laserfeld zum Rand hin abnimmt. Da plane Spiegel hohe Verluste aufweisen und auch sehr empfindlich auf Dejustage reagieren, benutzt man in der Praxis mindestens einen gekrümmten Spiegel. In diesem Falle konzentriert die wiederholte Reflexion die Leistung entlang der Laserachse. Neben der Fresnelzahl sind die sogenannten g-Faktoren $g_1 = 1 - l/R_1$ und $g_2 = 1 - l/R_2$ wichtige Charakterisierungsgrößen des Resonators. R_i sind die jeweiligen Krümmungsradien der Spiegel. Wenn $0 < g_1 g_2 < 1$, dann refokussiert der Resonator das Licht bei jedem Durchlauf und minimiert so die Verluste. Man spricht von einem *stabilen Resonator*

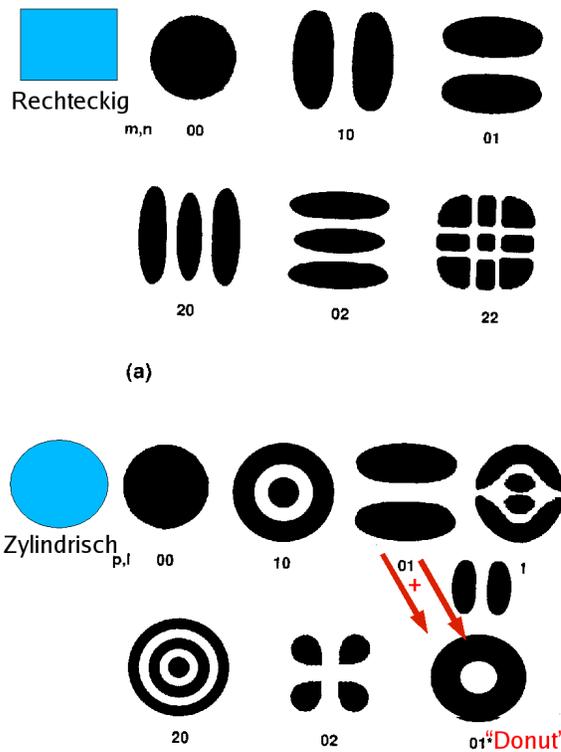


Abbildung 2.7: Schematische Beispiele rechteckiger Moden Pattern (oben) und zylindrischer Pattern (unten). Von technischer Bedeutung ist der sogenannte 'Donut' Mode (rechts unten) der durch Überlagerung zweier senkrecht aufeinander stehender TEM_{01} Moden entsteht. Einige zugehörige Felder sind in Abbildung 2.8 gezeigt. [Evan89]

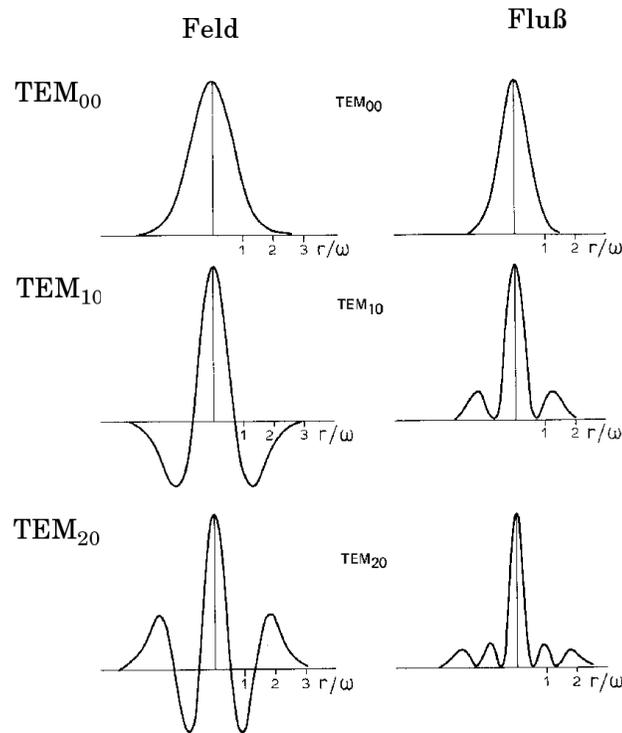


Abbildung 2.8: Verteilung des elektrischen Feldes und der Leistungsdichte (Irradianz) im Laser Resonator für den fundamentalen Mode TEM_{00} und Moden höherer Ordnung im Falle zylindrischer Symmetrie [Evan89]

Die Wellenlänge des Lichts, die im Resonator stabil umlaufen kann ist dadurch festgelegt, daß nach einem kompletten Umlauf konstruktive Interferenz entstehen muß, also

$$l = q\lambda/2 \quad (2.60)$$

wobei $q \in \mathbb{N}$. Die Resonatorlänge muß also gleich dem ganzzahligen Vielfachen einer halben Wellenlänge λ sein. Die Modenfrequenz ν_q folgt mit $c = \lambda\nu_q$

$$\nu_q = \frac{qc}{2l} \quad (2.61)$$

Die ganze Zahl q kann zur Vervollständigung der Modencharakterisierung als dritter Index hinzugefügt werden: TEM_{mnq} bzw. TEM_{plq} , und da q vom axialen Abstand der Spiegel abhängt, kontrolliert dieser Parameter den axialen oder *longitudinalen* Feldverlauf. Er heißt auch *axiale Modenzahl*. Es gibt also, und das ist in der Praxis häufig der Fall, mehrere Moden mit gleicher radialer Modenstruktur (z.B. TEM_{00}) aber verschiedener axialer Modenzahl. Zwei

benachbarte Moden haben dann den Abstand

$$\Delta\nu_a = \nu_{q+1} - \nu_q = \frac{c}{2l} \quad (2.62)$$

Für reelle Laser ist q groß, da $\lambda \sim 500 - 1000$ nm und $l \sim 0.2-1$ m. Daraus folgt auch direkt, daß der Modenabstand klein gegen die absolute Frequenz ist

$$\frac{\Delta\nu_a}{\nu_q} = \frac{1}{q} \ll 1 \quad (2.63)$$

Quantitativ werden die transversalen Moden für rechteckige Resonatoren durch die sogenannten Hermite-Gauss Funktionen beschrieben [Born99] und m und n geben dann die Anzahl der Knoten (Nullstellen) entlang der beiden senkrecht zur Strahlachse befindlichen Koordinaten an (siehe Abbildung 2.7 oben). Bei runden Spiegeln benutzt man die zylindersymmetrischen Laguerre-Gauss Funktionen [Born99]. Einige Beispiele der entstehenden Moden TEM_{pl} sind im unteren Teil von Abbildung 2.7 gezeigt. Hier bezeichnet p die Anzahl der Ringe und l die Anzahl diametraler Linien. Die Feldverteilung ist

$$\mathcal{E}_{pl}(r, \phi, z) = \mathcal{E}_0 u^{l/2} L_p(u) e^{-u/2} \cos(l\phi) \quad (2.64)$$

wobei r, ϕ, z die radiale, azimuthale und axiale Koordinate sind. $L_p^l(u)$ ist das assoziierte Laguerre Polynom und $u = 2r^2/r_0(z)^2$. Der wichtige Fall des TEM_{00} Mode ergibt für die Feldverteilung

$$\mathcal{E}_{00}(r, z) = \mathcal{E}_0(z) e^{-r^2/r_0(z)^2} \quad (2.65)$$

mit der Irradianz oder Leistungsdichte, die ja dem Quadrat der Feldstärke E proportional ist:

$$I_{00}(r, z) = I_0(z) e^{-2r^2/r_0(z)^2} \quad (2.66)$$

$r_0(z)$ kann als der charakteristische Strahldurchmesser angesehen werden (siehe §2.4). Einige Feldverteilungen sind in Abbildung 2.8 gezeigt.

2.4 STRAHLPROPAGATION

Wir beschäftigen uns nun mit der Ausbreitung (Propagation) eines beugungsbegrenzten Laserstrahls. Dessen Radius r_0 entlang der Ausbreitungsrichtung z ist gegeben durch [Born99]

$$r_0^2 = r_0(z=0)^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi n r_0(0)^2} \right)^2 \right] \quad (2.67)$$

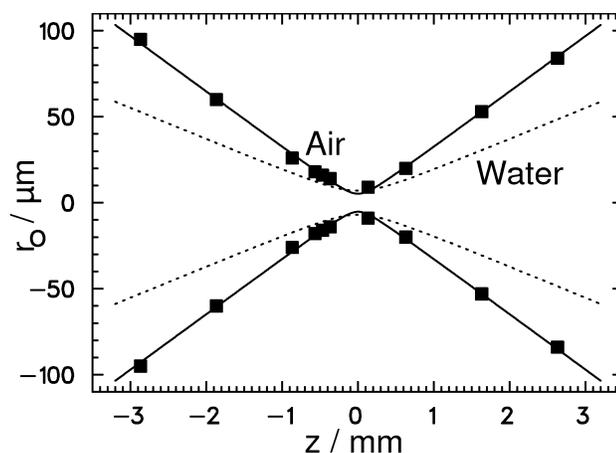


Abbildung 2.9: Gemessene Daten der $1/e$ Intensitäts isolinen ($r_0(z)$) eines fokussierten Gauss'schen Strahls ($\lambda = 532 \text{ nm}$, bei einer effektiven Brennweite des Teleskops von ($f_{tot} = 80 \text{ mm}$) und die Rechnung für Strahlausbreitung in Wasser ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33$). [Walt02]

Der Strahl ist bei bekanntem Brechungsindex n also vollständig definiert durch den Radius in der Strahltaile r_0 am Ort $z = 0$ und die Wellenlänge des Lichts! Die typische Form ist in Abbildung 2.9 illustriert.

Der endliche Durchmesser im Fokus ist eine Folge der Erhaltung des Phasenraumvolumens den das Lichtbündel einnimmt (NÖTHER'sches Theorem)⁵ oder auch der Heisenberg'schen Unschärferelation.

Beispiel: Fokussierung(**bitte mitschreiben!**)

⁵Die Ausbreitung des Lichts kann in der Matrizenoptik beschrieben werden durch $D\Phi := \frac{\partial \Phi}{\partial x_k}$. $D\Phi$ ist symplektisch (eine symplektische Matrix M erfüllt $M^T J M = J$) und folglich ist das Phasenraumvolumen konstant.

2.5 DIE KOHÄRENZ

Unter dem Begriff der *Kohärenz* von Licht versteht man, daß die verschiedenen Teile eines Strahlenbündels in Phase schwingen, oder anders ausgedrückt, daß zwei beliebige Teilstrahlen interferenzfähig sind. Wie im folgenden dargelegt wird, ist die Kohärenz eng mit der Ausdehnung der Lichtquelle, der *Divergenz* des Strahls und der *spektralen Breite* verknüpft. Zunächst benötigen wir einige generelle Begriffe: Von einer Lichtquelle mit Durchmesser d breite sich

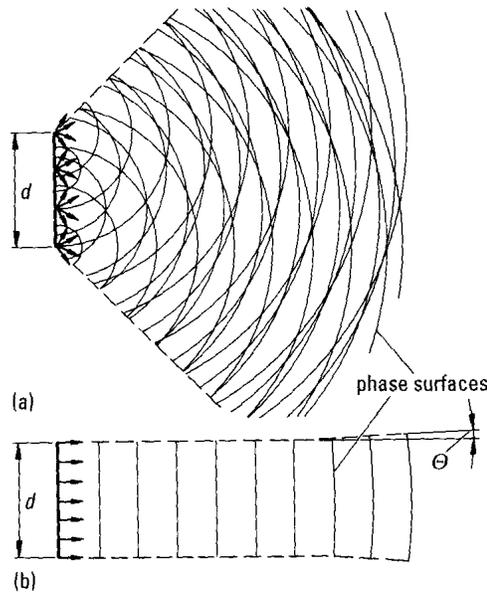


Abbildung 2.10: Divergenz θ und räumliche Kohärenz (a) einer thermischen Lichtquelle und (b) eines Lasers mit jeweiligem Durchmesser der Quelle d [Berg99]

Licht mit der Divergenz θ aus (Abbildung 2.10). Im Falle der nicht kohärenten Strahlung einer thermischen Lichtquelle (a) schneiden sich die Wellenfronten ('phase surfaces') der *Huygenschen Elementarwellen* aus verschiedenen Punkten der Quelle rasch. Laserstrahlung bildet annähernd parallele Wellenfronten (b), die sich mit einem sehr kleinen Öffnungswinkel θ ausbreiten. Man unterscheidet räumliche und zeitliche Kohärenz, die in Abbildung 2.11 veranschaulicht sind und in den nächsten beiden Abschnitten behandelt werden.

2.5.1 Räumliche Kohärenz

Denkt man sich an den Punkten P_1 und P_2 in Abbildung 2.11 je zwei kleine Öffnungen ('pin-holes'), so können die durchtretenden Wellen interferieren, solange das Licht kohärent ist. Ein

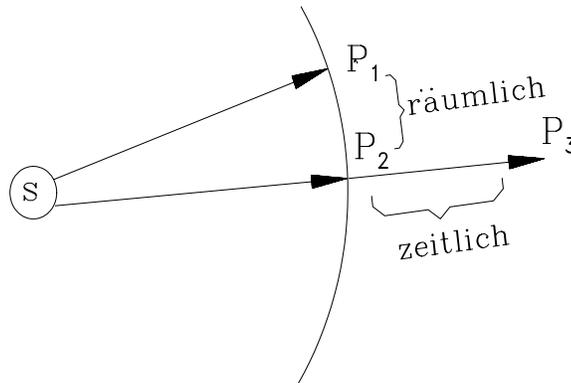


Abbildung 2.11: Besteht zwischen den Lichtwellen an den Punkten P_1 und P_2 eine feste Phasenbeziehung so ist das Licht dort interferenzfähig. Man spricht von *räumlicher* Kohärenz. Betrachtet man das Licht entlang eines Strahls zu verschiedenen Zeiten, P_2 und P_3 , und findet dort eine feste Phasenbeziehung, so spricht man von *zeitlicher* Kohärenz.

YOUNG-*Experiment* würde also ein Interferenzmuster ergeben. Generell ist ein Strahl noch interferenzfähig, wenn alle Strahlen die von einer Quelle unter dem Raumwinkel θ_S ausgesandt werden beim Erreichen der Punkte P_1 bzw P_2 einen hinreichend kleinen Gangunterschied besitzen:

$$|\vec{P}_1 - \vec{P}_2| < 1.2 \frac{\lambda}{\theta_S} \quad (2.68)$$

Beispiel Konventionelle Quelle: **(bitte mitschreiben!)**

Eine konventionelle Quelle hat eine sehr kleine Leistungsdichte im kohärenten Winkel. Umgekehrt ist die Fokussierbarkeit eines perfekt kohärenten Strahls mit Durchmesser D durch die Beugungsbegrenzung vorgegeben:

$$\theta_D = 1.2 \frac{\lambda}{d_L} \quad (2.69)$$

im Falle einer Linse mit Brennweite f bedeutet das

$$R_{DL} = f\theta_D = \frac{1.2f\lambda}{d_L} \quad (2.70)$$

2.5.2 Zeitliche Kohärenz

Die zeitliche Kohärenz eines Lichtstrahls ist die direkte Folge seiner Linienbreite. Betrachten wir zwei Anteile mit den Kreisfrequenzen⁶ ω_1 und ω_2 (Abbildung 2.12(a) und (b)). Starten die Wellen in Phase, so laufen die Bäuche langsam auseinander und nach einer gewissen Zeit interferieren sie destruktiv, da die eine Welle gerade ihr Minimum durchläuft, wenn die andere ihren Maximalwert annimmt. Bei einer konventionellen Quelle beträgt die Kohärenzzeit τ_C weniger als eine ns und somit ist die zugehörige Kohärenzlänge $l_C = c\tau_C$ nur wenige cm. Bei Dauerstrich oder Langpuls-Lasern hingegen ist τ_C typischerweise in der Größenordnung von μs und folglich die Kohärenzlänge einige 100 m. Dies ist wichtig für interferometrische Anwendungen und z.B. die Holograpie.

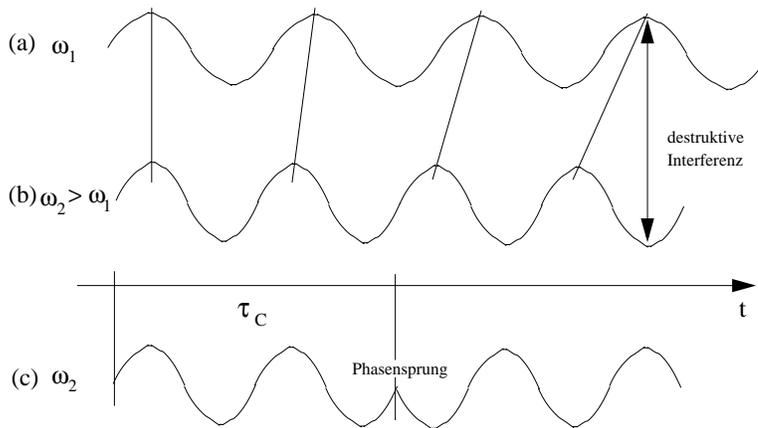


Abbildung 2.12: Zeitliche Kohärenz ist beschränkt durch Unterschiede in der Frequenz zweier interferierender Wellen (a) und (b), oder auch durch Phasensprünge der Lichtwelle (c) nach einer Zeit τ_C

Ein weiterer Grund für eine verkürzte Kohärenzzeit können Phasensprünge der Lichtwelle sein. Zwar muß das Signal nicht sinusförmig sein, im Prinzip genügt eine feste Phasenbeziehung und somit eine strenge Periodizität. Kommt es aber zu Unterbrechungen des periodischen Signals wie in Abbildung 2.12(c) durch den Phasensprung angedeutet, so geht in diesem Moment die Kohärenz verloren.

⁶Die Kreisfrequenz ω ist definiert als $2\pi\nu$, wobei ν die Frequenz des Lichts ist

Beispiel Linienbreite und Kohärenzzeit: (**bitte mitschreiben!**)

Betrachten wir zum näheren Verständnis die experimentelle Anordnung des MICHELSONinterferometers aus Abbildung 2.13. Das Licht einer Quelle gelangt sowohl durch Reflexion am Strahlteiler ST und nachfolgende Reflexion am Spiegel S_1 als auch nach Durchgang durch ST und Reflexion am Spiegel S_2 zum Detektor $Det.$ Dabei legt das Licht die Wege L_1 bzw. L_2 zurück. Die Differenz dieser Laufzeiten ist

$$\tau = 2 \frac{(L_2 - L_1)}{c} \quad (2.71)$$

Die Intensität P als Funktion von τ erhält man aus den Amplituden \mathcal{E} der Lichtwelle zur Zeit t

$$P(\tau) = \langle |\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}(t + \tau)|^2 \rangle_t = 2\langle |\mathcal{E}|^2 \rangle_t + 2C_A(\tau) \quad (2.72)$$

$$C_A(\tau) = \langle \mathcal{E}^*(t) + \mathcal{E}(t + \tau) \rangle = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_0} \operatorname{Re} \int_0^{t_0} \mathcal{E}^*(t) + \mathcal{E}(t + \tau) dt \quad (2.73)$$

$C_A(\tau)$ ist die Autokorrelationsfunktion, die beschreibt, wie stark die Intensität der Lichtwelle zum Zeitpunkt $t + \tau$ von derjenigen zum Zeitpunkt t abhängt. Im Michelson Versuch beschreibt sie die periodische Struktur von Interferenzmaxima und -minima, die nach der Kohärenzzeit τ_C also bei $\tau > \tau_C$ langsam ausklingt.

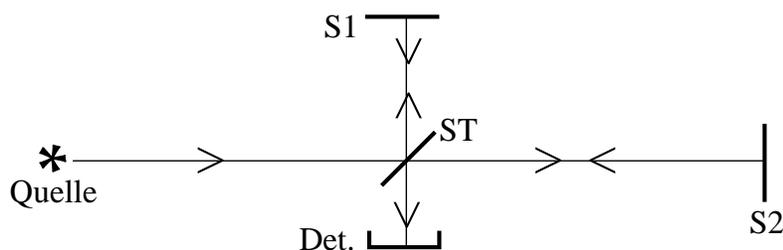


Abbildung 2.13: Eine Lichtwelle wird mit sich selbst zur Interferenz gebracht, nachdem zwei Teilstrahlen unterschiedliche Wege zurückgelegt haben

Zwischen der Autokorrelationsfunktion und dem Leistungsspektrum $P(\nu)$ (als Funktion der Frequenz des Lichts) besteht nach dem sogenannten WIENER-KINTCHINE Theorem der folgende Zusammenhang

$$P(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_A(\tau) e^{-i\pi\nu\tau} d\tau \quad (2.74)$$

Dies ist eine Fouriertransformation und deshalb nennt sich die Spektroskopie durch Ausmessen der Autokorrelationsfunktion im Michelson Interferometer auch FOURIER-Spektroskopie. Gleichung (2.74) gilt für jedes Spektrum, unabhängig, wie es zustande gekommen ist, ob durch Strahlungsdämpfung, Dopplereffekt, Überlagerung verschiedener spektraler Komponenten, schwarzer Strahlung oder sonstigem. Sie gilt aber nur für die *Intensitätsverteilung*, nicht für die Amplitude, die im Experiment ja auch nicht gemessen wird. In einfachen Fällen können aber Amplituden- und Leistungsspektrum identisch sein, z.B. beim exponentiell gedämpften Wellenzug.

Beispiel : exponentiell gedämpfter Wellenzug (**bitte mitschreiben!**)

2.5.3 Kohärenzvolumen

Das Kohärenzvolumen bestimmt sich als Produkt aus Kohärenzlänge und Kohärenzfläche. Erstere ergibt sich aus der Kohärenzzeit (§ 2.5.2) und letztere aus der Diskussion der räumlichen Kohärenz (§ 2.5.1). Anders ausgedrückt ist die Kohärenzfläche ΔA die erste Fresnelzone, die sich dadurch auszeichnet, daß die optische Weglänge von einem beliebigen Punkt der (kreisförmigen) Quelle ΔS zu einem beliebigen Punkt der Kohärenzfläche ΔA um weniger als λ variiert (Abbildung 2.14). Würde ich im Abstand R einen Schirm mit Löchern aufstellen, erhielte ich dahinter noch klare Interferenzmuster. Die Fresnelzone wird begrenzt von einem Kegel mit Öffnungswinkel

$$\delta \sim \frac{\lambda}{d} \quad (2.75)$$

d ist der Durchmesser der Quelle. Die Fläche der Fresnelzone ist demnach

$$\Delta A \sim (R\delta)^2 \sim \frac{\lambda^2 R^2}{\Delta S} \quad (2.76)$$

Als Kohärenzvolumen folgt also

$$\Delta V = c\tau_c \Delta A \sim \frac{c\lambda^2 R^2}{\delta\nu \Delta S} \sim \left(\frac{R}{d}\right)^2 \frac{\lambda^4}{\Delta\lambda} \quad (2.77)$$

In der klassischen Wellenoptik hat das Kohärenzvolumen folgende Bedeutung:

Schneidet man aus einem Lichtwellenfeld, das durch ΔS der Quelle gegeben ist, ein Lichtbündel heraus, das weniger als das Kohärenzvolumen einnimmt, so kann man dieses Licht auf keine Art spektral oder räumlich trennen.

Geht man zum quantenmechanischen Feld der Lichtquanten über, so kann man das Kohärenzvolumen im Sinne der Quantenstatistik umdeuten, indem man den Phasenraum betrachtet, den die im Kohärenzvolumen eingeschlossenen Lichtquanten einnehmen. Bei einem schlanken Bündel wird die Impulsunschärfe in Ausbreitungsrichtung in erster Näherung nur durch die spektrale Breite gegeben, während die transversalen Komponenten um ihren vollen, durch den Öffnungswinkel beschränkten Wert schwanken. Wir haben also

$$\Delta p_z \sim \frac{h\Delta\nu}{c} \quad (2.78)$$

und

$$\Delta p_y = \Delta p_x \sim \frac{h\Delta\nu}{c} \Delta\alpha \sim \frac{h\Delta\nu}{c} \frac{d}{R} \quad (2.79)$$

Somit erhalten wir für das Phasenraumvolumen $\Delta\Phi$

$$\Delta\Phi = (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z) \cdot (\Delta V) \sim \left(\frac{h^3 \nu^3}{c^3} \left(\frac{d}{R}\right)^2 \Delta\nu\right) \left(\frac{c}{\Delta\nu} \lambda^2 \left(\frac{R}{d}\right)^2\right) = h^3 \quad (2.80)$$

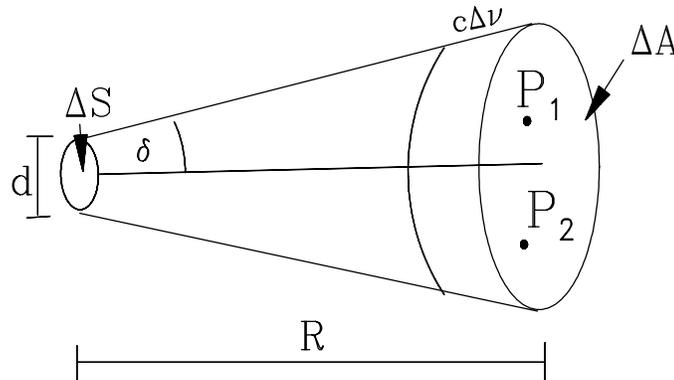


Abbildung 2.14: Das Kohärenzvolumen definiert sich über die Fläche der ersten Fresnelzone ΔA und die Kohärenzlänge $c\Delta\nu$.

In der Quantenstatistik ist aber h^3 die Größe einer Phasenzelle. Alle Teilchen in der gleichen Phasenzelle sind also im gleichen Phasenzustand und somit ununterscheidbar.

Betrachten wir statt einer strahlenden Fläche nun ein strahlendes Volumen und bestimmen den Gesamtphasenraum in den diese Lichtquelle emittiert, also unter Einschluß des vollen Raumwinkels 4π . Das Volumen im Impulsraum ist

$$V_P = 4\pi p \Delta p \sim \frac{4\pi h^3 \nu}{c^3} \Delta \nu \quad (2.81)$$

(der Impuls eines Photons ist $p = h\nu/c$). Multipliziert mit dem Ortsraum und einem Faktor 2 für die beiden Einstellrichtungen des Photonenspins folgt:

$$\Phi = h^3 \frac{8\pi \nu^2}{c^3} V = h^3 Z' \quad (2.82)$$

Die Zahl Z' der eingenommenen Phasenzellen ist de facto identisch mit der Zahl Z der im Volumen V und Frequenzintervall $\Delta\nu$ zur Verfügung stehenden Eigenschwingungen eines Hohlraumresonators (Gleichungen (2.36)ff.).

Für den Laser hat das folgende Konsequenzen: Die stimulierte Emission betrifft im wesentlichen nur eine Phasenzelle und muß sich gegen die Konkurrenz der spontanen Emission in alle Z' durchsetzen. Es kommt nicht auf das Resonatorvolumen sondern nur auf das Volumen des Lasermediums an. Es fallen dann u.U. mehrere Resonatormoden in die selbe Phasenraumzelle des Mediums und tragen daher mit der Summe ihrer Lichtquanten zur stimulierten Emission bei.

3 Streulichtmethoden

Die einfachste Form der Wechselwirkung von Licht mit Materie ist die Streuung. Die Abbildung des von Gegenständen gestreuten Lichts im Auge bildet unsere wichtigste Informationsquelle im Alltag. Auch das Bild das wir von der Mikrowelt und sogar Elementarteilchen haben beruht zu einem großen Teil auf der Auswertung von Streuprozessen, sei es mit Photonen sichtbaren Lichts, Röntgenstrahlen, Elektronen, Neutronen oder sonstigen Teilchen. Die Bedeutung der Lichtstreuung hat mit der Erfindung des Lasers geradezu eine Renaissance erfahren, steht doch mit dem Laser die nahezu perfekte Lichtquelle zur Verfügung, die es aufgrund ihrer Schmalbandigkeit und hohen Intensität erlaubt, Prozesse zur Analytik zu benutzen, die zuvor aufgrund geringer Wirkungsquerschnitte nur von akademischem Interesse waren. Ein Beispiel hierfür ist die Raman Spektroskopie und die darauf aufbauende Methode CARS (siehe §3.9).

Elektromagnetische Wellen mit Amplitude \mathcal{E} werden durch Frequenz ν oder Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$, Wellenlänge $\lambda = c/\nu$, bzw Wellenvektor $\vec{k} = \hat{k}2\pi/\lambda$ sowie eine Anfangsphase φ_0 charakterisiert

$$\mathcal{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_0(\vec{r}) \sin(\omega t - \vec{k}\vec{r} - \varphi_0) \quad (3.1)$$

Da Lichtwellen zu den Transversalwellen gehören, steht der Vektor des elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ und somit die Polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ immer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \hat{k} des Lichts. Neben der Energie transportieren Lichtwellen auch Impuls. Letzteres Phänomen ist bekannt unter dem Begriff *Strahlungsdruck*. Die entsprechenden Größen im Wellen- und Photonenbild sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Für einen beliebigen Streuprozess müssen Energie und Impuls erhalten sein. Dies wird durch die folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_s + \Delta E \quad (3.2)$$

$$\hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k}_s + \hbar\vec{K} \quad (3.3)$$

Die Größen der einfallenden Welle erhalten den Index $_e$ und die der gestreuten Welle den

Tabelle 3.1: Charakteristische Größen einer Lichtwelle aus N_P Photonen im Wellen- und Quantenbild [Köpf79]

	Wellenbild	Quantenbild
Energie eines Photons	–	$E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda$
Impuls eines Photons	–	$p = h/\lambda = \hbar k = \hbar\omega/c$
Energiestromdichte	$S = \frac{1}{2}\epsilon_0 c \mathcal{E}_0^2$	$S = \rho_P c h \nu$
Strahlungsleistung	$P = SA$	$\rho_P A c h \nu$
Impulsstrom	$p = S/c$	$\rho_P \hbar k$

Index s . Man beachte, daß nach Tabelle 3.1 der Impuls eines Photons gegeben ist durch $p = h\nu/c = \hbar k/2\pi$. Wird keine Energie übertragen, also $\Delta E = 0$, so spricht man von *elastischer Streuung* und die Beträge der Impulse der ein- und auslaufenden Photonen müssen gleich sein, also $|\vec{k}_e| = |\vec{k}_s|$. Im Fall der *inelastischen Streuung* wird Energie zwischen Photon und Streuzentrum übertragen, also ist $\Delta E \neq 0$. Ein Beispiel hierfür ist, wenn ein streuendes Atom in einen angeregten Zustand übergeht. Die Größe $\hbar\vec{K}$ stellt den Impulsübertrag auf das streuende Medium dar.

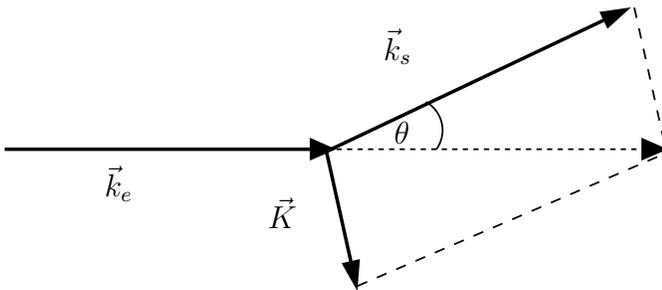


Abbildung 3.1: Impulsübertrag bei der Lichtstreuung. Die eingezeichneten Wellenvektoren sind nach Tabelle 3.1 dem Impuls der Photonen proportional

Nach der Größe von ΔE unterscheidet man verschiedene Streumechanismen. Sie sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Neben den Meßmethoden sind dort auch die *Wirkungsquerschnitte* angegeben, die einen Eindruck von der relativen Stärke der Prozesse vermitteln sollen.

Bei allen Streulichverfahren sollte die Probe möglichst mit einem parallelen Strahl monochromatischen Lichts (d.h. wohldefiniertes \vec{k}_e) beleuchtet werden. Das gestreute Licht sollte unter verschiedenen Streuwinkeln θ mit möglichst guter Auflösung $\Delta\theta$ gemessen werden. Zusammen mit der Messung der Wellenlänge des gestreuten Lichts erhält man so Impuls- und Energieübertrag. Zusätzlich kann noch die Polarisierung, und, bei gepulster Anregung, die zeitliche Verzögerung zwischen Absorption und Streuemission bestimmt werden.

Tabelle 3.2: Übersicht über verschiedene Lichtstreuungsprozesse. Der Energieübertrag ist auf Wellenzahlen ($1/\lambda$) in cm^{-1} umgerechnet; die Wirkungsquerschnitte gelten für ein SO_2 -Molekül, bzw. bei der Mie Streuung für ein Aerosol Teilchen [Köpf79]

Streumechanismus	$\Delta W/(hc)$	Meßverfahren	Wirkungsquerschnitt σ/cm^2
Rayleigh-Streuung	0	Schwebungsmessung	10^{-25}
Resonanz-Rayleigh-Streuung			10^{-22}
Mie-Streuung			$10^{-25} \dots 10^{-6}$
Brillouin-Streuung	0,1 ... 1 cm^{-1}	Perot-Fabry	
Raman-Streuung	0,5 ... 5000 cm^{-1}	Gitter-Monochromator	10^{-28}
Resonanz-Raman-Streuung			10^{-25}

3.1 RAYLEIGH STREUUNG

Das schnell veränderliche elektrische Feld einer Lichtwelle polarisiert Atome und Moleküle. Das induzierte Dipolmoment \vec{p}_D ist proportional der *Polarisierbarkeit* α_p und schwingt ebenfalls mit der Frequenz der Lichtwelle. Wie jeder schwingende Dipol emittiert das Molekül wiederum elektromagnetische Wellen und die klassische Elektrodynamik [Jack83] liefert für die Zeitabhängigkeit der Feldstärke des Streulichts \mathcal{E}_S

$$\vec{\mathcal{E}}_s \sim \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{p}_D(t) = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\alpha_p \vec{\mathcal{E}}_e(t) \right) \quad (3.4)$$

Nehmen wir eine Lichtwelle gemäß Gleichung (3.1) an, so ergibt sich durch Einsetzen

$$\vec{\mathcal{E}}_s = \alpha_p \omega_e^2 \vec{\mathcal{E}}_e(t) = \frac{c^2 \alpha_p}{\lambda^2} \vec{\mathcal{E}}_e(t) \left(= \frac{c^2 \alpha_p}{\lambda^2} \sqrt{\frac{S_e}{\epsilon_0 c}} \right) \quad (3.5)$$

da der Energiestrom einer elektromagnetischen Welle durch den *Poyntingvektor* $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \mathcal{E} \times \mathcal{H}$ ausgedrückt werden kann

$$S_e = \epsilon_0 c \mathcal{E}_e^2 \quad (3.6)$$

Die Leistung ist das Produkt aus S_e und durchstrahlter Fläche A

$$P = S_e A \quad (\propto \langle \vec{\mathcal{E}}_e^2(t) \rangle) \quad (3.7)$$

und Gleichung (3.5) liefert für die Strahlungsleistung der auslaufenden Welle

$$P_S = S_S A = \epsilon_0 c \mathcal{E}_S^2 A = \epsilon_0 c \frac{c^4 \alpha_p^2}{\lambda^4} \frac{S_e}{\epsilon_0 c} A \propto S_e \frac{\alpha^2}{\lambda^4} A \frac{\Delta A}{R^2} \quad (3.8)$$

Auf einen Detektor mit Fläche ΔA ¹ im Abstand r fällt die Leistung

$$P_S(\theta) \propto S_e \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \frac{\Delta A}{r^2} \quad \begin{cases} \cos^2 \theta & \text{(a)} \\ 1 & \text{(b)} \\ (1 + \cos^2 \theta)/2 & \text{(c)} \end{cases} \quad (3.9)$$

Die Winkelabhängigkeiten sind die eines punktförmigen strahlenden Dipols, sie gelten also für Teilchen, die sehr viel kleiner sind, als die Wellenlänge des Lichts $d \ll \lambda$ je nachdem ob die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts in der Streuebene (Gleichung (3.9a)), senkrecht dazu (Gleichung (3.9b)) oder unter 45° dazu gerichtet ist. Die Winkelverteilung Gleichung (3.9c) entsteht auch bei unpolarisiertem Licht.

Betrachten wir ein Molekül, das aus zwei Ladungen Q jeweils auf einer Fläche A besteht, die parallel im Abstand d zueinander angeordnet sind (Abbildung 3.3) Das elektrische Feld

¹Kugelfläche $A_K = 4\pi r^2$. Raumwinkelelement Ω verhält sich zu 4π wie ΔA zu $A_K \rightarrow \Delta A = \frac{\Omega}{4\pi} 4\pi r^2 = \Omega r^2 \rightarrow \Omega = \frac{\Delta A}{r^2}$

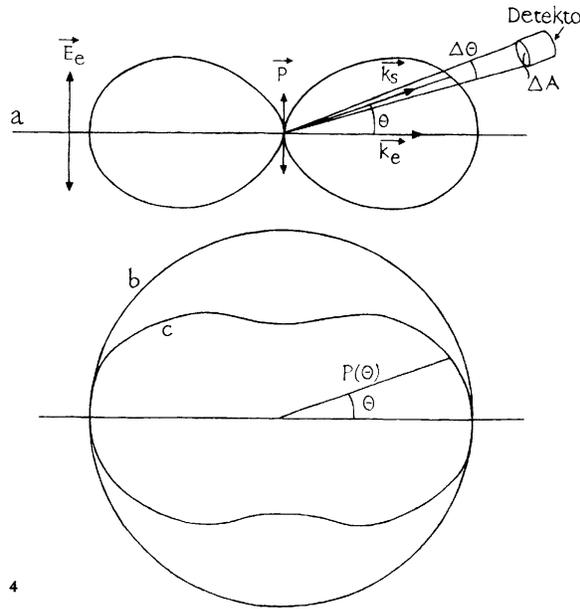


Abbildung 3.2: Polardiagramm der Winkelverteilung des Rayleighschen Streulichts (Gleichungen 3.9(a)-(c)). (a) \mathcal{E}_e, \vec{p} und $\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{p}$ liegen in der Zeichenebene (Streuerebene). (b) \mathcal{E}_e liegt senkrecht zur Zeichenebene. (c) die einfallende Welle ist unpolarisiert [Köpf79]

zwischen den Platten beträgt

$$\mathcal{E} = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad (3.10)$$

Die Polarisation ist

$$p = Qd \approx \epsilon_0 A \mathcal{E} d \approx \epsilon_0 V_M \mathcal{E} \quad (3.11)$$

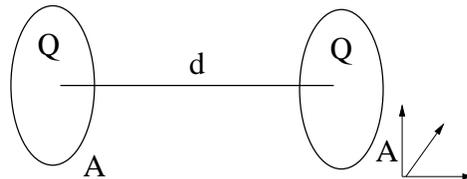


Abbildung 3.3: Molekül mit zwei Flächen A im Abstand d , die jeweils eine Ladung Q tragen.

V_M ist das Molekülvolumen. Die Polarisierbarkeit ist proportional dem Volumen des Moleküls und somit der dritten Potenz seines Durchmessers d

$$\alpha_P = \frac{p}{\mathcal{E}} \approx \epsilon_0 V_M \approx \epsilon_0 \frac{4}{3} \pi \frac{d^3}{8} \propto d^3 \quad (3.12)$$

Für die abgestrahlte Leistung P gilt:

$$P \propto S_e \frac{\alpha_p^2}{\lambda^4} \rightarrow \propto \frac{S_e}{\lambda^4} d^6 \quad (3.13)$$

Dies führt zur Definition des von Versuchsparametern unabhängigen Rayleigh-Faktors

$$R(\theta) = \frac{P_s(\theta)}{V S_e (\Delta A / r^2)} \propto d^6 \quad (3.14)$$

Hervorzuheben sind hier die wichtigen Abhängigkeiten von der Wellenlänge des Lichts und vom Teilchendurchmesser.

- Die Streulichtintensität sinkt proportional der sechsten Potenz des Teilchendurchmessers! Das bedeutet, daß kleine Teilchen nur sehr wenig streuen und nur sehr wenig sensitiv nachgewiesen werden können.
- Die Streulichtintensität ist umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge. Kurzwelliges Licht ist zum Nachweis kleiner Teilchen also besser geeignet als langwelliges.

Die molekulare Größe α_p hängt eng mit dem Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätszahl² ($\epsilon = n^2$), der Dichte ρ_M und dem Molgewicht M zusammen.

$$\alpha_p = \frac{3\epsilon_0 \epsilon - 1}{\rho_M \epsilon + 2} = \frac{3\epsilon_0 n^2 - 1}{\rho_M n^2 + 2} \quad (3.15)$$

Speziell bei Gasen ist $\epsilon \sim 1$ und $(\epsilon - 1) \approx 2(n - 1)$ und somit

$$\alpha_{gas} = \frac{\epsilon_0}{\rho_M} (\epsilon - 1) = \frac{2}{\rho_M} \epsilon_0 (n - 1) = \frac{2\epsilon_0}{N_{AV}} (n - 1) \frac{M}{\rho} \quad (3.16)$$

N_{AV} ist die Avogadrozahl. Setzt man Gleichung (3.16) in Gleichung (3.14) ein, erhält man den Rayleigh-Faktor eines dünnen Gases, der zum Beispiel den Blauton unserer Atmosphäre erklärt.

²Dimensionslose Größe, nicht zu verwechseln mit der Vakuum-Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 . Die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist definiert als $\epsilon_M = \epsilon \epsilon_0$

Wichtiger für den Chemiker ist, daß auf diese Weise der auf eine gelöste Substanz entfallende Rayleigh-Faktor in einer Flüssigkeit bestimmt werden kann, eine der Hauptanwendungen der statischen Lichtstreuung. In der Flüssigkeit ist das elektrische Feld reduziert. Dem wird durch Anpassung von Gleichung (3.16) mit der Dielektrizitätszahl des *reinen* Lösungsmittels ϵ_L Rechnung getragen

$$\alpha_P = \frac{1}{\rho_M} \epsilon_0 (\epsilon - \epsilon_L) \quad (3.17)$$

ϵ ist die Dielektrizitätszahl der gesamten Lösung. Für stark verdünnte Lösungen der Konzentration C erhält man mit dem Ansatz $\epsilon = \epsilon_L + \frac{\partial \epsilon}{\partial C} C$ unter Vernachlässigung der Rayleigh-Streuung des Lösungsmittels

$$\alpha_P = \frac{1}{\rho_M} \epsilon_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial C} C = \frac{1}{\rho_M} \epsilon_0 \frac{\partial(n^2)}{\partial C} C = \frac{1}{\rho_M} \epsilon_0 2n \frac{\partial n}{\partial C} C \quad (3.18)$$

Setzt man dies in Gleichung (3.14) ein, so ergibt sich für den Rayleigh-Faktor einer in einer stark verdünnten Lösung vorliegenden Substanz bei unpolarisierter Einstrahlung

$$R(\theta) = R_{\text{Lösung}} - R_{\text{Lösungsmittel}} = KMC \quad (3.19)$$

beziehungsweise

$$\frac{1}{M} = \frac{KC}{R(\theta)} \quad (3.20)$$

mit

$$K = \frac{4n^2\pi^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2}{N_{AV}\lambda_0^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (3.21)$$

Wenn der Brechungsindex der Lösung, seine Konzentrationsabhängigkeit und die Konzentration selbst bekannt sind, liefert die Lichtstreuung die Molmasse des gelösten Stoffes!

3.1.1 Der Formfaktor

Sind die Streuzentren nicht mehr als punktförmig anzusehen, muß man die Interferenz der von verschiedenen Stellen des Teilchens ausgehenden Lichtstrahlen berücksichtigen. Dies ist in Abbildung 3.4 veranschaulicht. Für kleine Teilchen $(n - n_L)d \ll \lambda/(4\pi)$ bewirkt diese Interferenz immer eine Abschwächung des Streusignals für $\theta \neq 0$. Bei größeren Moleküldurchmessern kann es zur Verstärkung kommen und unter bestimmten Winkeln treten Nebenmaxima auf (siehe Mie Streuung, § 3.2). Die Auswirkung der Interferenzabschwächung auf den Rayleigh-Faktor berücksichtigt der *Formfaktor* $F(\theta)$. Er hängt vom Streuwinkel und der Größe des Moleküls ab. Für kleine Streuwinkel ($\theta L \ll 1$) ist er von der genauen Form unabhängig

$$F(\theta) = 1 - |K|^2 d^2/3 = 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} d^2 \sin^2 \theta \quad (3.22)$$

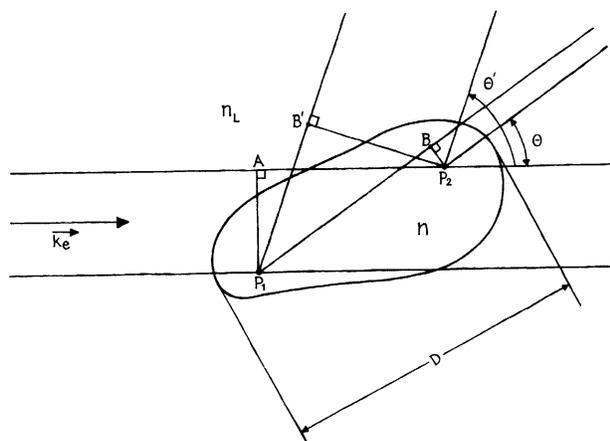


Abbildung 3.4: Zur Entstehung von Phasenunterschieden zwischen Streuwellen, die von verschiedenen Punkten P_1 und P_2 eines Makromoleküls ausgehen. Für die Phasenunterschiede sind die Wegunterschiede $\overline{P_1B} - \overline{P_2A}$ bzw. $\overline{P_1B'} - \overline{P_2A}$ verantwortlich, die mit zunehmendem Streuwinkel anwachsen [Köpf79]

Für große Teilchen dagegen koppelt er über den sogenannten Cabannes-Faktor an $F(\theta)$. Abbildung 3.5 zeigt die Abhängigkeit von der Form des Moleküls als Funktion von der Größe $u = |K|^2 d/2$.

Den Aufbau eines Laser-Streulichtphotometers mit dem diese Größen bestimmt werden können zeigt Abbildung 3.6. Gemessen werden kann eine der folgenden Größen, wenn die anderen bekannt sind: Brechungsindex, Avogadrokonstante, Dielektrizitätszahl, Konzentration oder die Molmasse des Streuers. Im allgemeinen ist letzteres die interessierende Größe. Eben-

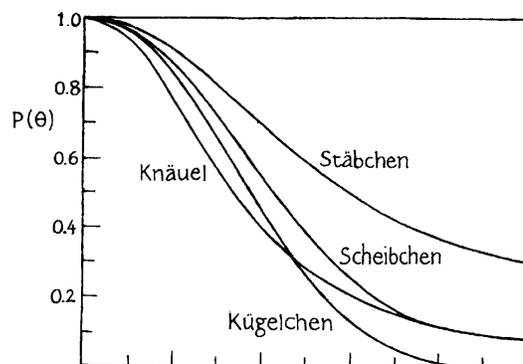


Abbildung 3.5: Formfaktor $F(\theta)$ als Funktion von $u = |K|^2 d/2$ für homogene Stäbchen, Scheibchen, Kugeln und ‚geknäuelte‘ Moleküle [Köpf79]

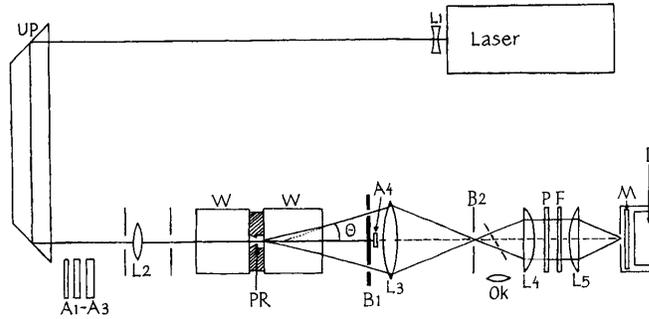


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Laser-Streulichtphotometers mit Linsen L_i , Umlenkprisma UP , Abschwächern A_i Küvettenwänden W , der Probe PR , Blenden B , sowie Okular Ok und Polarisator P zur Beobachtung des Lichts. F ist ein schmalbandiges Filter zur Unterdrückung von Schwingungs-Raman Streuung. [Köpf79]

falls eingesetzt werden kann diese Technik zur Bestimmung der Partikelgröße von Kolloiden (siehe Beispiel: Single Particle Counter). Die für viele Anwendungen günstige Kleinwinkelmessung ist bei Lasern wegen der schlanken Strahltaile verhältnismäßig leicht zu verwirklichen.

3.2 MIE STREUUNG

Als Folge der Interferenzauslöschung und Formfaktorkorrektur wird Rayleigh-Streuung mit zunehmendem Moleküldurchmesser unsymmetrischer. Die Vorwärtsstreuung überwiegt und die Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser schwächt sich ab ($P \propto d^6$ für kleine Partikel geht über in $P \propto d^2$). In diesem Bereich spricht man von *Mie-Streuung* nach GUSTAV MIE, der diese Form der Streuung als erster detailliert untersuchte und mathematisch beschrieb [Mie08].

Abbildung 3.7 zeigt die Streufunktion kugelförmiger dielektrischer Teilchen für zwei verschiedene Durchmesser. Je größer die Teilchen desto stärker ausgeprägt sind die Interferenzen. Außerdem wird die Vorwärtsstreuung um mehr als eine Größenordnung gegenüber den anderen Winkeln bevorzugt (Skala logarithmisch!).

Mathematisch wird die Streufunktion aufgespalten in Anteile parallel und senkrecht zur Streuebene.

$$P_s(\theta) = \frac{1}{2} S_e [i_{\parallel}(\theta) + i_{\perp}(\theta)] \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \frac{\Delta A}{r^2} \quad (3.23)$$

Die Funktionen i hängen ab von Durchmesser, Form und dem komplexen Brechungsindex und sind für einfache Geometrien (sphärische oder zylindrische Teilchen) analytisch bekannt. Abbildung 3.8 zeigt die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Teilchendurchmesser für monochromatisches Licht unter verschiedenen Streuwinkeln. Bei $\theta = 45^\circ$ wurde zusätzlich mit

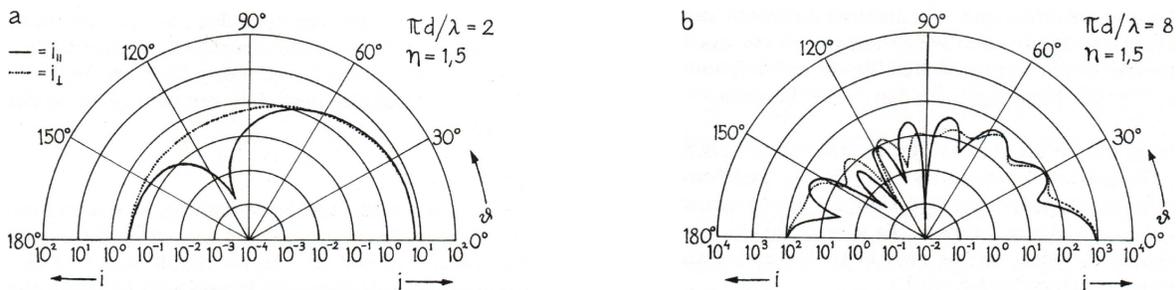


Abbildung 3.7: Streufunktion kugelförmiger dielektrischer nicht absorbierender Teilchen mit $n = 1.5$. (a) Bei kleinen Teilchen ($\pi d/\lambda = 2$) besteht noch deutliche Ähnlichkeit zur Rayleigh Streuung, aber die Vorwärtsstreuung ist schon merklich bevorzugt. (b) Bei Teilchen die größer sind als die Wellenlänge des Lichts ($\pi d/\lambda = 8$) bewirkt die Interferenz von Teilstrahlen, die von verschiedenen Bereichen der Teilchen ausgehen, die Ausbildung mehrerer Interferenzmaxima. Hier ist die Überhöhung für Vorwärtsstreuung schon ungefähr 10. [Köpf79]

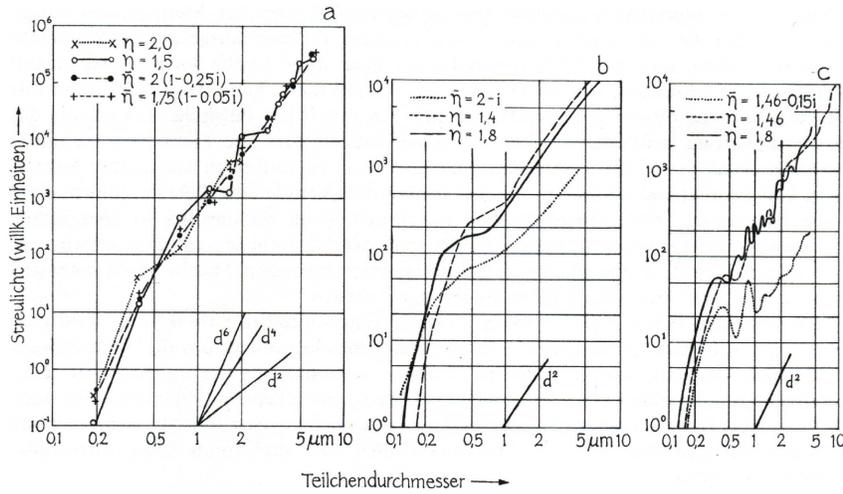


Abbildung 3.8: Mie-Streulichtintensität als Funktion des Teilchendurchmessers für verschieden Brechungsindizes n und Winkel. (a) $\theta = 0^\circ$, $\lambda = 633 \text{ nm}$. (b) $\theta = 45^\circ$, Weißlicht. (c) $\theta = 45^\circ$, $\lambda = 436 \text{ nm}$. [Köpf79]

Weißlicht gemessen. Alle Kurven zeigen den typischen Übergang von der ($P \propto d^6$) Abhängigkeit für kleine Partikel zur ($P \propto d^2$)-Abhängigkeit für große Teilchen. Insbesondere bei $\theta = 45^\circ$ mit monochromatischem Licht werden starke Fluktuationen und lokale Maxima aufgrund von Interferenz beobachtet.

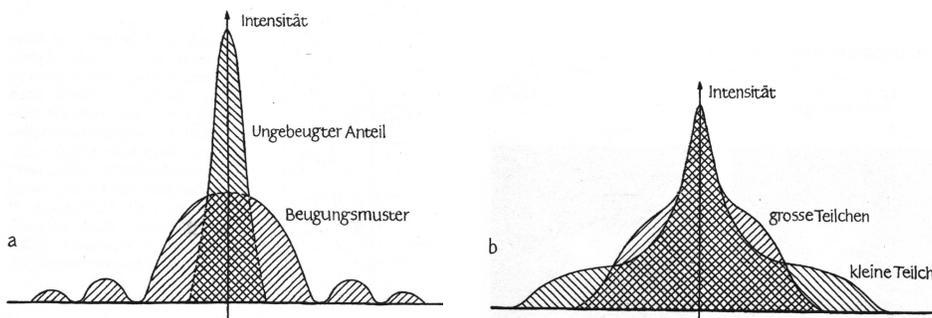


Abbildung 3.9: Intensitätsverteilung des Streulichts (a) identischer Teilchen, (b) einer Mischung mehrerer verschieden großer Teilchen [Köpf79]

Unter kleinen Winkeln wirken sich Materialeigenschaften kaum aus, da man sich im Limit der Kirchhoffschen Beugung bewegt: nur Strahlen vom Rand der Teichen haben Einfluß, d.h. es existiert keine Wechselwirkung mit dem Teilcheninnern.

Bei Verwendung mehrerer Detektoren unter verschiedenen Streuwinkeln kann aus diesem charakteristischen Beugungsmuster bei kleinen Winkeln die Größe gewonnen werden (Abbildung 3.9). Liegt eine polydisperse Suspension vor, befinden sich also Teilchen verschiedener Größe gleichzeitig in der Lösung, so überlagern sich die Beugungsstrukturen oder verschwinden ganz. Eine Auswertung ist dann ohne zusätzliche Annahmen über die Größenverteilung nicht mehr machbar. Deshalb ist es für polydisperse Systeme günstiger, immer nur ein Teilchen zu detektieren und aus dem entsprechenden Signal die jeweilige Größe zuzuordnen. Man spricht dann von Einzelteilchendetektion (§ 3.5)

Bevor Lichtstreutechniken detaillierter besprochen werden, wollen wir uns zwei Lasertypen, die für diese Anwendungen in Frage kommen, etwas näher ansehen. Beides sind Gas-Laser und arbeiten meist im Dauerstrich Betrieb.

3.3 DER HE-NE-LASER

Der *Helium-Neon Laser* ist einfach aufgebaut, relativ preiswert und arbeitet extrem zuverlässig bei Anwendungen, die einen Dauerstrich Laser niedriger Leistung erfordern. Wie aus dem Namen ersichtlich, benutzt man beim He-Ne Laser ein Gas-Gemisch aus Helium und Neon. Mittels angelegter Hochspannung oder Mikrowellenheizung wird eine elektrische Entladung gezündet, in der Elektronen produziert und beschleunigt werden. Diese stoßen mit den Helium Atomen und regen sie in verschiedene höherliegende Zustände an.



Zwei davon, der Triplet Zustand 2^3S und der Singulett 2^1S Zustand sind metastabil, da der Übergang zum 1^1S Grundzustand *paritätsverboten*³ ist, und daher eine lange Lebensdauer hat. Im Falle des Triplet Zustandes 2^3S gilt zudem das *Interkombinationsverbot*, das besagt, daß sich der Gesamtspin S des Systems beim elektrischen Dipolübergang nicht ändert. Da das Neon Atom angeregte Zustände in einem ähnlichen Energiebereich besitzt, kann das Helium Atom seine Anregungsenergie durch Stoß auf das Ne Atom übertragen. Das He-Atom im 2^1S Zustand erzeugt beim Neon einen Übergang vom 1^1S Grundzustand $1s^22s^22p^6$ in die Konfiguration $1s^22s^22p^5 5s^1$. Das He Atom im 2^3S erzeugt beim Neon einen Übergang vom Grundzustand in die Konfiguration $1s^22s^22p^5 4s^1$. Beide Neon Niveaus sind jeweils 4-fach

³Beim elektrischen Dipolübergang muß gelten $\Delta l = \pm 1$, was hier nicht der Fall ist, da sowohl angeregter als auch Grundzustand $L=0$ haben

entartet. Die Lebensdauer dieser Zustände beträgt ca. 100 ns. Für das Lasing werden die erlaubten Dipolübergänge ($\Delta l = +1$) in ... $4p^1$ bzw. ... $3p^1$ benutzt, die je 10-fach entartet sind, und nur 10 ns Lebensdauer haben. Die kurze Lebensdauer des Endzustandes stellt eine rasche Entvölkerung sicher, die wichtig ist für eine möglichst geringe Reabsorption. Alle Übergänge sind im Energieniveauschema der beiden Atome verdeutlicht (Abbildung 3.10). Nach der An-

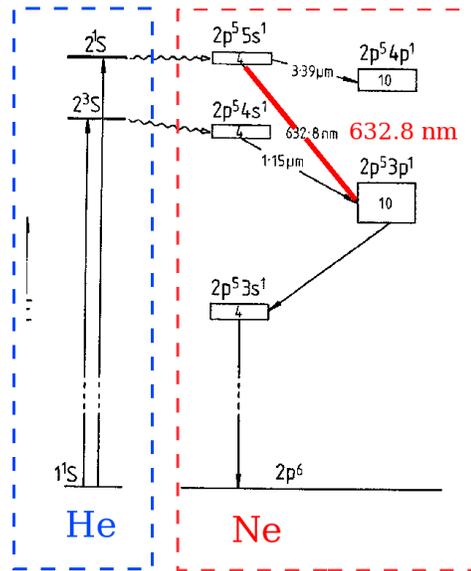


Abbildung 3.10: Für den He-Ne Laser relevante Energieniveaus des Helium und Neon Atoms. Die Entartungszahl der Ne-Konfigurationen ist in den Boxen angedeutet. [Holl98]

zahl der beteiligten Zustände gehört der He-Ne Laser zur Klasse der 4-Niveau Laser mit einer Besetzungsinversion zwischen den $2p^5ns^1$ und $2p^5np^1$ Konfigurationen. Alle $s \rightarrow p$ Übergänge sind erlaubt und 3 Hauptlinien, die z.T. in mehrere Unterlinien aufgespalten sind, werden beobachtet:

$$\begin{aligned} 4s^1 &\rightarrow 3p^1 & 1.15 \mu\text{m} \\ 5s^1 &\rightarrow 3p^1 & 632.8 \text{ nm} \\ 5s^1 &\rightarrow 4p^1 & 3.39 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Historisch wurde die $1.15 \mu\text{m}$ -Linie zuerst benutzt, die stärkste ist jedoch gemäß der ν_o^2 -Abhängigkeit der Shawlow Townes Bedingung (Gleichung (2.44)) die $3.39 \mu\text{m}$ -Linie. Diese ist sogar so stark, daß sie sehr leicht zur Superradianz neigt und bei Betrieb auf anderen Linien durch geeignete Maßnahmen (intra-cavity Prismen, spezielle Endspiegel) wirkungsvoll unterdrückt werden muß. Die gängigste Anwendung ist die sichtbare (rote) 632.8 nm -Linie.

Ein weiterer Effizienz-senkender Prozeß ist das sogenannte ‚*radiation trapping*‘. Der $2p^53p^1$ Zustand zerfällt in den $2p^53s^1$, der relativ langlebig ist. Im Laufe des Lasings wird dessen Population erhöht und dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß die $2p^53p^1 \rightarrow 2p^53s^1$ -Strahlung reabsorbiert wird. Da nun der $2p^53p^1$ Zustand nicht effektiv entleert wird, sinkt die Besetzungsinversion und die Effizienz des Lasers nimmt ab. Man verhindert das ‚*radiation trapping*‘ durch die Verwendung schmaler Laserrohre, in denen häufige Kollisionen mit der Wand eine zusätzliche Depopulation des $2p^53s^1$ -Zustandes bewirken. Einige der Linien können auch bei Befüllung nur mit Neon ohne Helium als Anregungsgas erhalten werden.

Ein typischer Resonator eines He-Ne Lasers besteht aus einem Laser Rohr mit unter *Brewster Winkel* geschnittenen Fenstern und zwei konvexen Endspiegeln - einer mit 100% Reflexion und einem teildurchlässigen Spiegel mit ca 1% Transmission. Der Brewster Winkel verhindert Reflexionsverluste bei mehrfachem Durchgang des Lichts durch den Resonator und bewirkt eine lineare Polarisierung des Laserlichts. Die Entladung wird durch eine 30MHz RF (Radio-frequency) Anregung bewirkt. Das He Ne Gasgemisch liegt im Verhältnis 10:1 vor (≈ 1 mbar He und 0.1 mbar Ne). Der Laser wird typischerweise als Dauerstrichlaser mit Leistungen bis zu 100 mW gebaut und besitzt eine nur geringe Effizienz. Strahldurchmesser betragen typisch um 1 mm und die Divergenz <1 mrad. Durch gepulste Anregung oder ‚*mode-locking*‘ (siehe §4.7) können Pulse bis 1 ns erzeugt werden. Die Linienbreite des Lasers wird durch die Dopplerverbreiterung (§ 8.2.1.2) limitiert.

Hole Burning und Lambdip: **(bitte mitschreiben!)**

3.4 DER AR⁺-LASER

Der erste Ionenlaser wurde 1964 durch BRIDGES verwirklicht. Im Gegensatz zu Neutralgas Lasern benötigen Ionenlaser eine höhere Eingangsenergie, da zusätzlich zu der Energie, die zum Aufbau der Inversion benötigt wird, die Energie zur Ionisation des Gases bereitgestellt werden muß. Im Falle von Ar⁺ sind dies $E_I(\text{Ar}) = 15.76$ eV pro Ion, bei Kr⁺ $E_I(\text{Kr}) = 14.00$ eV. Bei der Anregung mit He Atomen sind *zwei* Stöße für diesen Energieübertrag nötig. Die hohe Energiedichte führt zu Problemen bei der Wärmeableitung. Als günstig hat sich ein Laserrohr aus BeO erwiesen, ein Material das eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Früher

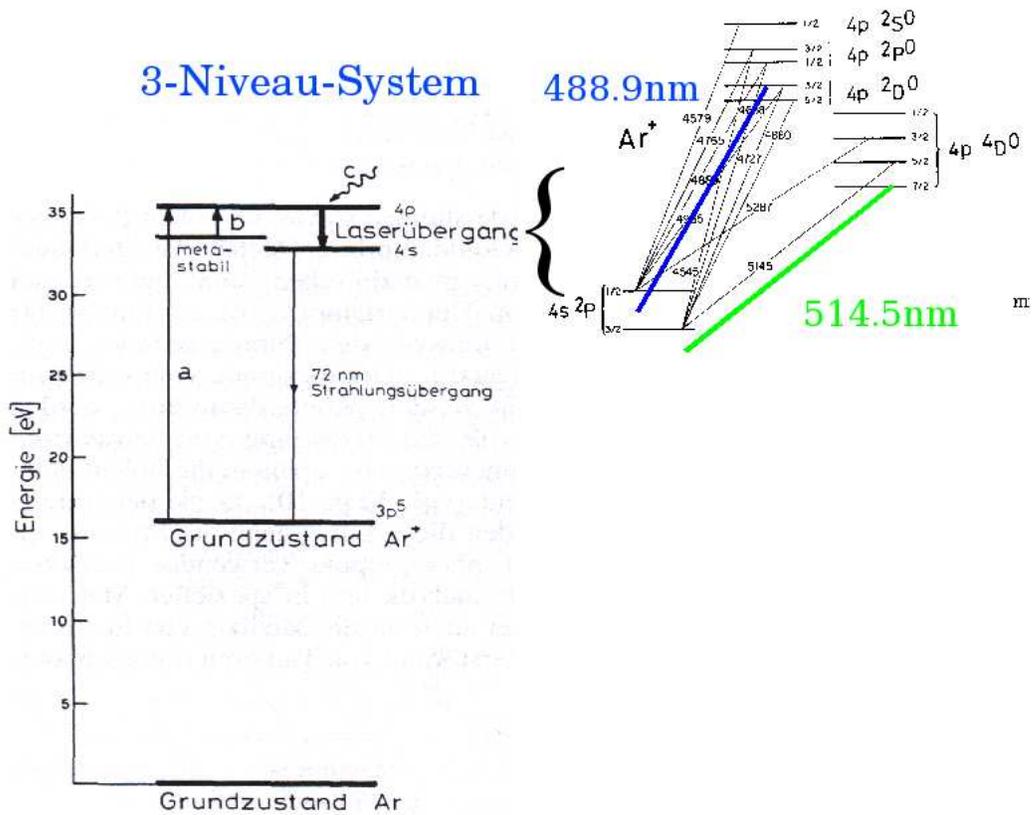


Abbildung 3.11: Für den Ar⁺ Laser relevante Energieniveaus. Lasing findet auf mehreren Übergängen der aufgespaltenen 4p Niveaus zu den 4s Niveaus statt. [Kneu99]

wurden Ar⁺-Laser mit einer 2 kHz Entladung in einem Gas mit wenigen mbar Druck gepumpt. Eine Beschränkung der Entladung durch ein Magnetfeld auf einen Bereich nahe der Rohrachse reduziert die thermische Belastung der Wände und erlaubt höhere Pumpraten und auch Dauerstrich Betrieb (cw) mit einer ‚Niedrig-Spannung Hoch-Strom Entladung‘. Da die Ausgangsleistung der sechsten Potenz des Stroms proportional ist, ist ein hoher Strom besonders wichtig.

Beispiel Ar⁺-Laser (**bitte mitschreiben!**)

Die beteiligten Niveaus finden sich in Abbildung 3.11. Die aufgespaltenen 4p Niveaus erlauben ca. zehn verschiedene Übergänge zu den 4s Niveaus. Die stärksten Linien sind bei 488 nm und 514.5 nm. Die Selektion der Wellenlänge erfolgt durch Prismen innerhalb des Resonators. Typische Linienbreiten liegen bei $\Delta\nu = 4-12$ GHz. Single Mode Betrieb ist durch Verwendung eines Fabry Perot Filters im Resonator möglich. Leistungen bis 100 W werden erreicht bei Strahldurchmessern von 1-2 mm und einer Divergenz um 0.5 mrad.

Die Benutzung von Krypton statt Argon erlaubt die Erzeugung von neun Linien im Bereich zwischen 800 nm und 476 nm. Am intensivsten ist die Linie bei 647.1 nm. Auch eine gleichzeitige Kombination beider Gase ist möglich, die es erlaubt einen Laser zu bauen, der fast 20 Linien bietet, die mit Hilfe von Prismen oder eines Gitters ausgewählt werden können.

3.5 ANWENDUNG DER MIESTREUUNG: DER SINGLE PARTICLE COUNTER

Mie Streuung dient der Charakterisierung von Dispersionen, Stäuben, Tröpfchen und Aerosolen. Eine besondere Anwendung ist die Einzelteilchenmessung (Single Particle Counting), die am Beispiel der Kolloidgrößenverteilung in natürlichen Wässern diskutiert werden soll. Kolloide sind Partikel, die aufgrund ihrer geringen Größe ($1\text{nm} < d < 1\mu\text{m}$) und durch Hydratation im Wasser über lange Zeit suspendiert bleiben. Sie können organischer (z.B. Huminstoffe,

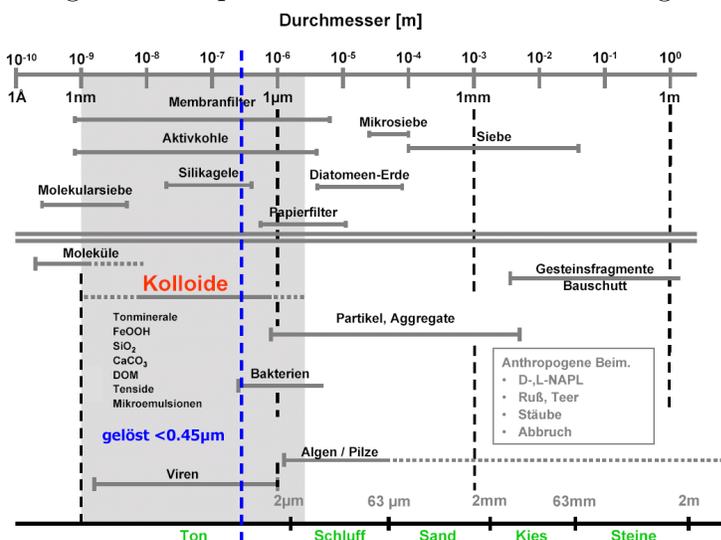


Abbildung 3.12: Kolloide im Grundwasser [Arbeitskreis Kolloide GDCh]

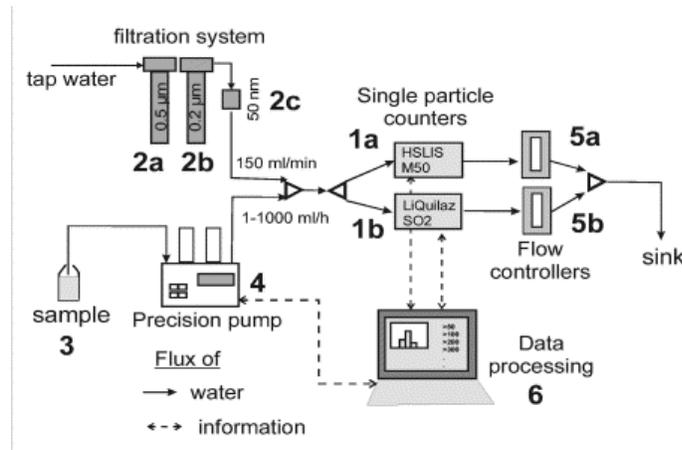


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau des 'single particle counters'. Wichtig ist bei diesem Meßprinzip die Möglichkeit der Verdünnung mit Kolloid-freiem Wasser bei hohen Partikeldichten. [Ross03]

aber auch Bakterien und Viren) oder anorganischer (Eisenoxyhydroxide, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid u.s.w.) Natur sein. Häufig sind auch natürliche anorganische Kolloide durch ein organisches 'Coating' stabilisiert. Eine Übersicht gibt Abbildung 3.12. Näheres über natürliche Kolloide siehe z.B. [Kim88, Lepp92, McCa93], über ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften [Kral97, Evan00]). Sie sind in großer Zahl omnipresent und erlangen besondere Bedeutung durch ihre Rolle beim Schadstofftransport [Kim94]. Stoffe, die unter gegebenen chemischen Bedingungen nur sehr schwer löslich sind und eigentlich einen Niederschlag bilden sollten, können durch Bildung von Kolloiden 'in Lösung' gehalten werden. Hierbei unterscheidet man zwei Mechanismen: Bei relativ hohen Schadstoffkonzentrationen können sich *Eigenkolloide* bilden, also Teilchen, die ausschließlich aus dem Schadstoff und seinen Verbindungen bestehen. Beispiele hierfür sind viele (hoch geladene) Schwermetalle und ihre Hydrolyseprodukte. Auch die tetravalenten Actiniden, insbesondere Thorium, Uran(IV) und Plutonium(IV) zählen hierzu. Bei niedrigen Konzentrationen überwiegt die Bildung sogenannter *Pseudokolloide*. Hier lagern sich Schadstoffe an natürliche Kolloide an. Die Bindung kann schwach und reversibel sein (Physisorption), stärker ausgeprägt und langsam reversibel (Chemisorption) oder gar irreversibel, wenn die Schadstoffe in die innere Struktur der Kolloide eingebaut werden. Alle diese Fälle führen aber aufgrund der Mobilität der Kolloide im Grundwasser zu einer stark beschleunigten Migration. Sie werden schnell transportiert, teilweise schneller als gelöste Ionen, da sie aufgrund ihrer Größe nicht in feinste Verästelungen von Gesteinen vordringen, sondern im schnellen Hauptstrom des Wassers mitschwimmen. Ein Beispiel hierfür ist der Transport von Plutonium innerhalb weniger Jahre über einige Kilometer in der Nähe eines ehemaligen Nuklearwaffentestgeländes in Nevada [Kers99].

Daher ist es für viele Fragestellungen von grundlegendem Interesse, Aussagen über den Kolloidgehalt eines Wassers treffen zu können. Lichtstreuung bietet hier die Möglichkeit, präparationsfrei und ohne Eingriff ins System zerstörungsfrei messen zu können. Wir hatten gesehen, daß unter kleinem Streuwinkel (Vorwärtsstreuung) die Streuamplitude monoton mit der Partikelgröße d wächst (Abbildung 3.8). Bei $d > \lambda$ ist Weißlicht günstig, da es weniger Oszillationen zeigt. Will man dagegen für kleine Teilchen die größere Lichtausbeute unter kleinen Winkeln nutzen, bietet sich Laserlicht an (in Luft können Partikel bis 50 nm Durchmesser nachgewiesen werden). Im Wasser sind die Rayleigh Faktoren kleiner und somit das theoretisch erzielbare Limit niedriger. Durch das monotone Verhalten der Streuintensität mit der Partikelgröße (Abbildungen 3.7 und 3.8) kann aus einer Streuamplitude auf den Durchmesser des Streuzentrums rückgeschlossen werden. Allerdings darf sich dann nur genau ein Partikel im Laserstrahl befinden, wofür kleine Fokusvolumina oder sehr hohe Verdünnungen nötig sind. In einem Volumen V befinden sich, bei einer Anzahldichte ρ_M , $\bar{n} = \rho_M V$ Teilchen. Nach Poisson ist somit die Wahrscheinlichkeit, x Teilchen im Volumen V zu finden

$$p(x) = \frac{\bar{n}^x}{x!} e^{-\bar{n}} \quad (3.24)$$

Maximale Teilchendichte: (**bitte mitschreiben!**)

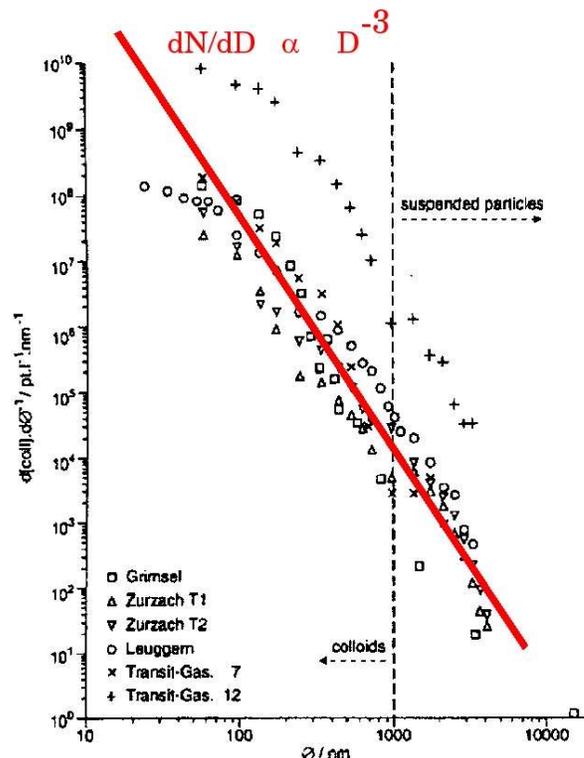
Die Verteilung der Kolloidgrößen für verschiedene natürliche Wässer zeigt Abbildung 3.14. Die differentielle Partikelzahldichte $dcoll/d\varnothing$ (Anzahl Partikel pro Liter pro Nanometer Durchmesser) ist aufgetragen gegen den Durchmesser in doppelt-logarithmischer Darstellung. Man erkennt einen (logarithmisch-) linearen Zusammenhang der einem Potenzgesetz entspricht:

$$dcoll/d\varnothing \propto d^{-\beta} \quad \beta = 3.5 \quad (3.25)$$

bekannt unter dem Namen *Pareto Größenverteilung*. Zur Gewinnung dieser Daten wurde ein *Single Particle Counter* (SPC) eingesetzt. Durch entsprechende Verdünnung muß erreicht werden, daß sich sowohl bei den hohen Konzentrationen kleiner Kolloide als auch bei den niedrigeren Konzentrationen großer Partikel immer nur ein Teilchen im Laserstrahl befindet. Dann ist ein gleichzeitiger Nachweis von kleinen Partikeln bei der Präsenz von großen Teilchen möglich. Die Nachweisgrenze liegt bei einigen hundert Teilchen pro ml Wasser. Beschränkt

wird diese Methode durch die starke Abnahme des Streulichtsignals (d^6 -Abhängigkeit von Gleichung 3.14) für sehr kleine Streuzentren. Vermutlich ist das Abknicken der Pareto Verteilung in Abbildung 3.14 auf mangelnde Kompensation dieses Effekts zurückzuführen. Eine weitere Schwierigkeit erwächst daraus, daß ein Teilchen das nicht zentral in den Laserstrahl gelangt, sondern diesen nur streift, auch nur einen Teil des Streulichts abgibt und daher fälschlicherweise als zu klein detektiert wird. Man muß daher unter Berücksichtigung der Strahlgeometrie berechnen, wie häufig Partikel abhängig von ihrer Größe nur teilweise in den Strahl gelangen und das Meßsignal entsprechend korrigieren.

Die Nachweisempfindlichkeit steigt direkt zur Intensität des eingehenden Lichts. Stärkere Laser sind ein Weg, dies zu erreichen, der Einbau der Detektionseinheit in einen Resonator (cavity) ein anderer. In einer ‚intra-cavity‘ Konfiguration ist die Intensität der Lichtwelle um den Faktor der Resonatorgüte erhöht, ohne daß stärkere Lichtquellen eingesetzt werden müssen. Allerdings ist dieses System recht anfällig auf Verunreinigungen, da jede Absorption im Resonator die Ausbildung der stehenden Welle stört und schlimmstenfalls das Lasing unterdrücken kann.



Degueldre, Appl. Geochem. 11, 677 (1996)

Abbildung 3.14: Die Kolloidgrößenverteilung in natürlichen Wässern folgt dem sogenannten Pareto Gesetz [Degu96]

3.6 ANWENDUNGEN DER RAYLEIGH STREUUNG

3.6.1 Grundlagen

In Analogie zur Röntgenbeugung an den Netzebenen von Kristallen (Bragg-Reflexion) wird auch Licht an Fehlstellen gestreut. Im Falle von Flüssigkeiten sind dies Dichtefluktuation wie sie zum Beispiel von kleinen Partikeln im Nanometer-Bereich (sogenannten Kolloiden) oder sogar von Molekülen hervorgerufen werden.

Um diesen Effekt zu beschreiben, definieren wir die Raumfrequenz k_g . Analog zu einer Schwingung mit Frequenz $\nu = 1/t$ hat sie den Reziprokwert einer Periode $1/g$. g wäre im Beispiel der Kristalle der Abstand der Netzebenen. So wie wir bereits durch die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ und $p_{\text{Photon}} = h\nu/c = \hbar k = h/\lambda$ bei der Lichtstreuung den Impulsübertrag quantifiziert haben (Tabelle 3.1), können wir dies nun bei der Raumfrequenz definieren und eine Funktion der räumlichen Verteilung $P(\vec{g})$ hängt über die Fourier Transformation mit der Funktion der Raumfrequenz $P(k_g)$ zusammen:

$$P(\vec{g}) \quad \xrightarrow{FT} \quad P(k_g) \quad (3.26)$$

Bei der elastischen Streuung muß für den Impulsübertrag eines einlaufenden Photons mit k_e die Beziehung

$$|K| = 2 |k_e| \sin \theta/2 = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2 \quad (3.27)$$

gelten und mit der Bragg Beziehung $m\lambda = 2g \sin \theta/2$ folgt

$$|K| = 2\pi m g \quad . \quad (3.28)$$

Ein Kristall streut also genau dann Licht um den Streuwinkel θ , wenn $|\vec{K}| = g$, also dem Betrag nach mit einer Komponente des Raumfrequenzspektrums übereinstimmt und \vec{K} senkrecht auf einer Netzebene steht.

Wir wollen diese Überlegungen nun auf eine Flüssigkeit oder ein Gas übertragen. Aber wie sieht das Raumfrequenzspektrum einer solchen Substanz aus? Betrachten wir die Teilchendichte ρ_M in der Umgebung eines Punktes \vec{r} . Wegen der statistischen Bewegung der Teilchen ist ρ_M nicht konstant sondern schwankt um den Mittelwert

$$\langle \rho_M(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \rho_m(\vec{r}, t) dt \quad (3.29)$$

Das mittlere Schwankungsquadrat, die Dichtefluktuation ist gegeben durch

$$\delta\rho_M = \sqrt{\langle (\rho_M(\vec{r}) - \langle \rho_M(\vec{r}) \rangle)^2 \rangle}. \quad (3.30)$$

Das heißt bei wiederholter Messung erhält man eine Gaußverteilung für die Größe $\rho_M(\vec{r})$ deren Meßwerte zu 68% im Intervall $\langle \rho_M(\vec{r}) \rangle \pm \delta \rho_M$ liegen. Wegen der grundlegenden Identität von Zeit- und Scharmittelwerten erhält man dieselbe Verteilung, ob man oft am selben Ort, oder gleichzeitig an vielen verschiedenen Orten mißt. Daher läßt sich den räumlichen statistischen Fluktuationen gleichfalls ein Raumfrequenzspektrum zuordnen. Dieses ist allerdings nicht wie im Kristall diskret sondern kontinuierlich. Gase streuen Licht in alle Richtungen, da sie in unserem Bild alle denkbaren 'Netzebenenabstände' oder Raumfrequenzen gleichzeitig haben. Die Intensität der Streustrahlung $P_S(\theta)$ ist proportional der Häufigkeit der jeweiligen Raumfrequenz. Wir erinnern uns an die abgestrahlte Leistung durch Polarisierung nach Gleichung (3.8) und die Definition der Polarisierbarkeit α_p

$$P_S = S_e \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2 \lambda^4} A \frac{\Delta A}{R^2} \alpha^2 \quad (3.31)$$

$$\alpha_p = \frac{\epsilon_0}{\rho_M} (\epsilon - 1) \quad . \quad (3.32)$$

Durch Differentiation folgt

$$P_S(\theta) \sim \frac{\langle \delta_k \epsilon^2 \rangle}{\langle \rho_M \rangle^2} \sim \frac{\langle \delta_k \rho_M^2 \rangle}{\langle \rho_M \rangle^2} \quad . \quad (3.33)$$

Der Index k steht für die jeweilige Raumfrequenzkomponente $k = 1/g$.

Licht von λ wird nur gestreut an Fluktuation mit Volumen $V_k = g^3 \geq \lambda^3$. Die Intensität des Lichts ist nach Gleichung (3.33) etwa proportional zu

$$\left(\frac{\delta \rho_M}{\rho_M} \right)^2 = \left(\frac{\delta N/V}{N/V} \right)^2 = \left(\frac{\delta N}{N} \right)^2 = \frac{1}{N} = \frac{1}{\rho_M V} \sim \lambda^{-3} \quad (3.34)$$

N ist die absolute Zahl von Molekülen im Volumen V . Da die Energie eines Photon zu λ^{-1} proportional ist, ergibt sich für den Energiefluß und die abgestrahlte Leistung die λ^{-4} -Abhängigkeit von Gleichung (3.9).

$$P_S(\theta) \propto E \left(\frac{\delta \rho_M}{\rho_M} \right)^2 \propto \lambda^{-4} \quad (3.35)$$

Eine Folge dieser Gleichung ist, daß das Streulichtsignal dichter Gase ($\rho_M \lambda^3 \gg 1$) schwächer ist als das dünnerer. Ebenso ist das Streulicht das von einer kleinen Menge gelöster Stoffe ausgeht stärker als das des Lösungsmittels. Ein Resultat, das der Intuition zu widersprechen scheint, aber klarerweise aus der stärkeren relativen Fluktuation bei kleinerer absoluter Teilchenzahl hervorgeht.

Die 'Netzebenen' eines Gases sind natürlich nicht konstant sondern fluktuieren mit einer typischen Lebensdauer τ_N . Zwar bilden sich immer wieder neue Netzebenen und man kann das

Streulicht kontinuierlich detektieren, jedoch sind die von verschiedenen Streuzentren ausgehenden Wellenzüge nicht kohärent. Eine Messung des kohärenten Streulichtsignals muß innerhalb der Zeit τ_N abgeschlossen sein. Gleichzeitig führt dies zu einer endlichen Linienbreite des Streulichts (*c.f.* §8.2.1.1), nämlich

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{\tau} \quad (3.36)$$

Nehmen wir an, daß die Dichteschwankungen im Mittel nach der Zeit τ_N verschwinden und wir die Lebensdauer einer solchen Netzebene mit einem Exponentialgesetz mit Rate $\gamma_N = 1/\tau_N$ beschreiben können:

$$\delta N = e^{-\gamma t} \quad (3.37)$$

Dann ergibt sich, da Lebensdauer und Frequenz über eine Fouriertransformation zusammenhängen⁴, für das Frequenzspektrum eine Lorentzfunktion

$$P(\omega_S) = \frac{\gamma_N/\pi}{(\omega_S - \omega_e)^2 + \gamma_N^2} \quad (3.38)$$

mit Dämpfungsglied γ_N .

Im Gegensatz zur Streuung an Schallwellen (Phononen) bei der Brillouin Streuung (§3.9) treten bei der Streuung an Dichtefluktuationen keine periodischen Strukturen sondern lediglich eine Frequenzverschmierung auf.

Beispiel Größe der Frequenzverschmierung bei Rayleigh Streuung (**bitte mitschreiben!**)

Die Frequenzverschmierung ist also im Vergleich zur Frequenz der einlaufenden Lichtwelle extrem klein und erfordert Auflösungen, die weit über das hinausgehen, was mit konventionellen Spektrometern geleistet werden kann (mit einem Fabry-Perot Interferometer erreicht man typischerweise Auflösungen um $\nu/\Delta\nu \approx 10^7$). Nachzuweisen sind so kleine Frequenzverschiebung nur durch Kombination einer schmalbandigen Lichtquelle (dem Laser) und dem Nachweis eines Schwebungssignals. Hier wird nicht die Absolutfrequenz des Streulichts gemessen und mit der Absolutfrequenz des einlaufenden Lichts verglichen (die erforderliche Genauigkeit ist nur extrem schwer zu erzielen). Einfacher ist es, den relativen Unterschied beider

⁴Die Lorentzkurve ist das Quadrat der Fourier-transformierten Exponentialfunktion, siehe §8.2.1.1

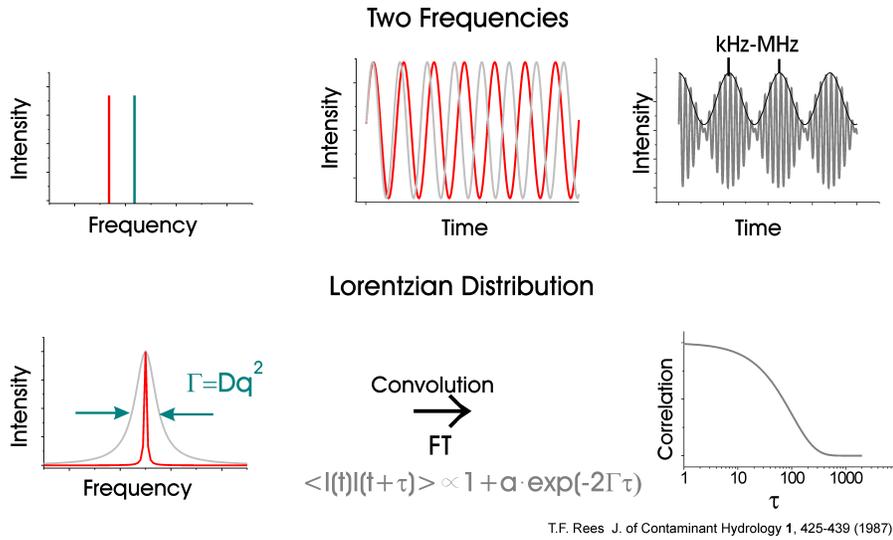


Abbildung 3.15: Zwei elektromagnetische (Licht-)Wellen unterschiedlicher Frequenz werden addiert und ergeben ein Schwebungssignal (oben). Für eine Verteilung von Frequenzen einer bestimmten Breite γ führt dies zur unten abgebildeten Autokorrelationsfunktion.

Lichtwellen zu detektieren, durch Nachweis der Interferenz, also des Schwebungssignals, das mit einem Photomultiplier und einfacher Elektronik aufgenommen werden kann. Der Effekt ist genau analog zur Schwebung zweier akustischer Wellen (zum Beispiel bei schlecht gestimmten Instrumenten).

Man unterscheidet zwei Methoden der Erzeugung des Schwebungssignals. Bei der *homodyn*en Überlagerung schweben die unterschiedlichen Frequenzanteile des Streulichts mit sich selbst, bei der *heterodyn*en Überlagerung wird das Streulichtsignal mit einem vorher abgetrennten ungestreuten Teilstrahl der Lichtwelle zur Schwebung gebracht (siehe auch § 8.3).

In beiden Fällen betrachten wir die Summe zweier zeitlich veränderlicher elektrischer Felder (Abbildung 3.15)

$$\mathcal{E}_1(t) = \mathcal{E}_{10} \sin(\omega t) \tag{3.39}$$

$$\mathcal{E}_2(t) = \mathcal{E}_{20} \sin((\omega + \Delta\omega)t) \tag{3.40}$$

Die Intensität der Welle ist wieder proportional dem Quadrat der Amplituden (Feldstärken),

und somit auch der Strom $I_{PM}(t)$ der im Detektor (Photomultiplier) erzeugt wird:

$$I_{PM} \propto \left[\sum_i \mathcal{E}_i(t) \right]^2 \quad (3.41)$$

$$= [\mathcal{E}_{10} \sin(\omega t) + \mathcal{E}_{20} \sin((\omega + \Delta\omega)t)]^2 \quad (3.42)$$

$$= \mathcal{E}_{10}^2 \sin^2(\omega t) + \mathcal{E}_{20}^2 \sin^2((\omega + \Delta\omega)t) + 2\mathcal{E}_{10}\mathcal{E}_{20} \sin(\omega t) \sin((\omega + \Delta\omega)t) \quad (3.43)$$

$$= \mathcal{E}_{10}^2 \sin^2(\omega t) + \mathcal{E}_{20}^2 \sin^2((\omega + \Delta\omega)t) + 2\frac{1}{2}\mathcal{E}_{10}\mathcal{E}_{20} [\cos(-\Delta\omega t) - \cos(2\omega t + \Delta\omega t)] \quad (3.44)$$

ω bewegt sich für sichtbares Licht im Bereich von 10^{15} Hz und ist zu schnell um durch Photomultiplier oder Photodioden zeitaufgelöst detektiert werden zu können. Daher mitteln sich die ‚ ωt -Terme‘ über die Zeit:

$$\int \sin^2(\omega t) = \frac{1}{2} \quad ; \quad \int \sin(\omega t) = 0 \quad (3.45)$$

und von Gleichung (3.44) bleibt

$$I_{PM} \propto \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{10}^2 + \mathcal{E}_{20}^2) + \mathcal{E}_{10}\mathcal{E}_{20} \cos(\Delta\omega t) \quad . \quad (3.46)$$

Für Frequenzdifferenzen bis $\Delta\omega < 1$ GHz ist dies direkt messbar.

In der Praxis haben wir es natürlich nicht mit zwei diskreten Frequenzen ω und $\omega + \Delta\omega$ zu tun sondern mit einem Frequenzband, da ja die streuenden Fluktuationen eine Verteilung der Lebensdauern gemäß Gleichung (3.37) haben, und dementsprechend eine Frequenzverteilung analog zu Gleichung (3.38) bewirken.⁵ Im heterodynen Fall ergibt sich

$$P_{\text{het}}^{(\omega)}(\omega) \sim \frac{\gamma/\pi}{\omega^2 + (\gamma)^2} \quad (3.47)$$

Diese Verteilung ist symmetrisch um $\omega = 0$ und so breit wie das Spektrum der Fluktuationen. Gemessen werden kann dieses Spektrum entweder mittels Frequenzanalysator oder seine Fouriertransformierte (die Zeitabhängigkeit der Lichtintensität $P^{(t)}(t)$) durch einen Autokorrelator nach dem Photomultiplier, der als Photonenzähler eingesetzt wird. Dieses Prinzip haben wir schon in § 2.5.2 bei der Messung der Kohärenzzeit mit dem Michelson-Interferometer

⁵Der gleiche Zusammenhang im Bild sich bewegender Teilchen entspricht einer kontinuierlichen Verteilung der Dopplerverschiebung durch die Streuzentren. Die Teilchen bilden ja ein Ensemble mit verschiedenen Geschwindigkeiten relativ zum Beobachter und verursachen somit auch Streulicht mit verschiedenen Dopplerverschiebungen. Ferner besitzt auch die Lichtquelle eine endliche spektrale Breite.

kennengelernt (Gleichung (2.73)). Die Lichtintensität $P^{(t)}(t)$, gleichbedeutend mit dem Photonstrom, zu einem Zeitpunkt t wird mit derjenigen am Zeitpunkt $t + \tau$ korreliert:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle P^{(t)}(t + \tau)P^{(t)}(t) \rangle}{\langle (P^{(t)}(t))^2 \rangle} \quad (3.48)$$

$$= \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t P^{(t)}(t')P^{(t)}(t' + \tau) dt'}{\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t (P^{(t)}(t'))^2 dt'} \quad (3.49)$$

$$= 1 + e^{-2\gamma\tau} \quad (3.50)$$

Im letzten Schritt haben wir benutzt, daß die Streulichtintensität einer bestimmten Raumfrequenz, deren Lebensdauer $1/\gamma$ haben muß und daher gilt

$$P^{(t)}(t') = e^{-\gamma t'} \quad (3.51)$$

Gleichung (3.50) ist die sogenannte *normierte Autokorrelationsfunktion* (Abbildung 3.15 unten rechts).

Im Fall der homodynen Überlagerung verdoppelt sich die spektrale Breite der Funktion (3.47), da ja das (breitbandige: $\Delta\omega$) Streulicht nicht mit einem schmalbandigen Laserlicht sondern mit dem Streulicht der gleichen Breite $\Delta\omega$ wechselwirkt.

$$P_{\text{hom}}^{(\omega)}(\omega) \sim \frac{2\gamma/\pi}{\omega^2 + (2\gamma)^2} \quad (3.52)$$

Außerdem verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch Verhältnis.

3.6.2 Die Messung von Diffusionskonstanten mit der Photonen Korrelations Spektroskopie

Eine typische Anwendung der Autokorrelation des Rayleigh Streulichts (*Dynamische Lichtstreuung*, photon correlation spectroscopy, PCS) ist die Messung von Diffusionskonstanten von Kolloiden. Im Gegensatz zum Single Particle Counter ist man bei der PCS nicht auf Partikel $d \gtrsim 50$ nm limitiert. Man kann diese Art der Spektroskopie anschaulich betrachten als Messung der Dopplerverschiebung durch die Streuung von Licht an bewegten Teilchen (Brownsche Molekularbewegung). Die Intensität des Streulichts wird zeitabhängig mit einer Photodiode oder einem Photomultipliere detektiert (Abbildung 3.16). Aus der Zeitabhängigkeit kann auf das Frequenzspektrum der Linie rückgeschlossen werden.

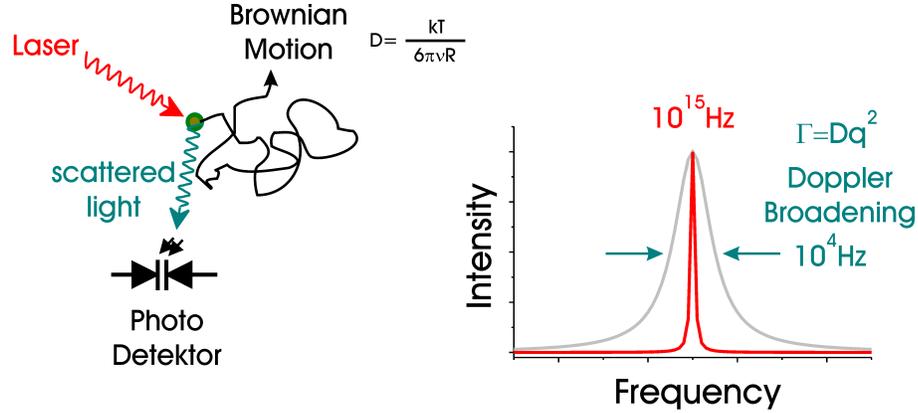


Abbildung 3.16: Dopplerverschiebung von Streulicht an mit Konstante D diffundierenden Kolloiden. Die Dopplerbreite ist zu klein um spektroskopisch aufgelöst zu werden. Jedoch kann durch zeitaufgelöste Beobachtung des Streulichtsignals auf die Linienform rückgeschlossen werden.

Alternativ können wir den Vorgang aber auch im Bild der Streuung an Raumfluktuationen aus dem vorigen Kapitel ableiten. Betrachten wir die Auswirkung einer Konzentrationsfluktuation δC auf das Streulicht:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta C(\vec{r}, t) = D \nabla^2 \delta C(\vec{r}, t) \quad (3.53)$$

Hierbei ist D die Diffusionskonstante (Einheit m^2s^{-1}). Um den Umgang mit dem Nabla-Operator zu vereinfachen, gehen wir zum Impulsraum über. Hier entspricht in unserem speziellen Fall einer periodischen Funktion die Operation ∇^2 einer Multiplikation mit k^2 :

$$\delta C(\vec{r}, t) \xrightarrow{FT} \delta C(\vec{k}, t) \quad (3.54)$$

$$\nabla^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2 \xrightarrow{FT} k^2 \quad (3.55)$$

$$\nabla^2 e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \rightarrow k^2 e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (3.56)$$

und es folgt die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta C(\vec{k}, t) = -k^2 D \delta C(\vec{k}, t) \quad (3.57)$$

mit der Lösung

$$\delta C(\vec{k}, t) = \delta C(\vec{k}, 0) e^{-k^2 D t} = \delta C(\vec{k}, 0) e^{-\gamma t} \quad (3.58)$$

$$\gamma = k^2 D = \left(\frac{16\pi^2}{\lambda_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) D, \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (3.59)$$

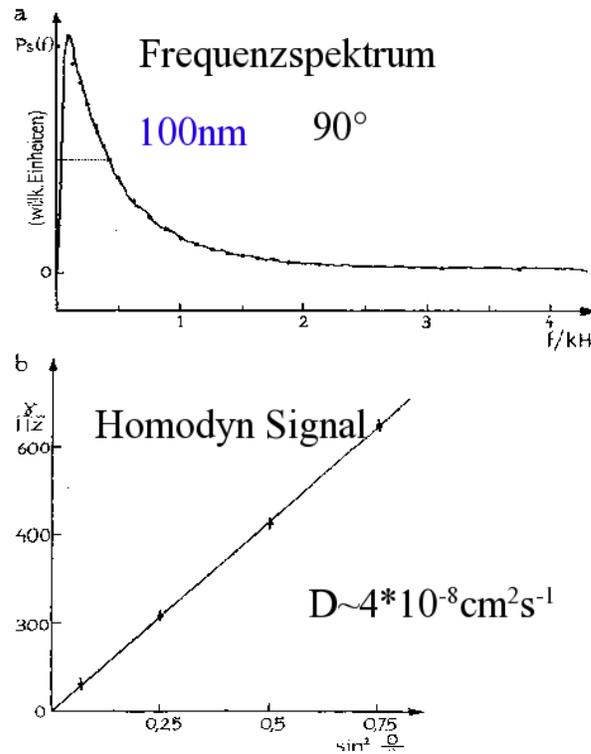


Abbildung 3.17: (a) Frequenzspektrum des Streulichts einer Dispersion von Latex Kolloiden (100 nm) bei homodynem Nachweis unter 90° Streuwinkel. Anpassung einer Lorentzkurve mit Halbwertsbreite 430 Hz an die Meßdaten. (Abfall für $\nu \rightarrow 0$ hat apparative Gründe) (b) Halbwertsbreite des homodyn-Signals bei verschiedenen Streuwinkeln θ . Der Fit liefert $2R = 112$ nm. [Köpf79]

η ist die Viskosität des Mediums und R der *hydrodynamische Radius* des Partikels inklusive seiner Solvathülle. Die Gleichung für D ist die bekannte Stokes-Einstein Beziehung [Eins06, Gert86]. k wurde durch den Ausdruck für den elastischen Impulsübertrag eines Photons bei der Streuung unter dem Winkel θ ersetzt (Gleichung (3.27)). Um Streuung unter großem Winkel θ zu beobachten, werden große Netzebenenabstände gefordert. Diese haben aber nur eine geringe Lebensdauer $1/\gamma$ und folglich wird dort die Frequenzunschärfe besonders hoch.

Abbildung 3.17a zeigt das Frequenzspektrum von Streulicht $P_S(\nu)$, das an Kolloiden mit 100 nm Durchmesser gestreut und senkrecht zur Laserstrahlrichtung beobachtet wurde. Die Frequenzverschiebungen sind von der Größenordnung einige 100 Hertz bis Kilohertz und die relative Stärke der Frequenzanteile nimmt oberhalb des Maximums von 200 Hz rasch ab. Wie stark die Halbwertsbreite $\gamma(\theta)$ vom Winkel des Beobachters abhängt (Gleichung (3.59)) ist für den Fall des homodynen Streusignals bei einer Messung als Funktion des Im-

pulsübertrags $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gezeigt (Abbildung 3.17b). Ein Fit liefert eine Diffusionskonstante von $D \sim 4 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, was einem Partikeldurchmesser von 100 nm entspricht.

Beispiel Maximale Frequenzverschiebung bei der Streuung an Partikeln (**bitte mitschreiben!**)

Eine weitere wichtige Anwendung ist die Bestimmung der Oberflächenladung von Partikeln, die sogenannte ELS (electrophoretic light scattering oder Laser Doppler Elektrophorese). Kol-

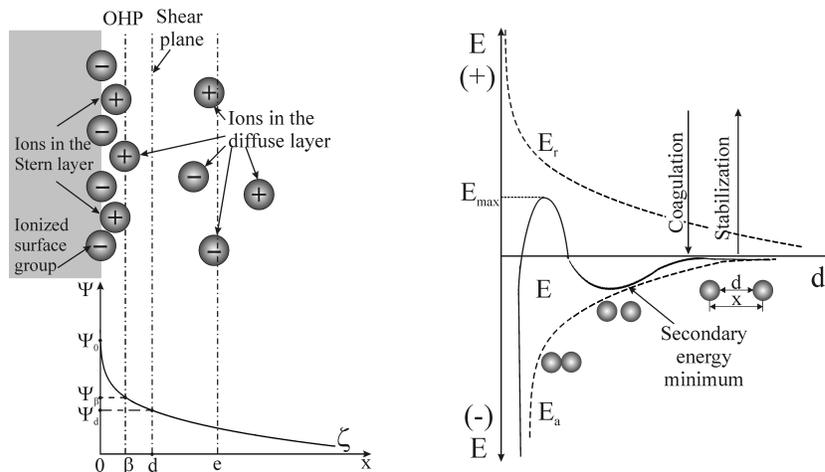


Abbildung 3.18: Links: Schematische Darstellung der Struktur der elektrischen Doppelschicht für den Fall eines Metalloxids in einem Elektrolyt. Die Oberflächenladung wird von ionisierten Oberflächen-Gruppen gebildet. Die dem Partikel zugewandte Ebene des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht wird äußere Helmholtz-Ebene genannt. Die Scherfläche $x = \beta$ trennt die hydrodynamisch unbewegliche Flüssigkeit, die sich zusammen mit der Oberfläche bewegt $x < \beta$ von der beweglichen Flüssigkeit $x > \beta$, die sich relativ zur Oberfläche mit endlicher Geschwindigkeit bewegt. Rechts: Schematische Darstellung der gesamten Wechselwirkung (Summe der Abstoßungs- und Anziehungs-Wechselwirkungen) in Abhängigkeit der Interpartikeldistanz. [Kral97]

loide sind i.A. nicht elektrisch neutral sondern besitzen eine Oberflächenladung. In polaren Flüssigkeiten führt dies zur Anlagerung von Gegenionen sowie einer weiteren äußeren Hülle von Ionen mit einer Ladung gleichen Vorzeichens wie des Partikels. Man nennt dies elektrische Doppelschicht. Direkt am Partikel sind die Gegenionen stark gebunden. Ab einem bestimmten Abstand aber ist die Bindung hinreichend schwach, daß Gegenionen abgezogen werden können. Diesen Abstand nennt man 'Shear-plane' oder Scherzone, und das dort herrschende elektrische Potential, ζ -(zeta)-Potential, das direkt gemessen werden kann. Hierfür wird ein externes elektrisches Feld \mathcal{E} angelegt und die geladenen Partikel bewegen sich stärker in Richtung des Feldes auf den ihrer Ladung entgegengesetzten Pol zu (Elektrophorese) [Smol16, Kral97].

$$\bar{v} = \frac{\zeta \epsilon \mathcal{E}}{4\pi\eta} \quad (3.60)$$

Diese Drift ist der ungerichteten Brownschen Molekularbewegung überlagert. Mittels heterodynem Nachweises kann diese Drift, obwohl sie sehr klein ist ($\approx 0.01 \text{ mm s}^{-1}$) und nur Frequenzverschiebungen von der Größenordnung $\Delta\omega/\omega \approx 10^{-13}$ zur Folge hat, direkt beobachtet werden. Abbildung 3.19 zeigt die Frequenzanteile des Streulichtsignals für verschiedene elektrische Feldstärken.

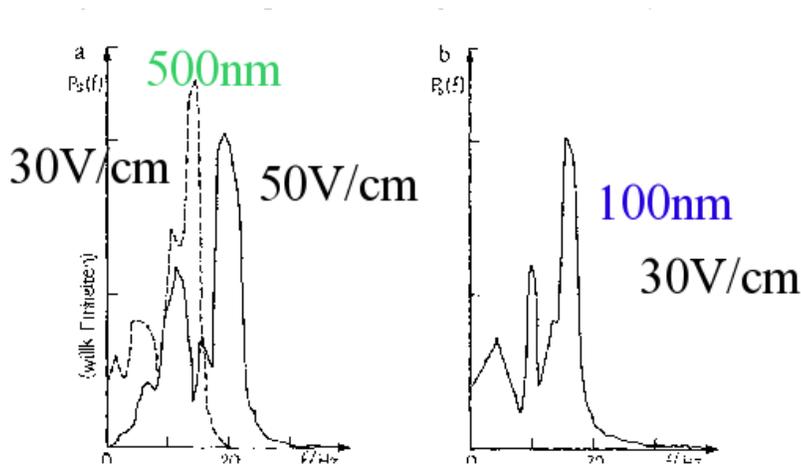


Abbildung 3.19: Frequenzspektrum des Streulichts einer Suspension von Latex Kügelchen bei Anlegen eines elektrischen Feldes (a) Durchmesser 500 nm $E=34 \text{ Vcm}^{-1}$ und 54 Vcm^{-1} . Aus den Frequenzverschiebungen folgen Driftgeschwindigkeiten von 0.016 mms^{-1} und 0.025 mms^{-1} . (b) Kleinere Kügelchen sind beweglicher. Bei $E=34 \text{ Vcm}^{-1}$ haben sie Driftgeschwindigkeiten von 0.018 mms^{-1} . Über die Viskosität η hängt die Driftgeschwindigkeit natürlich vom Lösungsmittel ab [Köpf79]

3.7 DER N₂-LASER

Bei dem *Stickstoff Laser* handelt es sich um einen Molekül Laser. Im Grundzustand hat das Stickstoff Molekül die Konfiguration

$$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \quad (3.61)$$

Die zwei inneren Elektronen jedes Atoms schließen die erste Schale und bleiben hier unberücksichtigt und der (Singulett) Grundzustand wird geschrieben als

$$X^1 \Sigma_g^+ \quad (3.62)$$

Das Molekül wird über Elektronenstoß in einen Triplett-Zustand angeregt. Diese haben die Konfigurationen (siehe § A.3):

Zustand	Konfiguration	Kernabstände / Å	Lebensdauer
C ³ Π _u	(σ _u [*] 2s) ¹ (π _u 2p) ⁴ (σ _g 2p) ² (π _g [*] 2p) ¹	1.15	40 ns
B ³ Π _g	(σ _u [*] 2s) ² (π _u 2p) ⁴ (σ _g 2p) ¹ (π _g [*] 2p) ¹	1.21	10 μs
A ³ Σ _u ⁺	(σ _u [*] 2s) ² (π _u 2p) ³ (σ _g 2p) ² (π _g [*] 2p) ¹	1.28	metastabil
X ¹ Σ _g ⁺	(σ _u [*] 2s) ² (π _u 2p) ⁴ (σ _g 2p) ² (σ _g 2s) ²	1.09	—

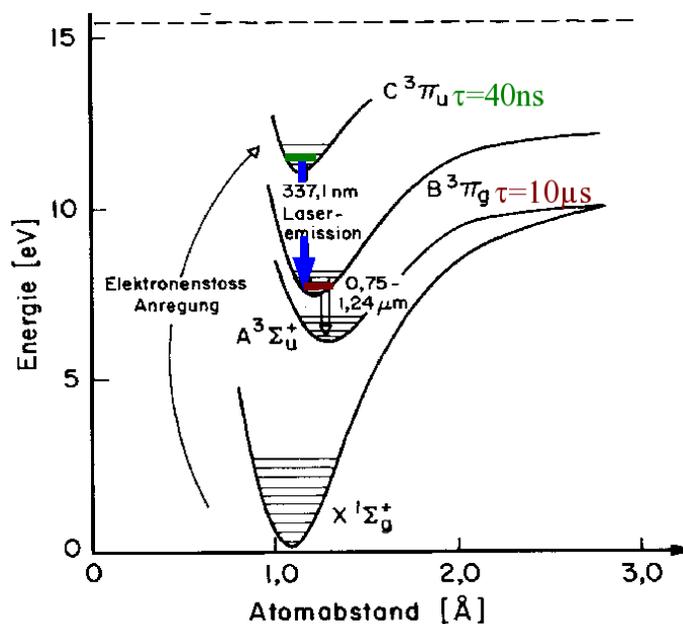


Abbildung 3.20: Anregungsschema des N₂-Lasers. Der Singulett Grundzustand wird durch Elektronenstoß in einen der Triplett Zustände angeregt. Da der Franck-Condon Faktor für den C³Π_u-Zustand am größten ist, entsteht gegenüber B³Π_g eine Besetzungsinversion. [Kneu99]

Der $C^3\Pi_u$ Zustand hat mit 1.15 \AA fast den gleichen Kernabstand wie der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ mit 1.09 \AA , das Potentialminimum liegt also fast senkrecht über dem des Grundzustandes (Abbildung 3.20). Folglich ist der Franck-Condon Faktor für die Anregung in den $C^3\Pi_u$ größer als für die Anregung in den $A^3\Sigma_u^+$ oder $B^3\Pi_g$ Zustand und es entsteht eine Besetzungsinversion von dem höherliegenden $C^3\Pi_u$ gegenüber $B^3\Pi_g$ und $A^3\Sigma_u^+$. Das Lasing erfolgt im UV Bereich bei ca. 337 nm vom $C(v=0)$ zum $B(v=0)$ Zustand auf mehreren Rotationsbanden im P-Zweig ($\Delta J=-1$, $J=8-9$). Typische Laserparameter sind in Tabelle 3.3 gezeigt.

Tabelle 3.3: Typische Parameter des N_2 -Lasers [Kneu99]

Wellenlänge	337.1 nm
Pulsdauer	0.5 bis 5 ns
Pulsenergie	$\leq 10 \text{ mJ}$
Pulsrepetitionsfrequenz	ca. 100 Hz
Durchschnittsleistung	$\leq 500 \text{ mW}$
Strahldimensionen (Breite \times Höhe)	ca. $20 \times 5 \text{ mm}$
Strahldivergenz (horizontal \times vertikal)	ca. $10 \times 4 \text{ mrad}$
Spektrale Bandbreite	0.1 nm
Wirkungsgrad	0.1 %

Auffällig ist die Lebensdauer des $B^3\Pi_g$ Zustandes, die mit $10 \mu\text{s}$ sehr viel länger ist als die des $C^3\Pi_u$ -Zustandes (40 ns). Das untere Laserniveau wird daher nicht schnell genug in das $A^3\Sigma_u^+$ entleert und das Lasing bricht nach einem kurzen Puls von einigen Nanosekunden immer von selbst ab. Mit diesem Lasertyp ist kein cw Betrieb möglich.

3.8 DER EXCIMER-LASER

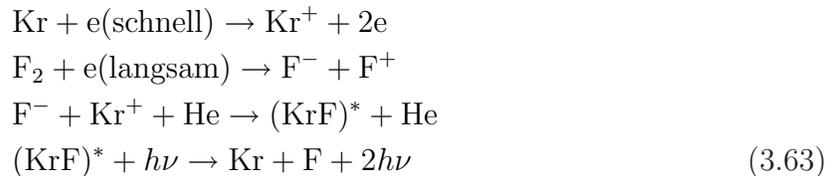
Ein *Exzimer* (oder auch im Neudeutschen: Excimer) ist ein Dimer zweier identischer Atome, das nur im angeregten Zustand stabil ist. Der Grundzustand hat nur ein flaches oder gar kein Potentialminimum und zerfällt sofort nach Abregung aus dem oberen Lasingniveau. Oftmals wird der Name auch für Moleküle zweier verschiedener Atome ohne Grundzustand benutzt, die aber streng genommen Exziplex (Exciplex) heißen.

Das wichtigste Beispiel für ein Excimer ist Xe_2 . In Analogie zum He_2 sollte man denken, der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ sei gar nicht gebunden. Er hat aber aufgrund der attraktiven van der Waals Kräfte ein sehr flaches Minimum (ca 200 cm^{-1} , He_2 nur 70 cm^{-1}). Der internukleare Abstand ist recht groß (4.4 \AA). Die Potentialverläufe sind in Abb. 3.21 gezeigt. Wenn Xe_2 gebildet wird, ist aufgrund der Instabilität des Grundzustandes sofort auch eine Besetzungsinversion gegeben. Photonenemission bei hohen Drücken erfolgt vom $v = 0$ Niveau des gebundenen

Zustands und erfolgt im UV bei 173 nm. Der Xe₂ Laser war der erste Laser der diese Fern-UV Region erschloß. Der Emissionsbereich erstreckt sich über 10 nm und kann mittels Gitter oder Prisma abgestimmt werden.

Weiter verbreitet sind heute die Edelgas-Halogen Exciplex-Laser. Sie werden üblicherweise aber ebenfalls Excimer-Laser genannt. Zum Einsatz kommen ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeF (351 nm), KrCl (222 nm), XeCl (308 nm), XeBr (282 nm) sowie seltener ArCl, NeF, ArBr, KrBr, KrI und XeI. Alle diese Emissionen bestehen aus Bändern, jedoch sind diese viel schmaler als beim Xe₂ und daher sind diese Laser mit Ausnahme des XeF auch selten durchstimmbare. Angeregt werden die Gase wie beim N₂ Laser (§ 3.7) durch transversale elektrische Entladung. Im Prinzip kann man durch Austausch des Gases (und der Optiken) einen Excimer Laser als Stickstofflaser betreiben. In einem Excimer Laser besteht das Gas aus einem Gemisch aus Edelgas, Halogengas und Helium als Puffergas.

Das Anregungsschema am Beispiel des KrF verläuft wie folgt:



Hierbei ist (KrF)* das Excimer und die letzte Gleichung beschreibt die stimulierte Emission. Excimer Laser werden mit maximal ca. 200 Hz gepulst. Die Puls Energie erreicht 1 J. Excimer

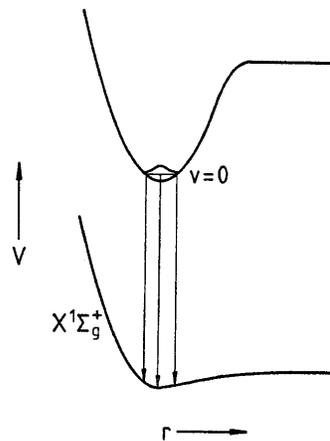


Abbildung 3.21: Potential des Excimer-Moleküls Xe₂. Das Molekül (Excimer oder Exciplex, siehe Text) ist nur im angeregten Zustand stabil. Der Grundzustand hat nur ein flaches oder gar kein Potentialminimum und zerfällt sofort nach Abregung aus dem oberen Lasingsniveau. [Holl98]

Laser sind 2-Niveau Systeme und haben eine Effizienz von ca. 20%. Wenn die normal Breitbandemission nicht der Anwendung genügt, so können einzelne Linien der Emissionsbande mittels Gitter oder Prisma selektiert werden. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beim KrF beträgt 6 ns und daher ist der Laser superradiant. Wie beim N₂ Laser genügt daher *ein* Endspiegel.

Zum Einsatz kommt der Excimer-Laser als Pumpquelle für Farbstofflaser und zunehmend auch im Bereich der Materialbearbeitung und Medizintechnik zur Ablation.

3.9 BRILLOUIN STREUUNG UND RAMAN SPEKTROSKOPIE

3.9.1 Brillouin-Streuung

Die *Brillouin Streuung* hat keine Anwendung in der Spurenanalytik. Da sie allerdings eine der Rayleigh Streuung eng verwandte Methode ist, soll sie kurz behandelt werden. Bisher betrachteten wir die Streuung an ortsfesten Dichte- oder Konzentrationsfluktuationen. Natürlich können diese sich auch bewegen, wie dies zum Beispiel bei Schallwellen der Fall ist, denn Schall gehört zu den Longitudinalwellen und kann beschrieben werden als sich ausbreitende periodische Dichteschwankungen. Wird nun Licht an einer solchen Welle gestreut, so erfährt es eine Dopplerverschiebung. Allerdings breiten sich Schallwellen sehr viel schneller aus als sich Moleküle oder gar Kolloide bewegen (z.B. in Wasser $v_{Schall} \sim 1000 \text{ ms}^{-1}$) und daher ist auch die Dopplerverschiebung sehr viel größer. Aus $\Delta\omega_B/\omega_e \propto v_{Schall}/c$ folgt $\Delta\omega_B/\omega_e \sim 10^{-5} \hat{=} 10^{10} \text{ Hz}$. Außerdem erfolgt die Ausbreitung des Schalls in eine definierte Raumrichtung, so daß zu der geringen Rayleigh-Verbreiterung eine starke Verschiebung des Lichts, also eine zweite Linie, hinzukommt.

$$\Delta\omega_B = \frac{2v\omega_e}{c} \sin \frac{\theta}{2} = vK \quad (3.64)$$

Die Lage dieser Linie ist nach Gleichung (3.64) ebenfalls winkelabhängig. Sie kann mit konventionellen Spektrometern wie z.B. einem Fabry-Perot Interferometer aufgelöst werden.

Anwendung findet die Brillouin Streuung bei der Messung von Schallgeschwindigkeiten (z.B. mechanisch belasteter Komponenten). Sie ist vor allem gut geeignet wenn die mechanische Belastung sehr hochfrequent ist (bis GHz möglich), so daß keine andere Methode der Schallgeschwindigkeitsmessung durchführbar ist. Die Messung kann unter Ultraschallbehandlung mit einem Mikroskop ortsaufgelöst durchgeführt werden und so eine bildhafte Darstellung von Mikroinhomogenitäten liefern. Ein in der Lasertechnik wichtiger störender Aspekt der Brillouin-Streuung ist ihr Auftreten beim Strahltransport in Glasfasern: Wird der Strahl eines hochenergetischen gepulsten Lasers in eine Glasfaser eingekoppelt, entsteht durch das Auftreffen des Lichts auf die Grenzfläche eine Schallwelle. Diese wechselwirkt mit dem Licht in der Faser und bewirkt eine Frequenzverschiebung. Spektroskopisch schmalbandiges monochromatisches Laserlicht erhält nach Durchgang durch eine Faser eine zweite Linie, was in den meisten Fällen unerwünscht ist und vermieden werden muß [Dasg94].

3.9.2 Grundlagen der Raman Streuung

Wie auch die Brillouin Streuung ist die *Raman Streuung* inelastisch. Die gestreuten Photonen haben also eine andere Energie als die einlaufenden. Raman Streuung findet aber im Gegen-

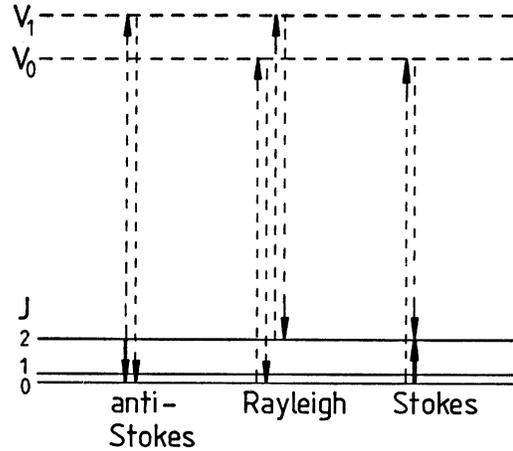


Abbildung 3.22: Wird ein Molekül durch Aufnahme eines Photons angeregt (hier virtuelle Zustände V_1 und V_0) und zerfällt anschließend durch Photonenemission wieder in einen tieferliegenden Endzustand, so können sich Anfangs- und Endzustand in ihrer Vibrations- oder Rotationsquantenzahl unterscheiden. Die entsprechende Differenzenergie wird dem emittierten Photon entzogen (Stokes) bzw. zugeschlagen (Anti-Stokes) [Holl98].

satz zu Rayleigh- und Brillouin-Streuung nicht an Konzentrationsfluktuationen sondern an Fluktuationen der Polarisierbarkeit im Innern einzelner Moleküle statt. Im wichtigsten Fall sind hierfür Vibrationen und /oder Rotationen der Moleküle verantwortlich, bei denen α_P von der momentanen Amplitude oder Orientierung zwischen Molekülachse und Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts abhängt. Da thermisch angeregte Moleküle im streuenden Medium unabhängig voneinander schwingen, ist Raman Strahlung *inkohärent*⁶.

Für Schwingungen soll eine elementare Ableitung gegeben werden: α_P läßt sich in einer Taylor Reihe nach den Normalkoordinaten u_k ($\hat{u} = \hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$) entwickeln:

$$\alpha_P = \alpha_0 + \sum \frac{\partial \alpha_P}{\partial u_k} u_k = \alpha_0 + \nabla \alpha \vec{u} \quad (3.65)$$

Die Schwingung sei in erster Näherung harmonisch

$$u_k(t) = u_0 \sin(\omega_k t + \varphi_k) \quad (3.66)$$

⁶Zur Möglichkeit der Erzeugung kohärenten Raman-Lichts siehe später

Es gilt dann mit Gleichung (3.4)

$$\mathcal{E}_S(t) \sim \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\alpha_p \mathcal{E}_e(t)] \quad (3.67)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial t^2} \alpha_0 \mathcal{E}_0 \sin \omega_e t + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{E}_0 \sin \omega_e t \sum_k [u_{k0} \alpha_k \sin(\omega_k t + \varphi_k)] \quad (3.68)$$

$$= \dots \quad (3.69)$$

$$= \alpha_0 \omega_e^2 \mathcal{E}_0 \sin \omega_e t + \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 \sum_k \alpha_k u_{k0} \left[\underbrace{\cos(\omega_e t - \omega_k t - \varphi_k)}_{\text{Stokes}} - \underbrace{\cos(\omega_e t + \omega_k t + \varphi_k)}_{\text{Anti-Stokes}} \right] \quad (3.70)$$

und man erkennt direkt die beiden frequenzverschobenen Anteile des *Stokes* ($\omega_e - \omega_k$) bzw. *Antistokes* ($\omega_e + \omega_k$) Lichts. Beim Stokes Prozeß liegt der Endzustand energetisch über dem Ausgangszustand und die Energiedifferenz fehlt dem emittierten Photon. Beim Anti-Stokes Prozeß liegt der Endzustand unterhalb des Ausgangszustandes und die Energiedifferenz wird dem emittierten Photon zugeschlagen. Abbildung 3.22 zeigt den Vorgang bei Anregung in virtuelle Zwischenniveaus V_1 und V_0 (diese entsprechen induzierten Dipolmomenten).

Eine elegante Ableitung kann durch Verwendung des elektrischen Dipols $\vec{\mu}$ und dem Polarisationsensor α_{ij} erfolgen:

$$\vec{\mu} = \alpha_P \vec{\mathcal{E}}_e \quad (3.71)$$

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{E}_x \\ \mathcal{E}_y \\ \mathcal{E}_z \end{pmatrix} \quad (3.72)$$

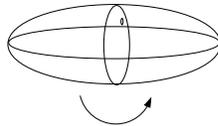
und wieder der Annahme

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \sin \omega_e t \quad (3.73)$$

Die Größe der Polarisierbarkeit ändert sich bei Rotation mit $\frac{\omega_k}{2}$ gemäß

$$\alpha_P = \alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \sin \omega_k t \quad , \quad (3.74)$$

also mit der doppelten Frequenz, da sich alle 180° wieder die gleiche Polarisation einstellt:



Für die Polarisation folgt dann

$$\mu = \underbrace{\alpha_{0,r} \mathcal{E}_0 \sin \omega_e t}_{\text{Rayleigh}} - \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_{1,r} \mathcal{E}_0 \cos(\omega_e + \omega_k) t}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_{1,r} \mathcal{E}_0 \cos(\omega_e - \omega_k) t}_{\text{Stokes}} \quad (3.75)$$

Das elektrische Feld der emittierten Strahlung ist dann

$$\mathcal{E}_e = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mu \quad . \quad (3.76)$$

Im Quantensystem ist ω_k diskret, und z.B. für Rotationsübergänge im zweiatomigen Molekül ergibt sich

$$\Delta J = \underbrace{0}_{\text{Rayleigh}}, \quad \underbrace{\pm 2}_{\text{Stokes/Anti-Stokes}} \quad , \quad (3.77)$$

da sowohl für die Absorption als auch die Emission in ein virtuelles Niveau die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ gilt (§ A.4). Für ein realistisches Molekül besteht das Rotations-Ramanspektrum aus vielen beieinanderliegenden Linien (Abbildung 3.23). Die Energiedifferenz beim $\Delta J = \pm 2$ -

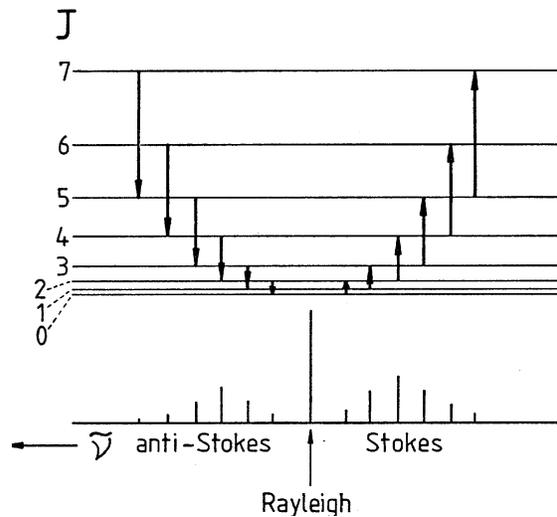


Abbildung 3.23: Rotationsspektrum eines zweiatomigen oder linearen polyatomigen Moleküls und daraus resultierendes Raman Spektrum[Holl98]

Übergang zwischen zwei Rotationsniveaus ist unter Benutzung der Nomenklatur aus § A.5

$$\Delta\omega = F(J+2) - F(J) \quad . \quad (3.78)$$

Es folgt für $v = 0$ (unterstes vibratorisches Niveau):

$$\Delta\omega = B_0(J+2)(J+3) - B_0(J)(J+1) \quad (3.79)$$

$$= 4B_0J + 6B_0 \quad (3.80)$$

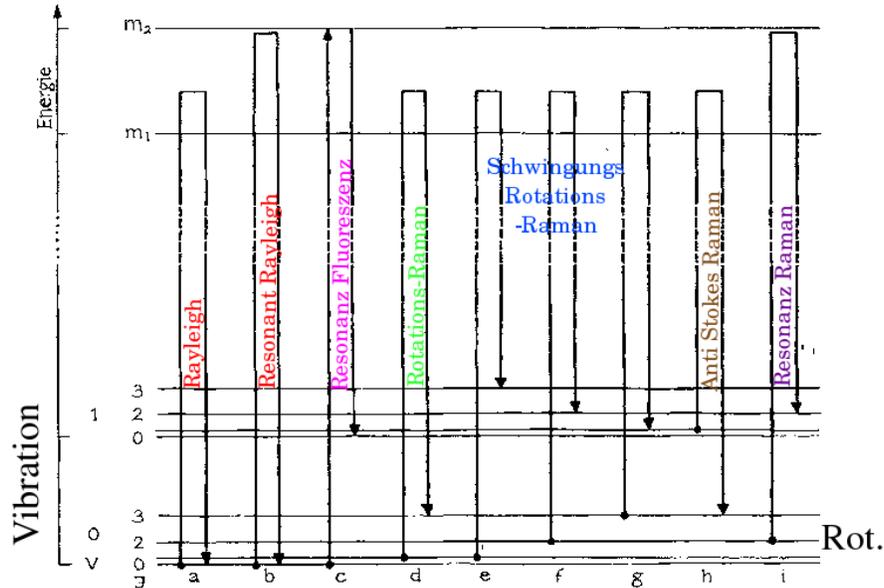


Abbildung 3.24: Termschema eines Moleküls mit einigen bei Lichtstreu-Prozessen möglichen Übergängen. Es sind zwei Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands mit einigen Rotationsniveaus eingetragen, sowie zwei elektronisch angeregte Zustände m_1 und m_2 (Termabstände nicht maßstabsgerecht). Ad (d): reine Rotations-Raman Streuung (Stokes $\Delta v = 0, \Delta J = +2(R)$). Ad (e)-(g): Stokesche ($\Delta v = 1$) Schwingungs-Rotations-Raman-Streuung mit $\Delta J = +2(O), \Delta J = 0(Q), \Delta J = -2(S)$. Ad (h) Anti-Stokesche Raman-Streuung ($\Delta v = -1, \Delta J = +2(O)$). [Köpf79]

und das Spektrum besteht aus einer Serie äquidistanter Linien, obwohl die Rotationsniveaus kein äquidistantes Niveauschema haben.

Abbildung 3.24 schematisiert einige Kombinationen von Rotations-, Vibrations- und elektronischer Anregung. Eingeschlossen sind auch die Sonderfälle der elastischen Rayleigh-Streuung (keine Änderung der Rotations-Vibrationsniveaus) und der resonanten Übergänge ohne virtuelle Niveaus (Fluoreszenz bzw. Resonanz-Raman). Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Lebensdauer. Während Fluoreszenzlicht die Lebensdauer des oberen Niveaus hat, also zeitverzögert gegenüber der Anregung auftritt, ist der Ramanprozeß spontan (das virtuelle Zwischenniveau lebt sehr kurz⁷).

⁷Die Lebensdauer ergibt sich gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation aus dem energetischen Abstand zum nächstgelegenen reellen Niveau ΔE_V zu $\tau_V \approx \hbar/\Delta E_V$ und liegt typischerweise im fs Bereich.

Quantenmechanisch kann man die Raman-Streuung wie folgt beschreiben. Die Lichtwelle verändert den Grundzustand $|g\rangle$ des Moleküls und mischt die Beiträge aller möglichen Anregungszustände $|m\rangle$ bei. Das Übergangsmatrixelement ergibt sich zu

$$M_{gm} = \langle g | \alpha_P \mathcal{E}_e | m \rangle \quad (3.81)$$

Die Stärke der Beimischung ist den quadratischen Termen der Matrixelemente und den Übergangsfrequenzen proportional, also z.B.

$$M_{gm} M_{mg} \left(\frac{1}{\omega_{gm} - \omega_e} + \frac{1}{\omega_{gm} + \omega_e} \right) \quad (3.82)$$

Als Spezialfall der Ramanstreuung kann es vorkommen, daß das Molekül nach Aufnahme des Photons in einen *reellen* Zustand angeregt wird:

$$|g\rangle \rightarrow |m'\rangle \quad \text{erlaubt} \quad (3.83)$$

Man spricht auch von einem *erlaubten Übergang*. Gegenüber der Anregung in ein *virtuelles* Niveau steigt das Übergangsmatrixelement und somit die Wahrscheinlichkeit für den Übergang stark an

$$P_s = \frac{(M_{gm'} M_{m'g})^2}{(\omega_{gm} - \omega_e)^2} \quad (3.84)$$

Aus Gleichungen (3.82) u. (3.84) folgt, daß das Raman Streulicht, wie auch das Rayleigh Streulicht von der vierten Potenz der Wellenlänge abhängt:

$$P_S \propto \lambda^{-4} \quad (3.85)$$

Da Raman Streulicht inkohärent ist, und die Wirkungsquerschnitte so klein sind, daß Vielfachstreuung unwahrscheinlich ist, ist das Streulichtsignal im Gegensatz zur Rayleigh Streuung proportional der Zahl der Moleküle im Streuvolumen V , die sich im Ausgangszustand $|i\rangle$ befinden:

$$P_S \propto \rho_i V (\omega_e - \Delta\omega_R)^4 \quad (3.86)$$

Das Raman Streulicht liefert eine Fülle von Informationen über die Substanz:

- Schwingungsfrequenzen von Molekülen folgen aus der Messung von $\Delta\omega_R$ und dienen zur Strukturauflösung
- Aus Frequenzverschiebungen der Ramanbanden folgen
 - Bindungsparameter
 - Polarisierbarkeiten

- Bindungswinkel
- Kraftkonstanten
- Speziell beim Rotationsraman ($\Delta\omega_R \approx 1\text{cm}^{-1}$)
 - Trägheitsmomente
 - Atomabstände
- Die relative Intensität der einzelnen Linien ist direkt proportional der Häufigkeit der zugehörigen Bindung

Allgemein gilt, daß $\Delta\omega_R \lesssim 3000\text{cm}^{-1}$, die Frequenz der C-H-Schwingung. Schwerere Bindungspartner schwingen langsamer⁸. Mit Raman Mikrosonden (d.h. Aufnahmen im Licht einer selektierten Raman-Linie unter dem Mikroskop) lassen sich räumliche Verteilungen angeregter Moleküle mit Auflösung im Mikrometer-Bereich darstellen. Messungen mit Hochgeschwindigkeits-Kameras im ps Bereich erlauben die zeitaufgelöste Beobachtung von Reaktions- und Relaxationsvorgängen. Zum Beispiel ist die Besetzungsdichte angeregter Zustände als Funktion der Zeit direkt meßbar. Für die Spurenanalyse von Bedeutung ist der *Resonanz-Raman Effekt*. Wie bereits bei Gleichung (3.84) diskutiert, wird hierbei das Molekül in einen reellen Zwischenzustand angeregt ($\omega_e = \omega_{gm}$). Ein entsprechendes Signalmaximum kann auch auftreten bei $\omega_e + \Delta\omega_R = \omega_{gm}$. Während konventionelle Ramanspektroskopie aufgrund der kleinen Wirkungsquerschnitte hohe Konzentrationen verlangt, sind durch die Resonanzüberhöhung Konzentrationsbereiche $< 10^{-4}\text{mol l}^{-1}$ zugänglich. Dies ist daher wichtig, da sich bestimmte Molekülkonfigurationen bei hohen Konzentration nicht ausbilden. Z.B. liegen viele polyvalente Metallionen in konzentrierten Lösungen als polynukleare Spezies oder Polymer vor, während bei ansonsten gleichen Bedingungen aber niedrigerer Konzentration die Monospezies dominiert. Das Wellenlängenprofil liefert Informationen über den Charakter der Molekülschwingung.

Eng verwandte Anwendungen sind die Kohärente Raman Spektroskopie (§3.9.3) sowie die Fernerkundungsmethode LIDAR (§8.5).

Abbildung 3.25 zeigt das Schema eines typischen Laser-Raman-Spektrometers mit Gittermonochromator. Man erreicht damit Auflösungen um $\omega/\Delta\omega = 20.000$. Als Lichtquelle dient ein schmalbandiger Laser (ca. 20.000cm^{-1}), z.B ein Ar^+ -Laser oder ein Farbstoff-Laser.

Technische Probleme ergeben sich durch das Auftreten von Fluoreszenzlicht. Je höher die Photonenenergie des anregenden Lichts, desto stärker ist dieser Effekt. Die 647 nm-Linie des Kr^+ -Lasers ist in dieser Hinsicht günstiger als die 488 nm des Ar^+ -Lasers. Neben einer hohen Auflösung des Monochromators kann das Fluoreszenzlicht durch Modulation der Anregungswellenlänge ω_e und Detektion des Raman-Lichts mittels Lock-In Verstärkung unterdrückt

⁸Allgemein gilt ja für den harmonischen Oszillator mit Federkonstante D und reduzierter Masse μ : $\omega \propto \frac{D}{\mu}$.

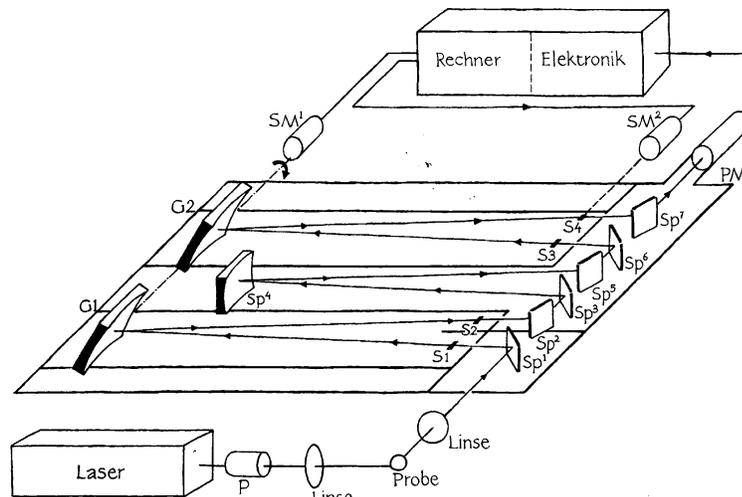


Abbildung 3.25: Schema eines Raman-Spektrometers mit Doppelmonochromator. P: Polarisator; Sp^i Spiegel; Si horizontale Spalte; Gi holographische Gitter; PM Photomultiplier; der Schrittmotor SM1 verkippt die verbundenen Gitter und verstellt so die durchgelassene Wellenlänge. Der zweite Schrittmotor SM2 stellt die Spaltbreiten so nach, daß das Auflösungsvermögen konstant bleibt. [Köpf79]

werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung gepulster (ns-)Laser. Da Fluoreszenzlicht verzögert auftritt (§4), Raman Licht aber spontan entsteht, können Raman und Fluoreszenzanteile zeitlich getrennt werden (zum Beispiel durch eine getriggerte Kamera).

3.9.3 Kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie

Bei der *kohärenten Anti-Stokes Raman Spektroskopie* (CARS) entsteht im Gegensatz zur konventionellen Raman Spektroskopie kohärentes Licht. Es handelt sich um einen Spezialfall der Vier-Wellen Mischung (four wave mixing) der nichtlinearen Optik (§4.4,4.5). Moleküle werden durch Licht eines (Festfrequenz-)Lasers (1) mit ω_1 in ein (virtuelles) Niveau A gepumpt (Abbildung 3.26). Dieses wird durch induzierte Emission mittels eines durchstimmbaren Lasers (2) mit ω_2 in ein vibronisches Unterniveau des Grundzustandes (G_2) entvölkert und von dort durch die Aufnahme eines weiteren Photons des ersten Lasers (1) in ein höherliegendes

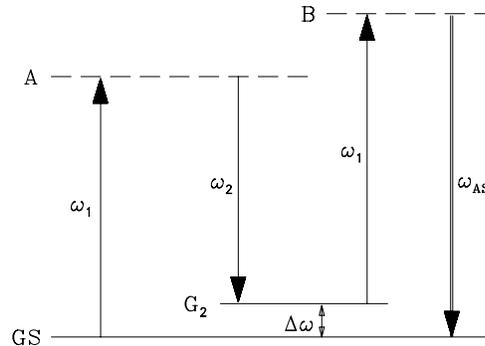


Abbildung 3.26: Termschema zur Erklärung der kohärenten Anti-Stokes Raman-Streuung mit der Frequenz $\omega_{AS} = 2\omega_1 - \omega_2$.

virtuelles Niveau B angeregt. Von dort zerfällt das Molekül unter Aussendung des Anti-Stokes Photons (ω_{AS}) wieder in G . Das Anti-Stokes Photon hat die Kreisfrequenz $\omega_{AS} = 2\omega_1 - \omega_2$.

Über den gesamten Prozeß muß natürlich neben der Energie auch der Impuls erhalten sein. Hierzu betrachten wir die Wellenzahlen der beteiligten Photonen, die ja den Impulsen proportional sind

$$|\vec{k}| = \frac{\omega n}{c} \quad (3.87)$$

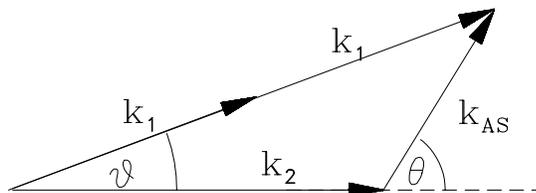


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung des Impulsübertrags bei CARS. k_1 und k_2 sind die Impulse der anregenden Photonen und k_{AS} der des erzeugten Anti-Stokes Photons.

Insgesamt werden zwei Photonen des ersten (k_1) Lasers absorbiert. Emittiert wird ein Photon mit der Wellenlänge des zweiten Lasers (k_2) sowie ein Anti-Stokes Photon (k_{AS}) (Abbildung 3.27). Die vektorielle Addition

$$2\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_{AS} \quad (3.88)$$

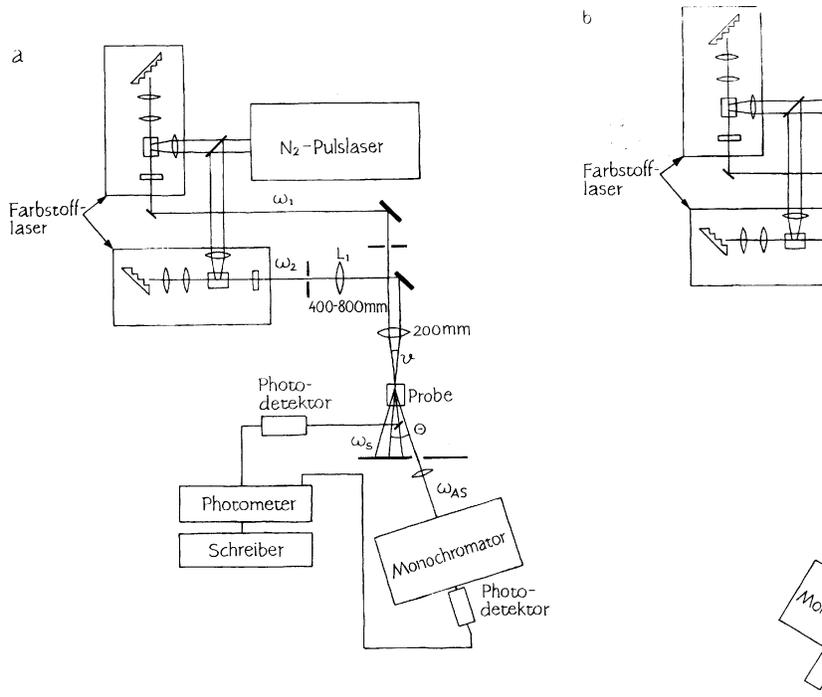


Abbildung 3.28: Optische Anordnung zur Detektion der CARS Spektren von Flüssigkeiten (a) und Gasen (b). Das Licht wird in diesem Fall von zwei gepulsten Farbstofflasern geliefert. Bei der Aufnahme eines Spektrums wird ω_2 durchgestimmt.

fordert eine Emission unter dem Winkel θ , wenn die beiden Laser den Winkel $\vartheta \ll 1$ einschließen. Über die Abhängigkeit von k vom Brechungsindex n (Gleichung (3.87)) ist auch die implizite Winkelbeziehung Gleichung (3.88) abhängig vom Brechungsindex. Ändert sich dieser durch z.B. Dispersion mit der Wellenlänge, so muß ϑ entsprechend anpaßt werden (beim Durchstimmen von Laser (2) typischerweise nach einem Bereich von ca. 300 cm^{-1}). Dadurch, daß die Antistokes Emission in eine wohldefinierte Raumrichtung erfolgt, ist auch die Unterdrückung gegenüber Fluoreszenzlicht sehr viel besser als bei der konventionellen Raman Spektroskopie. Der experimentelle Aufwand ist allerdings durch die Verwendung zweier Laser etwas höher (Abbildung 3.28a). Untersucht man Medien, deren Brechungsindex sich nicht oder nur sehr wenig mit der Wellenlänge ändert wie z.B. Gase, so werden alle Winkel 0 ($\vartheta = \theta = 0$) und die Emission erfolgt in Vorwärtsrichtung. Ein Nachstellen des Winkels ϑ entfällt (Abbildung 3.28b). Anwendung findet CARS zum Beispiel bei der Untersuchung ultraschneller Prozesse wie der Photofragmentation oder bei der Verbrennung.

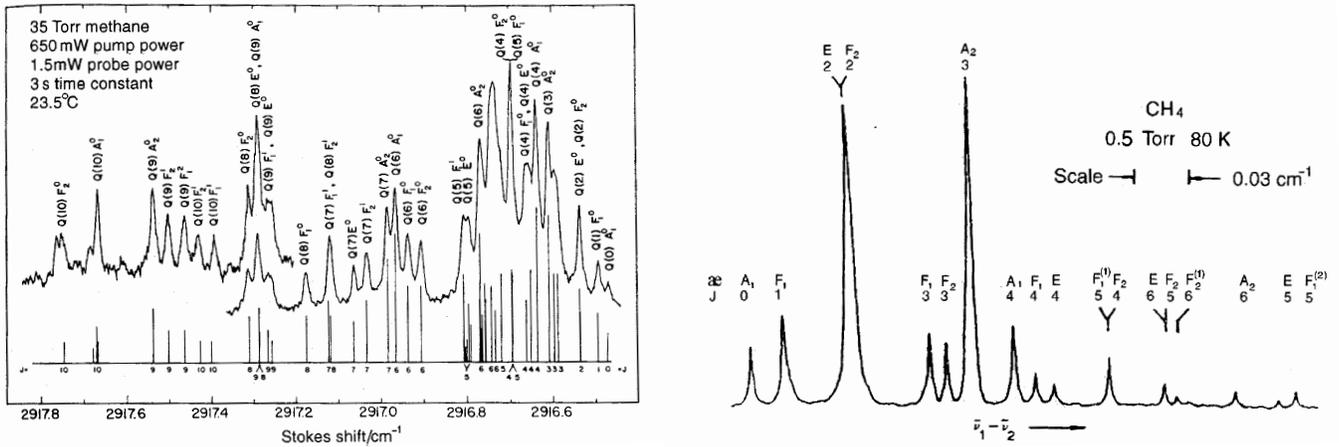


Abbildung 3.29: Hochauflösendes Spektrum der 1_0^1 Vibrationsbande des Methan Moleküls bei 0.5 mbar und 300 K (links) und CARS bei 80 K (rechts). Die Frequenz-/Wellenzahl-Auftragungen links und rechts sind gegenläufig! [Holl98].

Abbildung 3.29 zeigt Raman Spektren von Methan. Links ist eine Aufnahme im Raman-Gain Modus bei Raumtemperatur gezeigt. Ein Pump Laser erzeugt Raman Übergänge, und die Besetzung der jeweiligen Niveaus wird mit einem zweiten Probe Laser detektiert. Die Auflösung ist Doppler-limitiert bei ca. 300 MHz. Das Spektrum entspricht dem Q-Zweig der 1_0^1 Vibrationsbande in CH_4 , mit der a_1 symmetrischen C-H-Streckschwingung. Für einen derartigen $A_1 - A_1$ Übergang gibt es nur den Q-Zweig, da $\Delta J = 0$ (siehe § A.4). Im rechten Teil von Abbildung 3.29 ist ein Teil des selben Spektrums hochauflösend mit CARS detektiert. Die Auflösung ist ebenfalls Doppler-limitiert, aber durch die niedrige Temperatur (80 K) beträgt diese nur ca. 120 MHz (0.004 cm^{-1}).

4 Fluoreszenzspektroskopie

Die *Fluoreszenzspektroskopie* umfaßt eine große Anzahl verschiedener Techniken und wird mit verschiedensten Lichtquellen durchgeführt. Im Rahmen dieser Vorlesung beschäftigen wir uns nur mit Fluoreszenz-Spektroskopie, bei der gepulste Laser zum Einsatz kommen. Am gängigsten sind hier die linearen Methoden (§ 4.1) bei denen die Fluoreszenz durch Aufnahme *eines* Photons induziert wird. Typische Lichtquellen, die zur Anwendung kommen sind der Farbstoff-Laser (§ 4.3) und der Optisch Parametrische Oszillator (§ 4.5) deren Wellenlängenbereiche durch Frequenzverdopplung und -mischung erweitert werden können (§ 4.4). Diskutiert werden diese ‘langsamen’, (Nanosekunden-) Techniken anhand des Beispiels der zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie dreiwertiger Actiniden, speziell des Cm^{3+} (§ 4.6) und der photoakustischen Spektroskopie (LPAS) (§ 4.1.2). Letztere beinhaltet zwar keine Fluoreszenzdetektion, gehört aber zu den linearen optischen Methoden. Einen Einblick in molekulardynamische Vorgänge erlaubt die ultraschnelle ps- und fs-Spektroskopie (§ 4.8) die aufgrund der Entwicklung ultrakurzer Laserpulse durch Modenkopplung (§ 4.7) möglich wurde. Die ps-Fluoreszenzspektroskopie von organometallischen Verbindungen und Pump-probe Techniken (§ 4.9) werden diskutiert und führen uns ins Gebiet der nichtlinearen Spektroskopie, das mit einer Diskussion quantenchemischer Prozeß-Kontrolle mittels fs-Lasern abgeschlossen wird.

4.1 LINEARE METHODEN

Der Begriff der *linearen optischen Methode* bezieht sich darauf, daß der Effekt der durch Illumination einer Probe erzielt wird, sich linear proportional zur Photonenflußdichte der einfallenden Strahlung verhält. Optische Methoden können nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden. Eine gängige Klassifikation stammt von dem russischen Spektroskopiker LETHOKOV und unterscheidet nach der Art der Detektion (Abbildung 4.1): Die Differenz der Strahlungsleistung vor und hinter einer Probe ist die Extinktion. Bei hohen Konzentrationen bzw. Absorptionsquerschnitten kann sie direkt gemessen werden (Abbildung 4.1a). Die UV-VIS Spektroskopie als eine der optischen Standardmethoden basiert auf diesem Prinzip. Oftmals wird mit zwei identischen optischen Strahlwegen eine Referenzprobe mit der unbekanntem Lösung verglichen (z.B. Cary). Ein systematischer Nachteil dieser Methode besteht darin, daß nicht zwischen Absorption und Streuung unterschieden werden kann.

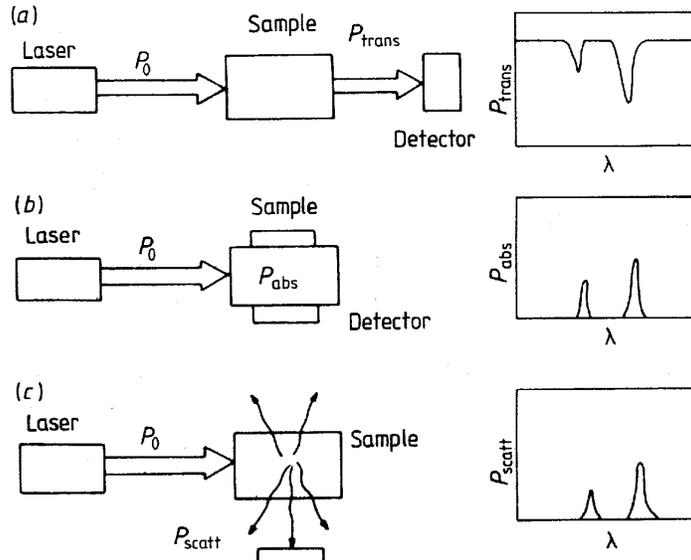


Abbildung 4.1: Klassifizierung linearer Spektroskopie nach der Art der Detektion. (a) Absorptionsspektroskopie, (b) Opto-Akustische Detektion (LPAS) (c) Fluoreszenzdetektion [Leto86]

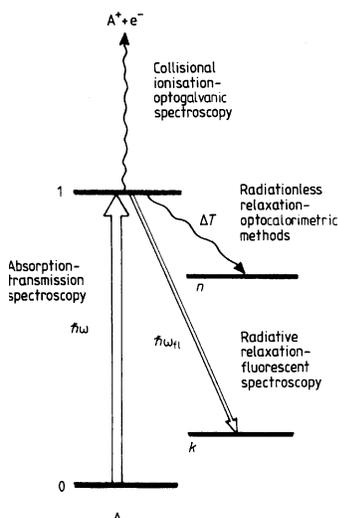


Abbildung 4.2: Lineare Spektroskopiemethoden können nach der Art der Abregungsmechanismen nach Photoabsorption klassifiziert werden. Aus [Leto86]

Die photoakustische Detektion leistet diese Differenzierung (Abbildung 4.1b). Die Absorption führt zu einer lokalen Erwärmung der Probe im Laserstrahl. Dieser Teil der Probe dehnt sich rasch aus, was zu einer akustischen Schockwelle führt, die mit einem Mikrophon (oder Piezokristall) detektiert wird. Dies ist das Prinzip der LPAS (§ 4.1.2). Die dritte Detektionsmethode ist die Fluoreszenz. Gibt ein angeregtes Atom oder Molekül einen Teil seiner Anregungsenergie durch Strahlungsemission ab, so spricht man von Fluoreszenz. Dieses Signal ist im Allgemeinen hochemfindlich nachweisbar und über korreliert über große Konzentrationsbereiche linear mit der Anregungsphotonenflußdichte.

Eine zweite Art der Klassifizierung orientiert sich an den physikalischen Mechanismen der Relaxation nach Photoabsorption. Dies zeigt Abbildung 4.2. Die Anzahl der Anregungen in Zustand '1' kann direkt durch Messung der Absorption bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit Information über die Besetzungszahl dieses Zustandes zu erhalten, ist die Ionisationspektroskopie (durch z.B. Stoßionisation und Nachweis der Ladungsträger). Verläuft die Abregung über strahlungslose Prozesse, wird Wärme im System deponiert, die optokalorimetrisch ge-

messen werden kann. Dies nutzt die LPAS. Für den Fall strahlender (radiativer) Relaxation bietet sich die Messung des Fluoreszenzlichts an.

Im folgenden werden Absorption und Fluoreszenz etwas detaillierter behandelt.

4.1.1 Absorption

Wie hoch ist die Nachweisempfindlichkeit der direkten Absorptionsmessung, d.h. wie viel Stoffmenge ist mindestens erforderlich, um das Signal vom Rauschen trennen zu können? Der Absorptionsfaktor κ berechnet sich gemäß

$$\kappa = \sigma(\rho_1 - \rho_2) = \sigma \overbrace{\rho_1^0 - \rho_2^0}^{\text{ohne Laser}} = \frac{\kappa_0}{1 + I/I_{Sat}} \quad (4.1)$$

aus dem Absorptions-Wirkungsquerschnitt σ (Einheit cm^2) und der Dichte (cm^{-3}) von Molekülen im Grundzustand (ρ_1) bzw. im angeregten Zustand (ρ_2). I ist die Intensität des Lasers (Flußdichte) und I_{Sat} die Sättigungsintensität, die so definiert ist, daß statistisch die Hälfte aller Atome/Moleküle angeregt wird

$$I_{Sat} = \frac{\hbar\omega}{2\sigma\tau} \quad (4.2)$$

τ ist die Lebensdauer des angeregten Zustands und demzufolge sagt $1/\tau$ aus, wie häufig das selbe Atom/Molekül pro Sekunde angeregt werden kann. Ein Laserstrahl mit Querschnittsfläche A verliert über eine Absorptionslänge l die Leistung

$$\Delta P = \kappa I A l \quad (4.3)$$

Um eine Absorption nachweisen zu können, muß dieser Leistungsverlust detektierbar sein, d.h. er muß sich signifikant vom Detektorrauschen abheben [Leto86]:

$$\Delta P_{Min} = 4\sqrt{PP_{noise}} \quad \text{mit} \quad P_{noise} = \hbar\omega \frac{B}{\eta} \quad (4.4)$$

B ist die (Frequenz-)bandbreite des Signals und η die Quantenausbeute des Prozesses. Aus dem Absorptionsvolumen $V_{abs} = Al$ folgt die minimal erforderliche Anzahl von Absorbern:

$$n_{min} = Al(\rho_1^0 - \rho_2^0)_{min} = \frac{4\tau\Delta P_{Min}}{\hbar\omega} \quad (4.5)$$

Tabelle 4.1: Abschätzung von Detektionsgrenzen für Atome bzw. Moleküle im Falle der Laser Absorption [Leto86]

Parameters of absorption transition and laser†	Atoms	Molecules
λ	5000 Å	500 000 Å
σ	$4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$	$4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
τ	10^{-8} s	$2 \times 10^{-4} \text{ s}$
A_{21}	10^8 s^{-1}	10 s^{-1}
B	1 Hz	1 Hz
η	0.1	0.2
P_{noise}	$4 \times 10^{-18} \text{ W}$	$3 \times 10^{-19} \text{ W}$
ΔP_{min} (for $P = 10^{-2} \text{ W}$)	$8 \times 10^{-10} \text{ W}$	$2 \times 10^{-10} \text{ W}$
I_{sat}	5 W cm^{-2}	0.5 W cm^{-2}
q	1	0.01
n_{min}	10^2	3×10^8

† Notations are given in the text.

Berücksichtigt man, daß sich nur ein Anteil q der Absorber im gewünschten Quantenzustand befindet (zum Beispiel aufgrund einer thermischen Verteilung verschiedener vibronischer Zustände im Molekül oder Feinstruktur-Zustände im Atom), so folgt

$$n_{\text{min}} = \frac{1}{q} \frac{4\tau \Delta P_{\text{Min}}}{\hbar\omega} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.1 gibt typische Zahlenwerte für den Fall der Detektion von Atomen und von Molekülen in der Gasphase. Neben dem geringeren Wirkungsquerschnitt ist vor allem die längere Relaxationszeit τ von Molekülen (bis diese über eine Kaskade verschiedener Zustände wieder in dem zur Absorption geeigneten Zustand zur Verfügung stehen) sowie die geringere relative Population q des Ausgangszustands (weit höhere Zustandsdichte im Molekül als im Atom) dafür verantwortlich, daß das Detektionslimit für Moleküle bei sonst ähnlichen Bedingungen um mehr als sechs Größenordnungen geringer ausfällt. Für Anwendungen der Molekülabsorption siehe § 8 insbesondere § 8.3.

Intra Cavity Absorption

Eine Möglichkeit die Empfindlichkeit gegenüber herkömmlicher Absorptionsspektroskopie weiter zu steigern bietet die Absorption innerhalb eines Resonators, die sogenannte *Intra Cavity Absorption*. Hierbei kann entweder ein externer Resonator oder aber auch ein Laserresonator genutzt werden. Wir betrachten den letzteren Fall. Benötigt wird ein Laser dessen Emissionsprofil breiter ist als die zu untersuchende spektroskopische Absorptions-Bande

($\Delta\nu_{Laser} > \Delta\nu_{Abs}$). Im spektralen Bereich der Absorption sinkt die Güte des Resonators, und entsprechend steigt die Shalov-Townes Schwelle für Lasing auf der zugehörigen Mode. Die Folge ist eine Umverteilung der Emissionsstärke auf ungestörte Moden. Man erhält also ein Lasingspektrum mit charakteristischen ‚Löchern‘, wie in Abbildung 4.3 gezeigt. Es ist an-

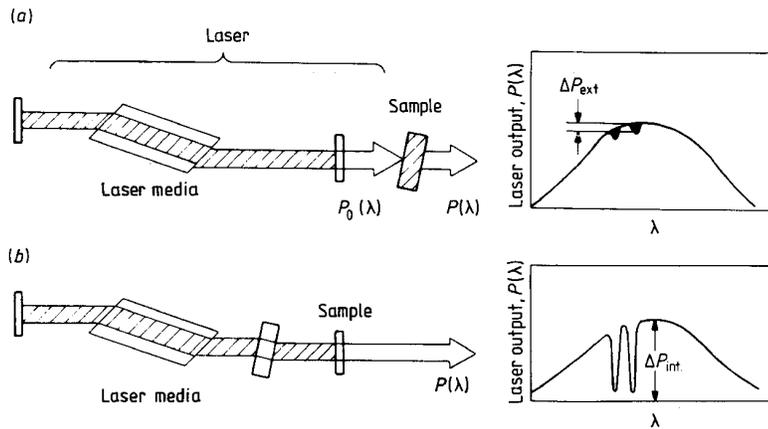


Abbildung 4.3: Vergleich der Detektion schwacher Absorptionslinien konventionell, also außerhalb (a) und innerhalb eines Laserresonators (b) [Leto86]

schaulich klar, daß die erreichbare Empfindlichkeit dadurch steigt, daß das Licht viele Male die absorbierende Probe durchläuft und daher die Gesamtextinktion steigt. Etwas genauer betrachtet ergibt sich folgendes Bild.

Im Falle eines gepulsten Lasers macht das Licht während der Pulsdauer τ_{osc}

$$n_{Durch} = \frac{c\tau_{osc}}{L} \quad (4.7)$$

Durchgänge durch den Laserresonator der Länge L . Der minimal detektierbare Absorptionsfaktor für eine Probe mit Absorptionslänge l ist daher proportional $1/n_{Durch}$

$$\kappa_{Min} \propto \kappa_{Int} = \frac{1}{c\tau_{osc}} \frac{L}{l} \quad (4.8)$$

gegenüber der konventionellen Absorption, deren Schwelle umgekehrt proportional der Absorptionslänge l ist

$$\kappa_{Ext} \propto \frac{1}{l} \quad (4.9)$$

ergibt sich eine Empfindlichkeitssteigerung

$$S = \frac{\kappa_{Ext}}{\kappa_{Int}} = \frac{c\tau_{osc}}{L} = n_{Durch} \quad (4.10)$$

Beispiel Overtone Detection: (**bitte mitschreiben!**)

Im Falle eines Dauerstrich-Lasers befindet sich ständig Licht in der Absorptionszelle. Trotzdem ist die Empfindlichkeitssteigerung natürlich endlich. Zum einen verhindert die spontane Emission eine totale Unterdrückung einer Mode auf einer absorbierten Wellenlänge. Zum anderen haben durch technische Randbedingungen auch in einem cw Laser Moden nur eine bestimmte Lebensdauer (siehe Diskussion der Kohärenz in §2.5), es gibt also auch hier ein τ_{osc} und die mathematische Behandlung erfolgt analog der des gepulsten Lasers.

Beispiel Iod Absorption: (**bitte mitschreiben!**)

Eine quantitative Analyse ist möglich, indem die Tiefe des ‚Lochs‘ zu verschiedenen Zeiten gemessen wird, also beispielsweise bei t und bei $t + \Delta\tau_e$. Unterscheidet sich die Tiefe dann gerade um den Faktor l , so erhält man die absolute Absorptionsstärke

$$\kappa_{res} = \frac{1}{c\Delta\tau_e} \quad (4.11)$$

Eine eng verwandte Methode mit zunehmendem Anwendungsbereich ist die *cavity ring-down* Spektroskopie. Hierbei wird Licht eines (typischerweise gepulsten) Lasers in einen (externen)

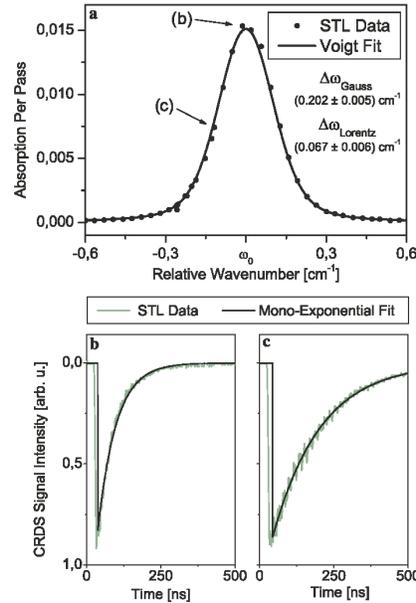
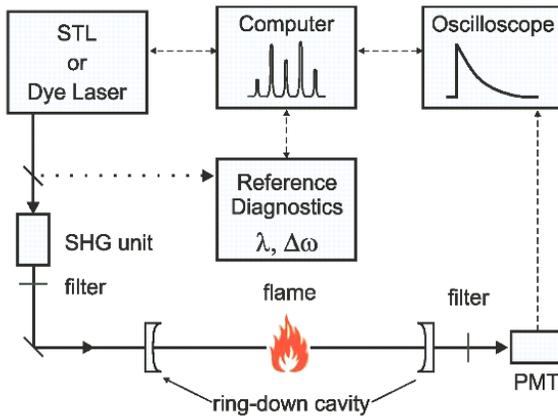


Abbildung 4.4: Aufbau für cavity Ring-Down Spektroskopie (links) und entsprechende Abklingkurven und daraus gewonnenes Absorptionsprofil für die OH a-X (0,0) P₁(15)-Linie [Scho03]

Resonator hoher Güte geleitet, der die zu untersuchende Substanz enthält. Man detektiert die transmittierte Intensität hinter dem Resonator. Aufgrund der hohen Reflexivität der Resonatorspiegel, läuft das Licht vielfach hin und her und man beobachtet eine exponentielle Abnahme der Lichtintensität mit Zeitkonstante τ_{CRD} . Im Falle eines leeren Resonators hängt τ_{CRD} nur von der Reflexivität R der Spiegel, ihrem Abstand d und zusätzlichen Verlustfaktoren \mathcal{L} ab (z.B. Beugung, Rayleigh Streuung, nicht perfekte Spiegeloberflächen). Ist eine absorbierende Substanz eingebracht, hängt τ_{CRD} zusätzlich von der Länge der Probe l und der Absorption $\kappa(\omega)$ ab. Diese zusätzliche Absorption reduziert die Zeitkonstante der Abklingkurve:

$$\tau_{CRD} = \frac{d}{c(1 - R + \mathcal{L} + l + \kappa(\omega))} \quad (4.12)$$

Indem man die Zeitkonstanten für verschiedene Lichtfrequenzen mißt, erhält man ein Absorptionsspektrum (Abbildung 4.4). Der vielfache Durchlauf durch den externen Resonator erhöht die effektive Weglänge auf einige Kilometer. Im Gegensatz zu gewöhnlichen ‚Multi-Pass-Zellen‘ worin das Licht unter einem kleinen Winkel zu den Endspiegeln läuft, findet hier die Absorption auf einer einzigen Linie statt. Hochsensitive quantitative Messungen wurden an vielen Substanzen und Radikalen demonstriert, insbesondere an HCO, CH₃, CN, C₂, OH, ... mit Detektionslimits im ppb oder sogar ppt Bereich.

4.1.2 Opto-Akustische Spektroskopie

Die *optoakustische Spektroskopie* ist eine Unterart der kalorimetrischen Spektroskopie Methoden, bei denen die Wärmeentwicklung aufgrund von Lichtabsorption in einer Probe detektiert wird. Dies ist mit unterschiedlichen Verfahren möglich (direkte Temperaturmessung, Änderung der Probengeometrie durch Ausdehnung, Messung der Änderung des Brechungsindex durch Beugung eines Probe-Lasers, ...). Exemplarisch soll hier die *Laser Induzierte Photoakustische Detektion* (LPAS) behandelt werden. Hierbei handelt es sich um eine Anwendung des

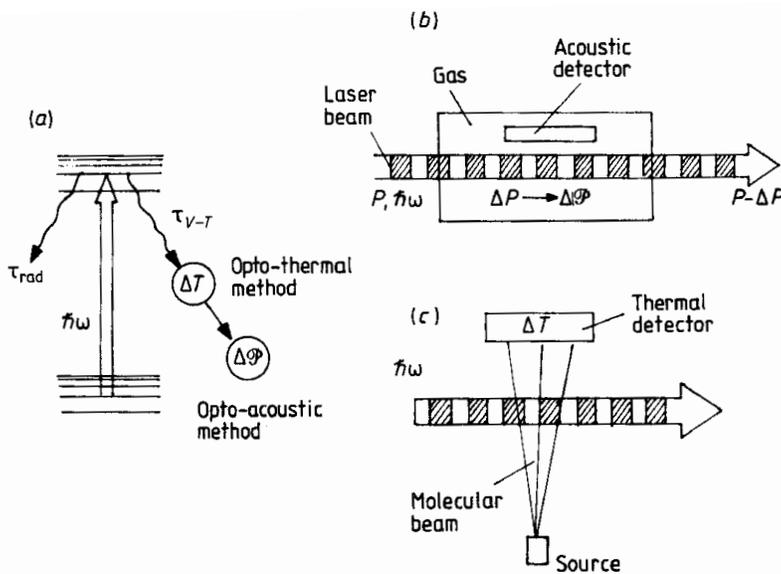


Abbildung 4.5: Opto-Kalorimetrische Methoden der Laserspektroskopie (a) Schema der Konversion von Anregungsenergie in Wärme. (b) Geometrie der Opto-akustischen Messung in Gas bzw. Flüssigkeit und (c) im Molekularstrahl [Leto86]

photoakustischen Effekts, der bereits 1880 von A.G. BELL entdeckt wurde. Durch (gepulste) Licht-Absorption wird Energie in der Probe absorbiert. Wenn ein Teil der Energie strahlungslos abgegeben wird (z.B. in vibronische Energie) erwärmt sich das Material lokal und der illuminierte Teil dehnt sich sehr schnell aus (Abbildung 4.5). Dies führt zu einer akustischen Schockwelle, die mit einem Piezo-Kristall (einem empfindlichen Mikrophon) detektiert wird. Hierbei ist das akustische (und folglich auch das elektrische) Signal A_{Piezo} linear proportional der Pulsenergie des Lasers E_P , der Absorptionslänge l , der Konzentration des Absorbers C und der Absorptivität κ , die i.A. eine Funktion der Wellenlänge λ ist:

$$A_{Piezo} \propto E_P l C \kappa(\lambda) \quad (4.13)$$

Verändert man nun bei sonst gleichen Bedingungen die Wellenlänge des Lasers, so gibt der Verlauf des akustischen Signals exakt die optische Absorption als Funktion der Wellenlänge

Tabelle 4.2: Detektionslimits (für 1 W bzw. 1 J) verschiedener optokalorimetrischer Methoden in Einheiten cm^{-1} [Leto86]

Methods and effects used	Aggregate state of substance		
	Gas	Liquid	Solid state
<i>Opto-acoustic</i>			
Direct detection	10^{-9} – 10^{-10}	10^{-7} – 10^{-8}	10^{-5} – 10^{-6}
Indirect detection		10^{-4}	10^{-4} – 10^{-5}
<i>Optothermal</i>			
Direct detection of excited particles	10^{-5} – 10^{-6}		
Heating of sample	10^{-5} – 10^{-7}	10^{-5} – 10^{-6}	10^{-6} – 10^{-7}
Change of geometrical sizes		10^{-4} – 10^{-5}	10^{-3} – 10^{-4}
<i>Change of refractive index</i>			
Thermo-optical	10^{-6} – 10^{-7}	10^{-7}	10^{-5} – 10^{-6}
Interferometric	10^{-3} – 10^{-4}	10^{-5}	10^{-4} – 10^{-5}

† Values of sensitivity are given for the same power (or energy) of laser radiation—1 W (or 1 J).

wieder. Erreichbare Empfindlichkeiten sind in Tabelle 4.2 gezeigt. Ein wichtiges Beispiel in der Actinidenchemie ist die Speziation des Oxidationszustandes über die charakteristische Absorption [Kim90], die im Falle des Pu(VI) mit LPAS bis $< 10^{-8} \text{mol l}^{-1}$ im Fall des Pu(IV) bis $< 10^{-7} \text{mol l}^{-1}$ und im Fall des Np(IV) in D_2O bis $< 2 \cdot 10^{-7} \text{mol l}^{-1}$ möglich sind [Neck01].

4.1.3 Fluoreszenzdetektion

Die mit Abstand empfindlichste lineare Spektroskopiemethode ist die Detektion des Fluoreszenzlichts. In günstigen Fällen ist es möglich, einzelne Atome zu ‚sehen‘. Sei $V_{irr} = A l$ das Detektionsvolumen. Die Probe fluoresziere isotrop in alle Raumrichtungen (4π) und die Detektion erfolge im Raumwinkelement Ω mit Effizienz η . Die Quanteneffizienz des fluoreszierenden Teilchens ist gegeben durch die Relaxationszeit über alle Kanäle τ und dem Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission A_2^1 :

$$\eta_{fluor} = \tau A_2^1 \quad (4.14)$$

Für die minimal detektierbare Leistung im Raumwinkelement Ω gilt

$$P_{Min} = \eta_{fluor} \eta_{geom} V_{irr} \kappa(I) P \quad | \quad \eta_{geom} = \frac{\Omega}{4\pi} \quad (4.15)$$

Die Mindestanzahl detektierbarer Partikel im Optimalfall hoher Anregungsflußdichte $I = I_{Sat}$ ist demnach

$$n_{Min} = \rho_0^{Min} V_{irr} = \frac{4\tau P_{Min}}{\hbar\omega_e \eta_{fluor} \eta_{geom}} \quad (4.16)$$

Da kein intensives Anregungslicht den Detektor erreicht, wird P_{Min} nur durch das Rauschen P_{Noise} limitiert (Gleichung (4.4)) und es folgt

$$n_{Min} = 4 \frac{B}{A_2^1} \frac{\omega_{fluor}}{\omega_e} \frac{1}{\eta_{fluor} \eta_{geom}} \quad (4.17)$$

Ungünstige Quantenausbeute des Detektors $\eta \ll 1$ oder kleiner Geometriefaktor $\eta_{geom} \ll 1$ können durch Vielfachabsorption, also große Werte von $\frac{B}{A_2^1}$, kompensiert werden. Prinzipiell

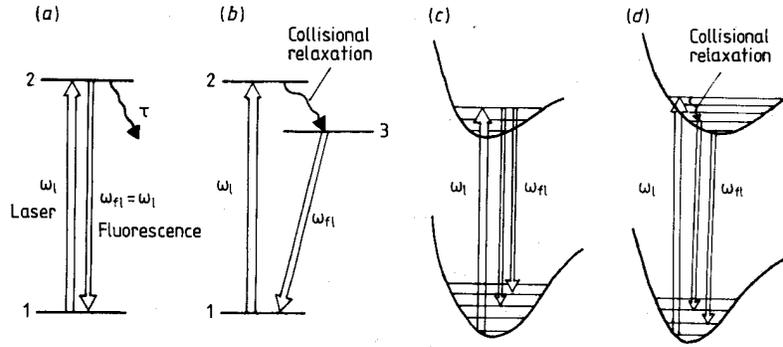


Abbildung 4.6: Schemata der Excitation und Fluoreszenz von Atomen (a),(b) und Molekülen (c),(d) [Leto86]

sind zwei Wege des experimentellen Vorgehens möglich: Es kann mit derselben Wellenlänge angeregt werden auf der Fluoreszenz stattfindet (Abbildung 4.6a) oder aber, das Fluoreszenzlicht eines tieferliegenden Zustands wird beobachtet in den das Atom zuvor strahlungslos zerfällt (Abbildung 4.6b).

Im ersten Fall ist die Unterdrückung des Anregungslichts nur geometrisch oder zeitlich möglich, indem z.B. im rechten Winkel zum Anregungslaser beobachtet oder mit einer getageten Kamera erst möglichst spät im oder sogar nach dem Laserpuls detektiert wird. Auf diese Weise sind Unterdrückungsfaktoren des Untergrunds von

$$\beta = \frac{P_{Back}}{P} \approx 10^{-10} - 10^{-13} \quad (4.18)$$

möglich, was zu einer minimalen Dichte von ca. $3 \cdot 10^3$ Atomen cm^{-3} führt. Dies entspricht 10 Atomen im Wechselwirkungsvolumen eines typischen Experiments. Erreicht wurden diese Werte z.B. bei der Messung der Fluoreszenz von Uran.

Bei der zweiten Methode kann das Fluoreszenzlicht durch zusätzliche dispersive Elemente oder Langpaßfilter vom Anregungslicht getrennt werden und es wird eine noch bessere Untergrundunterdrückung erreicht. Allerdings wird die Zyklusdauer durch den zusätzlichen Übergang zum intermediären Zustand meist länger und somit sinkt η_{fluor} . Bei einem hinreichen hohen (Puffer)gasdruck oder in Flüssigkeiten wird dieses Problem vermieden. Im Fall von Na und Ba Atomen wurde eine Empfindlichkeit von 10 Atomen cm^{-3} bzw. 0.2 Atomen im Wechselwirkungsvolumen erreicht. Diese extrem hohe Empfindlichkeit erlaubt die Detektion eines einzelnen Atoms, das die Wechselwirkungszone durchquert.

Beispiel Einzel-Atom Detektion: (**bitte mitschreiben!**)

In Flüssigkeiten zeigen Atome normalerweise keine Fluoreszenz, da starkes Quenching (siehe S.102) stattfindet. Ausnahmen sind die Lanthaniden und Actiniden, da fluoreszierende Übergänge innerhalb der f-Schale ablaufen, die durch die äußere d-Schale gegen das Lösungsmittel abgeschirmt ist. Wie schon aus Tabelle 4.1 hervorgeht, ergeben sich für die Fluoreszenzdetektion von Molekülen einige Empfindlichkeits-hemmende Faktoren. Die Zustandsdichte im Molekül ist im Allgemeinen sehr viel höher als im Atom. Dies hat mehrere Auswirkungen. Zum einen verteilt sich die Oszillatorstärke von ca. $1.1 \text{ eV} \text{ \AA}^2$ pro Atom (*Thomas-Reiche-Kuhn Regel*) auf viele Absorptionslinien und der Wirkungsquerschnitt für eine bestimmte Linie ist dann viel geringer als in einem Atom mit nur wenigen Übergängen. Weiterhin unterscheiden sich Übergänge im Atom und Molekül in der Dauer bis der Grundzustand wieder erreicht ist und für einen weiteren Absorptions-/Fluoreszenzzyklus zur Verfügung steht. Im Atom ist dies nach typischerweise $\sim 10 \text{ ns}$ der Fall. Im Molekül treten oftmals Relaxationsketten über viele Zustände auf und u.U. werden sogenannte ‚dunkle Zustände‘ bei Übergängen vom Singulett ins Triplett System (oder umgekehrt) bevölkert. Außerdem sind für viele Übergänge die *Franck-Condon Faktoren* sehr ungünstig und folglich die Lebensdauern lang. Die Relaxation bis in den zur Fluoreszenzanregung geeigneten (Grund-)zustand kann dann ms - s dauern. Entsprechend steht das Molekül auch nur für wenige wiederholte Anregungen zur Verfügung, während ein Atom unter gleichen Bedingungen bis zu 10^8 Photonen pro Sekunde aussendet. Weiterhin können Quenchprozesse (siehe unten) und photochemische Transformationen oftmals die Effizienz der Fluoreszenz um einige Größenordnungen senken. Die erreichbare Sensi-

tivität ist der eines gewöhnlichen Massenspektrometers vergleichbar. Allerdings können Fluoreszenzübergänge selektiv auf bestimmte elektronische, vibratorische und sogar rotatorische Zustände abgestimmt werden.

Beispiele: (a) Bei der Reaktion $\text{Ba} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{O}$ wird eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Schwingungsmoden im BaO Molekül nach Anregung mit einem Dye-Laser erreicht. Hierbei sind $5 \cdot 10^4$ BaO Moleküle cm^{-3} je Vibrations/Rotations Zustand erforderlich (V,J). Der Laserpuls ‚probet‘ die Besetzung bestimmter Zustände vor der Relaxation durch Stöße.

(b) OH ist in der Atmosphärenchemie von besonderer Wichtigkeit, insbesondere spielt es eine Rolle bei der Umwandlung von CO in CO₂. Massenspektrometrische Detektion ist jedoch aufgrund der Omnipresenz von Wasser und der Bildung von OH im Spektrometer schwierig. Spektroskopisch ist OH mittels seiner starken Bande bei ~ 300 nm leicht zu erfassen. In der Flamme eines Bunsenbrenners konnte auf diese Weise die Besetzungsverteilung bestimmter Vibrations/Rotationsniveaus gemessen werden. Außerdem erlaubt die Fokussierung des Laserstrahls eine räumliche Auflösung $< 100 \mu\text{m}$.

Abschließend vergleicht Tabelle 4.3 typische Anwendungsgebiete und Leistungsfähigkeiten der verschiedenen linearen Methoden.

Tabelle 4.3: Vergleich der Charakteristika verschiedener linearer Spektroskopiemethoden [Leto86]

Characteristics	Absorption method	Intracavity absorption	Opto-acoustic method	Fluorescence method
Field of applications	Absorption lines in visible and IR ranges	Absorption lines in visible and near IR ranges	Vibrational-rotational and electronic lines of molecular absorption	Electronic transitions in UV and visible range
Spatial resolution	Low	Low	Low	Up to λ^3 (practically about 10^{-6} cm^{-3})
Sensitivity	Up to 10^2 atoms or 10^8 molecules	10^5 atoms	10^8 – 10^9 molecules	Up to a single atom in quantum state
Temporal resolution	1 s	10^{-6} s	10^{-3} s	10^{-4} s (in principle up to)

4.2 TECHNISCHE DETAILS DER (FLUORESZENZ-)SPEKTROSKOPIE

Entsprechend der Auswahlregeln (§ A.2) für elektronische Übergänge unter Wirkung des elektrischen Dipoloperators (Photonenemission) gibt es ‚erlaubte‘ und ‚verbotene‘ Übergänge. Ein Kriterium ist der Erhalt des Spins, d.h ein Triplett Zustand muß wieder in einen Triplett Zustand übergehen und darf nicht zu einem Singulett Zustand ‚kreuzen‘. Das zweite Kriterium ist der Wechsel der *Parität*, also der Symmetrie des Zustands. Da das Photon ein *händiges* Teilchen ist und somit ungerade Parität besitzt und die Parität eine multiplikative Quantenzahl ist, muß der Endzustand die entgegengesetzte Parität des Ausgangszustands haben. Ist dies nicht der Fall, spricht man von einem *Paritäts-verbotenen* oder *Laporte-verbotenen* Übergang. ‚Verbotene‘ Übergänge können im ungestörten, reinen System auch tatsächlich nicht ablaufen. Allerdings wird dieses Verbot durch externe Faktoren (Stöße) oder Zustandsmischungen (speziell bei schweren Atomen oder Molekülen) aufgeweicht und die Übergänge können ablaufen, allerdings meist mit sehr viel geringeren Raten als bei erlaubten Übergängen:

Übergang	relative Ratenkonstante [s ⁻¹]
Spin und Laporte verboten	1
Spin erlaubt, Laporte verboten	100
Laporte erlaubt, Spin verboten	1000
Spin und Laporte erlaubt	100.000

Man spricht streng genommen nur bei schnellen, erlaubten Übergängen von *Fluoreszenz* (~ 10 ns), bei langsamen, verbotenen Übergängen dagegen von *Phosphoreszenz* (ms – s).

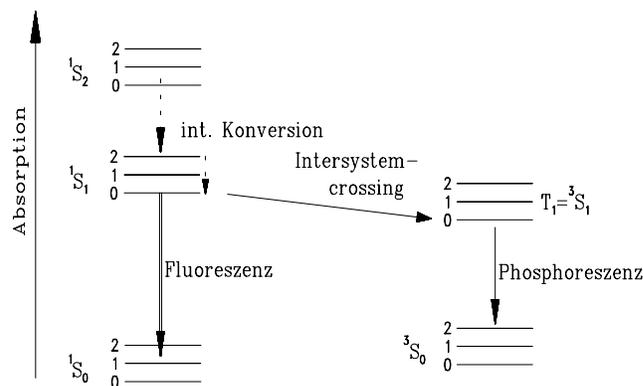


Abbildung 4.7: Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind in einem Jablonski-Diagramm schematisiert. Der Anregung folgt eine schnelle interne Konversion und dann entweder schnelle Fluoreszenz über einen erlaubten Kanal oder Phosphoreszenz bestehend aus (langsamem) ‚Intersystem-Crossing‘ und Zerfall im Triplett System.

In der spektroskopischen Praxis ist die Nomenklatur allerdings aufgeweicht und man findet häufig auch für langsame Prozesse den Begriff Fluoreszenz. Das *Jablonski-Diagramm* in Abbildung 4.7 veranschaulicht die Vorgänge. Die Absorption eines Photons ist ein schneller Prozess ($< \text{ps}$) und bevölkert einen hochliegenden Zustand der zumindest in der kondensierten Phase innerhalb weniger ps durch interne Konversion teilweise relaxiert. Sehr oft ist diese interne Konversion vor dem Einsetzen der Fluoreszenz (typische Lebensdauern 10 ns) schon komplett abgeschlossen. Ein Übergang ohne Spinwechsel (hier innerhalb des Singulett Systems) ist erlaubt (Fluoreszenz). Ein Übergang (*Intersystem-crossing*) zum Triplett Zustand mit anschließender Photonenemission ist sehr viel langsamer (Phosphoreszenz).

Spiegel-Regel

Ein grundlegender Unterschied zwischen Absorptions- und Emissionsspektroskopie kann ebenfalls anhand dieses Diagramms erklärt werden. Das Absorptionsspektrum reflektiert die (angeregten) Zustände S_1 , das Emissionsspektrum hingegen die Unterniveaus des Grundzustandes S_0 ! Nur weil elektronische Anregungen die vibratorischen Zustände meist nicht stark ändern, sehen Absorptions- und Emissionsspektrum oftmals ähnlich aus. Dies ist aber nicht immer der Fall.

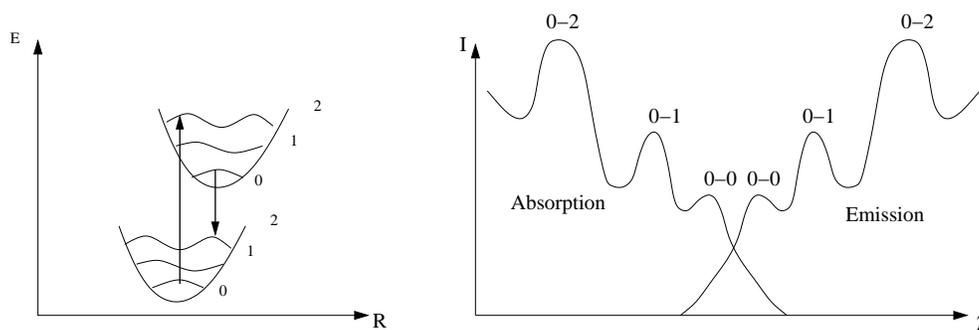
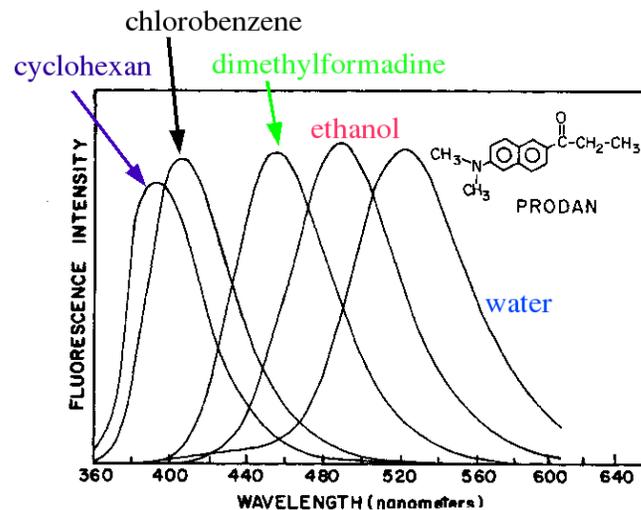


Abbildung 4.8: Bei schneller innerer Konversion erscheinen Absorptions- und Emissionsspektrum aufgrund des Franck-Condon Prinzips gespiegelt

Hat man eine sehr schnelle Konversion innerhalb der elektronischen Bänder, führt das Franck-Condon Prinzip zu einer Spiegelung von Emissions- und Absorptionsspektrum: Im Beispiel aus Abbildung 4.8 erfolgen sowohl die Absorption als auch die Emission bevorzugt vom jeweiligen Unterszustand $|0\rangle$ nach $|2\rangle$. Das entspricht einer relativ hohen Energie bei der Absorption und einer niedrigen bei der Emission. Abweichungen von dieser Regel weisen auf eine Umkonfiguration im angeregten Zustand hin.

Stokes' Shift

Im Zusammenhang mit Fluoreszenz bedeutet die *Stokesche Verschiebung* ganz generell einen Energieverlust zwischen Anregung und Emission (hat also nicht die spezielle Bedeutung wie beim Raman Effekt in § 3.9). Entdeckt wurde sie 1852 in Cambridge von STOKES als er Sonnenlicht durch ein Blaufilter hindurch eine Chinin-Probe bestrahlen ließ. Das anregende Licht hatte also ca. 400 nm. Die Emission konnte durch ein Gelbfilter (in diesem historischen Fall ein Glas Wein) beobachtet werden, war also stark rotverschoben. Aufgrund der inneren Konversion im angeregten Zustandsband hin zu niedrigerer Energie hat das emittierte Photon weniger Energie als das anregende. Außerdem muß der Endzustand nicht der Grundzustand sein sondern kann höher liegen, was ein weiteres Energiedefizit des Fluoreszenzphotons zur Folge hat. Für Substanzen in Lösung hängt die Stärke dieses Effektes maßgeblich vom Lösungsmittel ab, welches auch auf die Lage vor allem der äußeren Niveaus Einfluß nimmt. Man spricht in diesem Zusammenhang von Excited-State Relaxation. Wie stark dieser Effekt sein kann verdeutlicht Abbildung 4.9. Nach einer Anregung mit $\lambda = 350$ nm variiert die Emission je nach Lösungsmittel zwischen 380 nm und 531 nm! Dies ist u.a. bei der Wahl des Lösungsmittels für Farbstofflaser von großer Bedeutung (§ 4.3).



Solvent	ϵ	n	Δf^a	$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ (cm $^{-1}$) ^b	λ_{\max} ^c
Hexane	1.874	1.372	0.0011	35	350.4
Methanol	33.1	1.326	0.3098	9740	531.1

Abbildung 4.9: Stokes' Shift verschiedener Lösungsmittel

Fluoreszenzlebensdauern

Analog den konkurrierenden Zerfällen in der Kernphysik ist bei der Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern zu beachten, ob neben der Fluoreszenz mit Rate Γ ein weiterer (u.U. strahlungsloser) Kanal parallel das angeregte Niveau mit Rate k entvölkert (Abbildung 4.10). Dieser Prozeß wird beschrieben durch die Ratengleichung

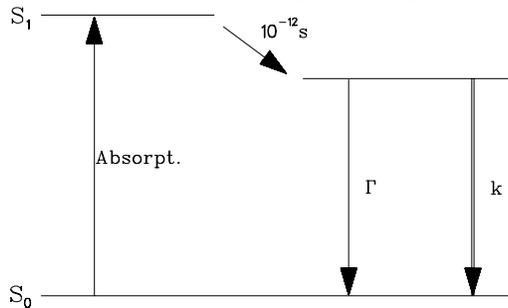


Abbildung 4.10: Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer verkürzt sich, wenn ein (strahlungsloser) konkurrierender Übergang das angeregte Niveau parallel entvölkert

$$\frac{\partial}{\partial t} N_{S_1} = -N_{S_1} \Gamma - N_{S_1} k \quad (4.19)$$

mit der Lösung

$$N_{S_1} = N_{S_1}(t=0) e^{-(\Gamma+k)t} \quad (4.20)$$

Die Effizienz (Quantenausbeute) des Prozesses ist

$$\eta = \frac{\Gamma}{\Gamma + k} \quad (4.21)$$

und die intrinsische Lebensdauer $\tau_0 = 1/\Gamma$ verkürzt sich zu

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k} \quad (4.22)$$

Ein Anwendungsbeispiel sind Szintillatoren (wie der Flüssigszintillator POPOP: 1,4-Di-2'-(5-phenyloxazolyl)-benzol), die eine hohe Quantenausbeute haben müssen und daher einen schnellen optischen Übergang benötigen (typ. $\tau_0 \leq 1$ ns).

Die Quanteneffizienz von Phosphoreszenz in Lösung ist aufgrund der langen Lebensdauer von $\tau_0 \sim \mu\text{s} - \text{ms}$ bei konkurrierenden Energieverlust-Prozessen mit $1/k \sim \text{ns}$ (sogenanntes ‚Quenching‘) normalerweise sehr klein ($\eta \sim 10^{-6}$). Insbesondere NO_2 -Gruppen führen zu starkem Quenching von Aromaten und die OH-Schwingung quencht die Fluoreszenz einiger Metallionen (Eu^{3+} , Cm^{3+}).

Zeitskala molekularer Prozesse

Bei Fluoreszenz in Flüssigkeiten hängt der Einfluß eines Lösungsmittelmoleküls von seiner Entfernung vom fluoreszierenden Atom/Molekül ab. Die Absorption ist ein sehr schneller Prozeß (ps), d.h. die Bewegung aller Moleküle ist ‚eingefroren‘. Nur Moleküle in einer eng benachbarten Solvatationshülle können hier das Zentralatom/molekül beeinflussen. Anders sieht es bei der Fluoreszenz aus. Während der langen Lebensdauer im angeregten Zustand können durch Diffusion auch weit entfernte ($> 100\text{\AA}$) Lösungsmittelmoleküle das Zentralatom erreichen, durch Austauschprozesse in die innere Solvatationshülle gelangen und dort Einfluß nehmen. Daher reagiert die Fluoreszenzdetektion weitaus empfindlicher auf Lösungsmittelfekte als die Absorptionsspektroskopie.

Beispiel O₂-Quenching: (**bitte mitschreiben!**)

Einiges zum Quenchprozeß

Bei den oben diskutierten *Quenchprozessen* handelt es sich um eine Reaktion des angeregten Zustandes (Excited State Reaction). Energie wird von dem angeregten Atom oder Molekül auf benachbarte Moleküle oder Atome (z.B. Fe) strahlungslos übertragen und durch diesen Energieverlust kann das Zentralatom nicht mehr fluoreszieren. Man unterscheidet zwischen zwei Formen des Quenching, dem *dynamischen* Quenching bei dem Stöße von Zentralatom und Quencher zum Energieverlust führen und dem *statischen* Quenchen, bei dem durch chemische Reaktionen nichtfluoreszierende Komplexe gebildet werden.

Betrachten wir zunächst den dynamischen Fall. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität F als Funktion der Konzentration von Quenchern $[Q]$ und der ungestörten Fluoreszenzintensität F_0 kann analog der Quantenausbeute bei der Fluoreszenz (Gleichung (4.21)) beschrieben werden:

$$F = \frac{\Gamma}{\Gamma + k[Q]} F_0 \quad (4.23)$$

Dies führt durch Umformung und Ausnutzung von $\Gamma = 1/\tau_0$ zur *Stern-Volmer Gleichung*

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k\tau_0[Q] \quad (4.24)$$

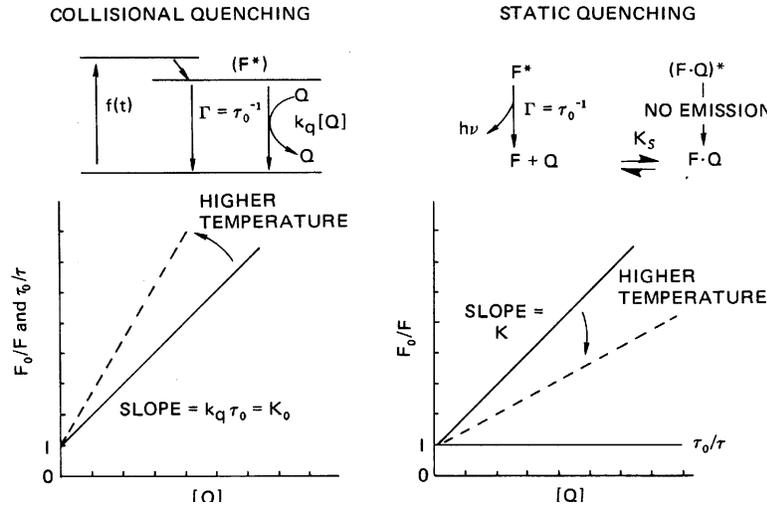


Abbildung 4.11: (a) Dynamisches (collisional) Quenching zeigt eine Abhängigkeit sowohl der Fluoreszenzintensität als auch der Fluoreszenzlebensdauer von der Konzentration des Quenchers. (b) Beim statischen Quenchen (Bildung nicht-fluoreszierender Spezies) hingegen bleibt die Lebensdauer unverändert und nur die Fluoreszenzintensität sinkt mit zunehmender Konzentration des Quenchers. Während beim dynamischen Quenchen eine Erhöhung der Temperatur die Konzentrationsabhängigkeit verstärkt, wird diese beim statischen Quenchen mit steigender Temperatur weniger ausgeprägt (Erklärung siehe Text) [Lako99]

bzw.

$$\frac{F_0}{F} = \frac{1}{1 + k_D[Q]} \quad ; \quad k_D = k\tau_0 \tag{4.25}$$

wobei der 'k_D'-Wert in diesem Fall aus den Ratenkonstanten von Fluoreszenz und Quenching folgt.

Beim statischen Quenchen, also der Bildung von nicht fluoreszierenden Komplexen, betrachten wir die Abhängigkeit der Komplexbildungsrate von der Konzentration des Quenchers:

$$k_S = \frac{[F - Q]}{[F][Q]} = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F_0]}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \tag{4.26}$$

Dies führt zu einer funktional gleichen Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration wie beim dynamischen Quenchen (Gl. (4.25)).

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_S[Q] \tag{4.27}$$

Unterschieden werden können die beiden Prozesse aber anhand der Lebensdauern. Während beim statischen Quenchen die Lebensdauer gleich bleibt (es handelt sich ja um zwei getrennte Fraktionen und die fluoreszierende Fraktion behält ihre Lebensdauer) wird sie beim dynamischen Quenchen mit zunehmender Konzentration kürzer (immer stärker werdender Einfluß des strahlungslosen, 'dunklen, Zerfallskanals). Ebenfalls unterschiedlich ist das Temperaturverhalten. Beim dynamischen Quenchen steigt die Häufigkeit und Effizienz der Stöße mit zunehmender Temperatur und die Konzentrationsabhängigkeit wird stärker ($k \sim T/\eta$). Beim statischen Quenchen hingegen sinkt die Stabilität der (schwach gebundenen) nicht fluoreszierenden Komplexe und die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute wird schwächer (Abbildung 4.11).

Fluoreszenz Anisotropie

Im allgemeinen wird Fluoreszenzlicht räumlich isotrop emittiert. Es gibt jedoch einige wichtige Ausnahmen - und zwar immer dann, wenn die angeregten Moleküle starke (u.U auch induzierte) Dipolmomente haben. Fluorophore absorbieren bevorzugt Photonen, die parallel zum Übergangsmoment polarisiert sind. Dies führt zu einer selektiven Absorption im Ensemble. Daraus entsteht eine teilweise polarisierte Emission:

$$FA = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (4.28)$$

und

$$P_{ol} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (4.29)$$

Die Orientierung zwischen Anregungs- und Emissionsmoment hat typische Werte. Erfolgt nun eine Störung des Systems durch zusätzliche Einflüsse, so verändert sich diese relative Orientierung durch Rotationsdiffusion und Anregungsaustausch. Dieser Effekt ist vergleichbar mit der $\gamma\gamma$ -Winkel Korrelations-Spektroskopie in der Kernphysik. Man benutzt dies zur Volumenbestimmung großer Moleküle:

$$r = \frac{r_0}{1 + \tau/\Phi} \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{\eta V}{k_B T} \quad (4.30)$$

V ist das Molekülvolumen.

4.3 DER FARBSTOFF-LASER

Der Farbstofflaser war lange Zeit der wichtigste über einen weiten Bereich durchstimmbare Laser. Je nach Ausführung ist mit ihm der Bereich zwischen ca. 1200 nm und 320 nm, mit Frequenzverdopplung, und -mischung (§ 4.4) zwischen ca. 3000 nm und 200 nm zugänglich. Das aktive Lasermedium besteht aus Farbstoff(Dye-)molekülen mit hoher spektraler Absorption (bis zu $80.000\text{l}^{-1}\text{mol cm}$), breiten Emissionsbanden (Abb. 4.12) und hoher Quantenausbeute. Wichtig ist, daß die Fluoreszenzemission nicht mit der Absorptionsbande überlappt, da

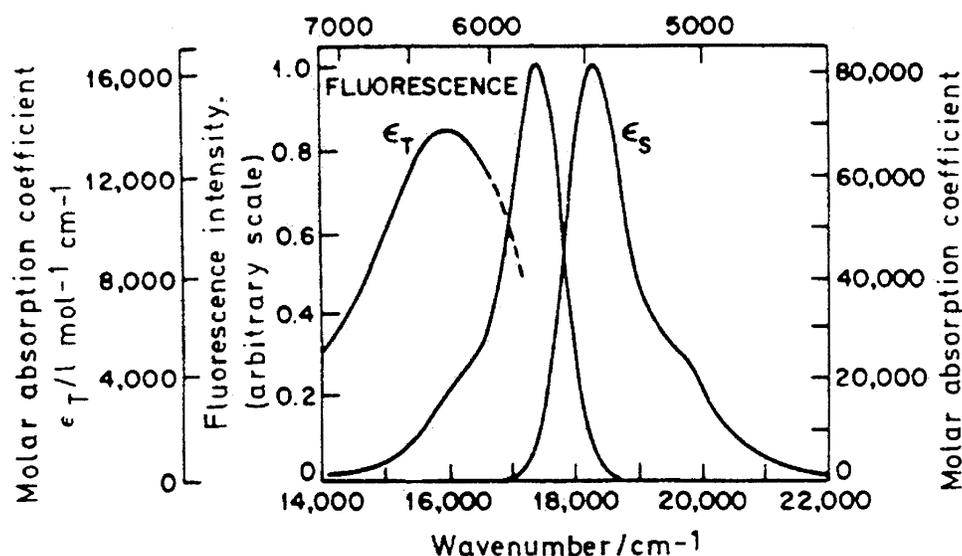


Abbildung 4.12: Absorptions- und Emissionsbande des Farbstoffs Rhodamin B

sonst emittierte Photonen vom Dye selbst wieder absorbiert werden. Am Beispiel des Rhodamin B sieht man, daß die Emission zwischen Triplett- (ϵ_T) und Singulett (ϵ_S) Emission zu liegen kommt und gemäß der Spiegelregel (S. 99) symmetrisch zur Singulettabsorptionskurve verläuft. Farbstoffe werden in organischen Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol, DMSO, Dioxan) gelöst (Stokes Shift! siehe S. 100) und typischerweise von einem primären Festfrequenzlaser hoher Energie angeregt (gepumpt). Früher übernahmen Stickstofflaser (Pulsbetrieb) oder Argon-Ionen Laser (cw) diese Aufgabe, heute meist Nd:YAG Laser bzw. Excimer Laser), z.T. aber auch Blitzlampen. Die meisten Farbstoffe sind organische Moleküle mit planarem Skelett mit delokalisierten konjugierten π -Elektronen. Das höchste bestetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) liegen dicht beieinander (Abb. 4.13), so daß der Übergang $S_0 - S_1$ (1) in den sichtbaren Spektralbereich

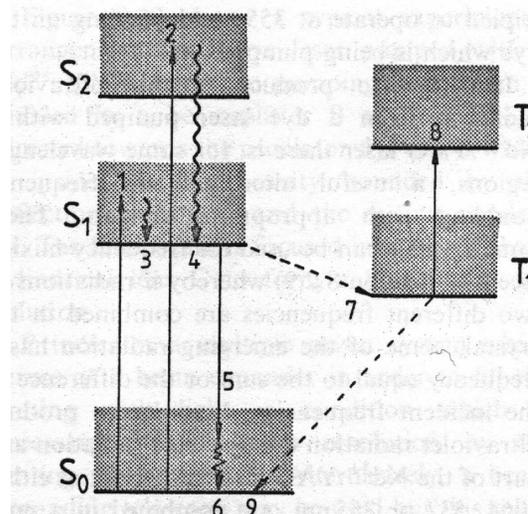


Abbildung 4.13: Das Farbstoffmolekül stellt ein 4-Niveausystem dar. Die optische Anregung erfolgt in die S_1 oder S_2 Bande von wo aus eine schnelle Relaxation in das unterste Vib/Rot-Niveau von S_1 erfolgt. Die Fluoreszenz zu S_0 wird beim Lasing genutzt. I.A. wird ein höherliegendes Vib/Rot-subniveau des S_0 erreicht und von dort erfolgt eine schnelle Relaxation in den Grundzustand.

fällt. Zu jedem elektronischen Niveau gibt es viele Rotations- und Vibrationsniveaus und durch Stoßverbreiterung entstehen kontinuierliche Banden. Eine Bevölkung des S_1 Niveaus ist auch durch Pumpen vom S_0 in das S_2 Niveau (2) mit anschließender schneller (typ. ~ 10 ps) Relaxation in das untere vibronische S_1 Niveau (3,4) möglich. Von dort erfolgt der optische Übergang in ein Vibrations/Rotationsniveau des S_0 -Niveaus (5). Dieser Übergang hat typischerweise Lebensdauern um 10 ns und wird für das Lasing genutzt. Eine Relaxation in das unterste Vibrations/Rotationsniveau erfolgt innerhalb von typischerweise ~ 10 ps (6). Als Konkurrenzprozeß ist auch der Übergang in das Triplett System durch Zustandsmischung oder Stoß-Energieübertragung möglich (7). Da der Übergang zurück ins Singulett System (9) verboten ist, dauert dieser sehr lang (100 ns - 1 ms) und führt zur Entvölkerung der für das Lasing zur Verfügung stehenden Molekülniveaus. Auch eine Anregung innerhalb des Triplett Systems ist möglich (8), allerdings meist ungewünscht, da dies u.U. erzeugtes Fluoreszenzlicht absorbiert. Über die Zeit gelangt ein beträchtlicher Anteil der Farbstoffmoleküle ins Triplett-System. Diese Moleküle benötigen Zeit um in den Singulett Grundzustand zurückzukehren. Laserfarbstoff wird daher in Kreisläufen umgepumpt, so daß ein Molekül erst nach mehreren Sekunden wieder in den Pumpstrahl gelangt. Zu diesem Zeitpunkt befindet es sich bereits wieder im Grundzustand. Zudem erlaubt das Umpumpen eine effiziente Kühlung der Farbstofflösung.

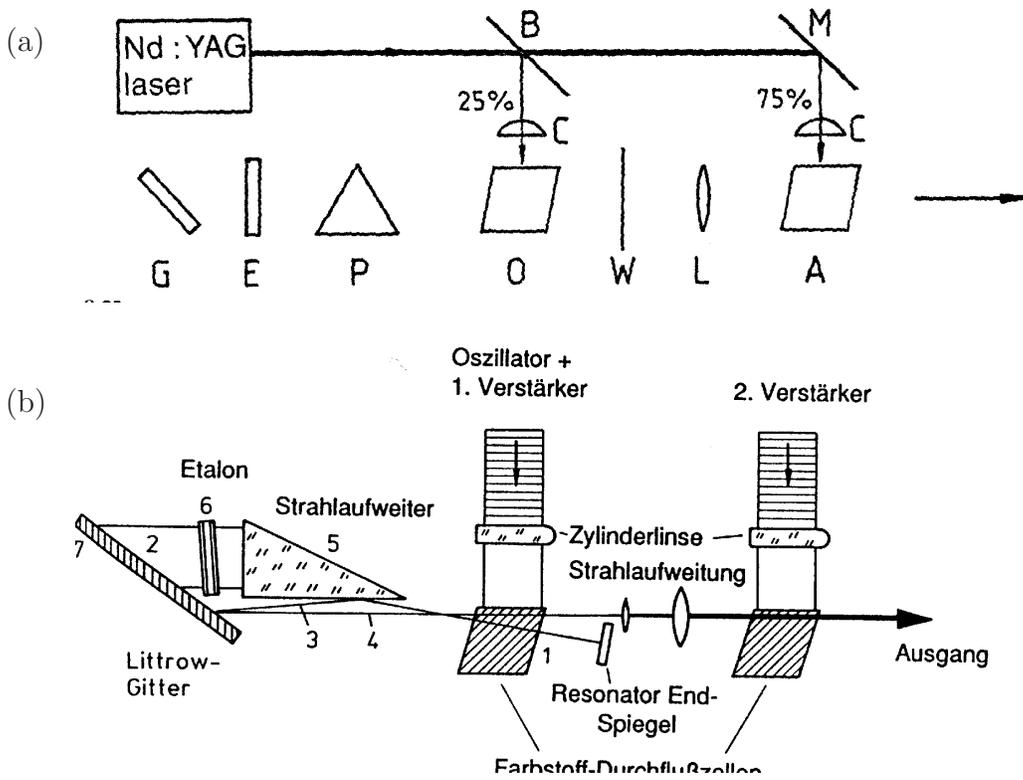


Abbildung 4.14: (a) Prinzipskizze eines Dye-Laser Aufbaus: B: Strahlteiler, C: Konvexlinse (zyl.), G: Gitter, E: Etalon (optional für schmalbandige Emission), P Prisma (Strahlaufweitung), O: Oszillatorzelle, W: Resonatorendspiegel, L: Linse/Teleskop zur Strahlanpassung, A: Verstärkerzelle, M: Umlenkspiegel. (b) Beispiel des Lambda Physik Lasers FL3002.

Abbildung 4.14a zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Dye-Lasers. Ein Teil des Pumplichts wird in die Oszillatorküvette geleitet, in der eine relativ konzentrierte Farbstofflösung umläuft¹. Die Oszillatorküvette befindet sich im Resonator, der durch ein optisches Gitter (G) und einen Endspiegel (W) gebildet wird. Durch Kippen des Gitters wird die Wellenlänge des Resonators verändert. Nur für diese Wellenlänge ist der Resonator auch tatsächlich resonant und verstärkt das Licht durch *stimulierte Emission*. Auf allen anderen Wellenlängen des $S_1 \rightarrow S_0$

¹Die Konzentration ist so gewählt, daß 99% des Pumplichts innerhalb der zur Verfügung stehenden Schichtdicke (typ. 1 mm) absorbiert wird.

Übergangs ist nur Superradianz möglich. In einer zweiten Zelle, in der weniger konzentrierte Farbstofflösung umläuft, wird das Licht verstärkt (entwickelt 1972 von T. HÄNSCH). Diese zweistufige Verstärkung verringert das Problem der Superradianz (siehe S. 30). In Abbildung 4.14b ist ein spezieller Laser (FL3002 der Firma LambdaPhysik) skizziert, der eine dreistufige Verstärkung benutzt.

Die meisten Dye Laser arbeiten gepulst, da es hier viel einfacher ist, die Lasing-Schwelle zu erreichen. Durch das Fourier Limit ist man allerdings z.B. für 10 ns auf ca 100 MHz Bandbreite beschränkt. Schmalere Emission erlaubt der cw Dye Laser (Ar^+ -Laser gepumpt) mit Ausgangsleistungen bis zu 1 W. Der technische Aufwand ist deutlich höher und das Arbeiten unangenehmer, da die Dye-Lösung nicht in einem geschlossenen Kreislauf sondern in einem dünnen Strahl in der Luft geführt wird.

4.4 FREQUENZVERDOPPLUNG

Beim Durchgang durch einen (transparenten) Festkörper folgen die Elektronen dem elektrischen Feld \mathcal{E} einer Lichtwelle und dies verursacht eine Verformung der Elektronenhüllen. Dies kann man ausdrücken als induzierte Dipolmomente oder *Polarisation*² \vec{P}_D . Sie hat neben den linearen auch nichtlineare Anteile, also Anteile die höheren Potenzen von \mathcal{E} proportional sind.

$$|\vec{P}_D| = \epsilon_0 [\chi^{(1)}\mathcal{E} + \chi^{(2)}\mathcal{E}^2 + \dots] \quad (4.31)$$

$\chi^{(i)}$ sind die Koeffizienten der Suszeptibilität, die mit höherer Ordnung schnell abnehmen. Für Festkörper ist typisch $\chi^{(1)} \approx 1$, $\chi^{(2)} \approx 10^{-12} \text{mV}^{-1}$, $\chi^{(3)} \approx 10^{-21} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$. Nichtlineare optische Suszeptibilitäten treten nur in Kristallen, Flüssigkristallen und anderen *anisotropen* Medien auf.

Werden in einen Kristall zwei ebene Wellen der Form

$$\mathcal{E}^{(1)} = \mathcal{E}_1 \cos(\omega_1 t + k_1 z) \quad \text{und} \quad \mathcal{E}^{(2)} = \mathcal{E}_2 \cos(\omega_2 t + k_2 z) \quad (4.32)$$

eingestrahlt, so folgt aus Gl. (4.31) an einem festen Ort (z.B. $z=0$)

$$|\vec{P}_D^{(2)}(\omega)| = \epsilon_0 [\mathcal{E}_1^2 \cos^2(\omega_1 t) + \mathcal{E}_2^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t)] \quad (4.33)$$

$$= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \left[\underbrace{(\mathcal{E}_1^2 + \mathcal{E}_2^2)}_{(1)} + \underbrace{\mathcal{E}_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \mathcal{E}_2^2 \cos(2\omega_2 t)}_{(2)} \right] \quad (4.34)$$

$$+ \left[\underbrace{2\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t}_{(3)} + \underbrace{2\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t}_{(4)} \right] \quad (4.35)$$

Es entstehen also (1) ein konstanter Term, (2) Anteile mit $2\omega_1$ und mit $2\omega_2$, die dem jeweiligen Quadrat der eingestrahlten Intensität (P) proportional sind ($P(2\omega_i) \propto P^2(\omega_i)$) sowie (3) Summen- und (4) Differenzanteile, die proportional dem Produkt der eingestrahlten Lichtintensitäten sind ($P(\omega_1 \pm \omega_2) \propto P(\omega_1)P(\omega_2)$). Allgemeiner ausgedrückt bilden die Suszeptibilitätskoeffizienten $\chi^{(n)}$ Tensoren $n + 1$ -ter Stufe:

$$P_D^i = \epsilon_0 \left[\sum_{k=1}^3 \chi_{ik}^{(1)} \mathcal{E}_k + \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \dots \right] \quad (4.36)$$

Der quadratische Term wird bestimmt durch den Tensor dritter Stufe $\chi_{ijk}^{(2)}$ mit der Symmetrie $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$. Dies heißt insbesondere, daß eine Welle mit linearer Polarisation nichtlineare

²Hier ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente gemeint. Diese ist nicht zu verwechseln mit der Polarisation als Schwingungsebene (z.B. einer Lichtwelle).

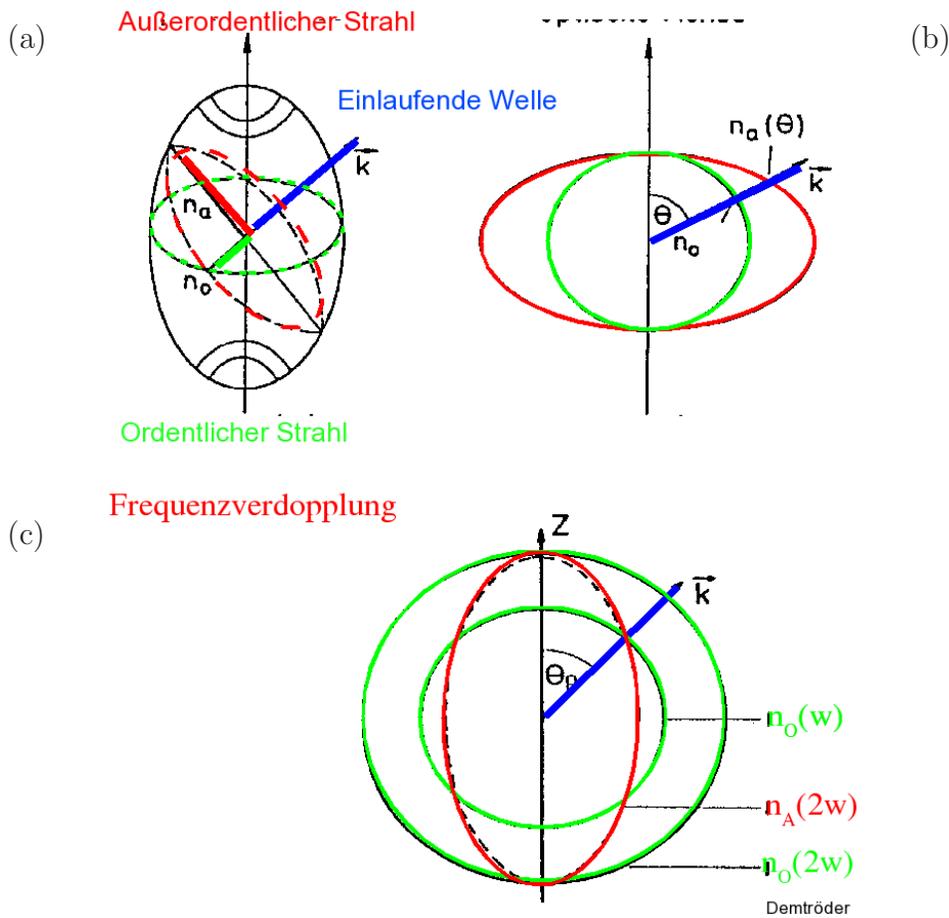


Abbildung 4.15: (a) Im doppelbrechenden Kristall haben ordentlicher und außerordentlicher Strahl verschiedene Brechungsindices. Der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls hängt vom Winkel θ_P zwischen einlaufender Welle und Kristallachse ab. (b) Blick ‚von oben‘ auf (a). (c) Der Winkel θ_P wird so gewählt, daß die Grundwelle und die zweite Harmonische den gleichen Brechungsindex haben [Demt00]

Effekte in einer Ebene senkrecht zu ihrer Polarisation bewirken kann. Beim KDP (Kaliumdihydrogenphosphat: KH_2PO_4) steht in der Tat die Polarisation der erzeugten frequenzverdoppelten Welle senkrecht zu der Polarisations Ebene der Grundwelle:

Beispiel KDP: **(bitte mitschreiben!)**

Nun ist aber im Allgemeinen der Brechungsindex eines Festkörpers abhängig von der Frequenz des Lichts (Dispersion). Dies gilt auch für nichtlineare Kristalle. Die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium mit Brechungsindex n beträgt $v(\omega) = c/n(\omega)$ und die Wellenlänge des Lichts berechnet sich gemäß $\lambda = 2\pi c/\omega n(\omega)$. Wellen verschiedener Frequenz propagieren also mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und das hat zur Folge, daß ein frequenzverdoppelter Strahl nicht genau die halbe Wellenlänge der Grundwelle hat, was wiederum dazu führt, daß Grundwelle und Verdoppelte nicht phasenstarr verknüpft sind und es Zonen positiver aber auch Zonen negativer Interferenz gibt. Das natürlich senkt erheblich die Effizienz der Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG). Eine elegante Abhilfe schafft die Verwendung doppelbrechender Kristalle.

Doppelbrechung

Ein *doppelbrechender Kristall* besitzt für senkrecht (*ordentlich*) und parallel (*außerordentlich*) zum Hauptschnitt (=Ebene aus Einfallrichtung und optischer Achse) polarisiertes Licht verschiedene Brechungsindizes. Dies verdeutlicht Abbildung 4.15a. Im optisch einachsigen doppelbrechenden Kristall ist der ordentliche Brechungsindex $n_x = n_y = n_o$ für alle Richtungen gleich. Der außerordentliche Brechungsindex n_A hingegen hängt von der Stellung der Kristallachse zum Strahl (θ_P) ab (Abbildung 4.15b). Bei nicht zu großer Differenz der Brechungs-

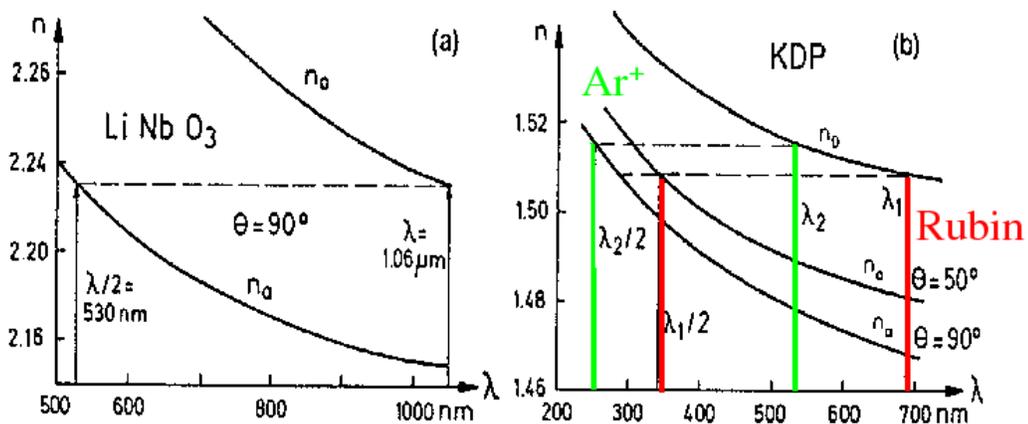


Abbildung 4.16: Wellenlängenabhängigkeit von ordentlichem und außerordentlichem Brechungsindex bei LiNbO_3 (a) und (b) KDP. Phasenanpassung kann beim Rubin-Laser bei 50° , beim Argonionen-Laser bei 90° erreicht werden [Demt00].

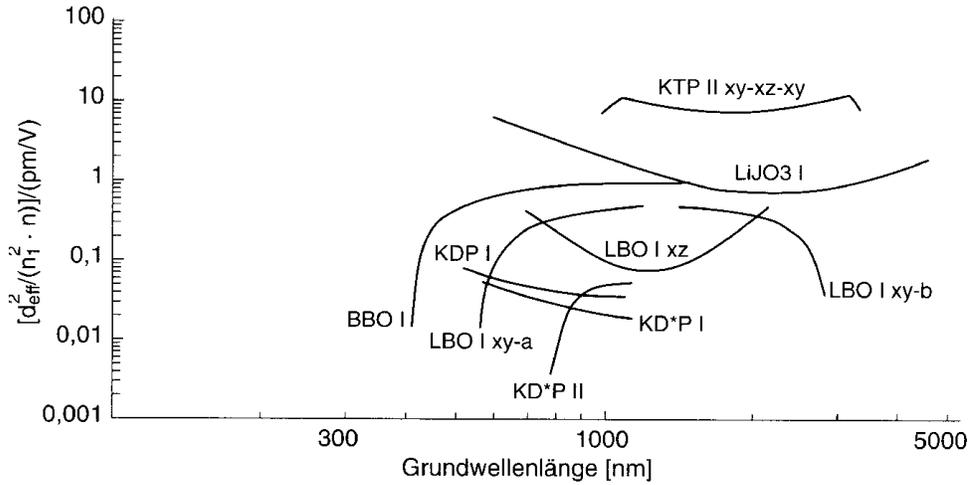


Abbildung 4.17: Nichtlineare optische Koeffizienten d_{eff} verschiedener Kristalle für phasengepaßte Frequenzverdopplung. [Eich02], nach Firma Gsänger

indices kann man dann durch Verändern von θ_P erreichen, daß Grundwelle und Verdoppelte trotz unterschiedlicher Frequenzen denselben Brechungsindex haben ($n_O(\omega) = n_A(2\omega)$). Da in diesem Fall beide Wellen immer mit gleicher Phase zueinander stehen, heißt dieser Vorgang *Phasenanpassung*.

Abbildung 4.16 veranschaulicht, wie n_O und n_A sich als Funktion von ω ändern für die Kristalle LiNbO_3 (a) und KDP (b). Mit einem Rubinlaser bei $\lambda = 694.3 \text{ nm}$ erzeugt man frequenzverdoppeltes Licht mit $\lambda = 397.15 \text{ nm}$. Die Grundwelle hat den ordentlichen Brechungsindex $n_O^G = 1.51$, die Verdoppelte $n_O^{SHG} = 1.53$. Wählt man $\theta_P = 50^\circ$, so ist der außerordentliche Brechungsindex $n_A^{SHG} = 1.51$ und beide Wellen sind in Phase. Für den kürzerwelligen Ar^+ -Laser ($\lambda = 530 \text{ nm}$) kann die Phasenanpassung erst bei $\theta_P = 90^\circ$ erreicht werden. Mit intensiven Lasern (I_1 gross) wurden bis zu 90% Wirkungsgrad erreicht. Bei vielen Anwendungen ist der Wirkungsgrad jedoch erheblich kleiner und im Bereich bis ca. 20% läßt sich die Intensität des verdoppelten Lichts I_2 abschätzen durch

$$I_2 = \frac{2\omega_1^2 d_{eff}^2}{c^3 \epsilon_0 n_1^2 n} I_1^2 l_{SHG}^2 \quad (4.37)$$

mit der Kristalllänge l_{SHG} und dem nichtlinearen Koeffizienten $d_{eff} \approx \epsilon_0 \chi^{(2)}$ der in Abbildung 4.17 für einige Kristalle angegeben ist.

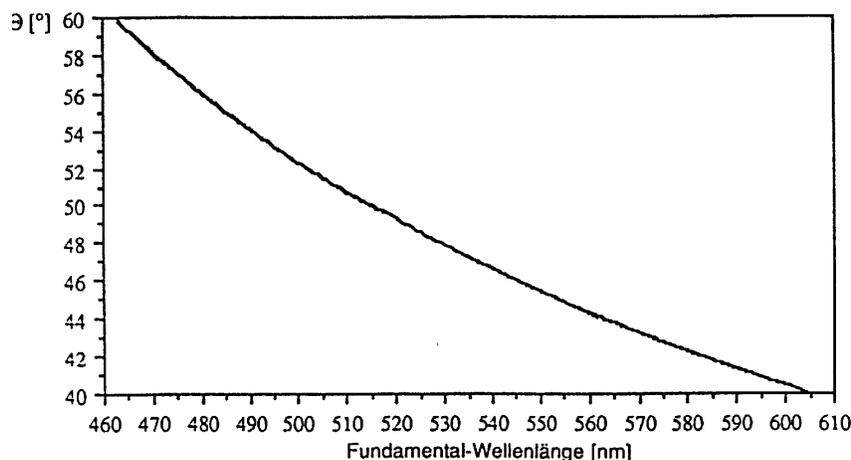


Abbildung 4.18: Phasenangepassungswinkel von BBO [Demt00]

Wichtig für das Arbeiten mit Frequenzverdopplern ist deren Zerstörschwelle. Da die Intensität des verdoppelten Lichts mit dem Quadrat der Lichtintensität des einfallenden Strahls steigt, sind hohe Leistungsdichten wünschenswert. Auf der anderen Seite darf natürlich der Kristall keinen Schaden nehmen. Tabelle 4.4 vergleicht die Werte gängiger Kristalle. Während KDP und der neuere, sehr effiziente Verdoppler KTP (Kaliumtitanylphosphat KTiOPO_4) recht geringe Zerstörschwellen haben, verträgt BBO (Betabariumborat $\beta - \text{BaB}_2\text{O}$) höhere Leistungsdichten und ist bis ins UVB transparent. BBO ist daher ein sehr beliebter Verdoppler für Grundwellenlängen $372 < \lambda < 650 \text{ nm}$ (Abbildung 4.18). Übertroffen wird er nur von dem sehr teuren Material LBO. Lithiumniobat (LiNbO_3) kann verwendet werden von 0.4 bis $4.2 \mu\text{m}$. Dessen Zerstörschwelle liegt jedoch noch deutlich unterhalb der von KDP. Für den infraroten Bereich werden Proustite Ag_3AsS_3 und CdSe verwendet.

Tabelle 4.4: Zerstörschwellen von Verdopplerkristallen bei 1053 nm und Pulslänge 1.3 ns [Eich02]

Kristall	Leistungsdichte GW cm^{-2}	Verhältnis
KTP	4.6	1.00
KDP	8.4	1.83
BBO	9.9	2.15
LBO	18.9	4.1

4.5 DER OPTISCHE PARAMETRISCHE OSZILLATOR

Eine weitere Anwendung nichtlinearer Prozesse in Kristallen ist der *optische parametrische Oszillator* (OPO). Hier werden aus einem Photon der Pumpwelle mit Energie E_P zwei Photonen unterschiedlicher Energie erzeugt (*Vier-Wellen Mischung*). Und zwar das sogenannte Signal-Photon mit der höheren Energie $E_S > \frac{1}{2}E_P$ und das Idler-Photon mit der niedrigeren Energie $E_I < \frac{1}{2}E_P$. Natürlich müssen Energie und Impuls erhalten sein, so daß gilt

$$\hbar\omega_S = E_P = E_S + E_I = \hbar\omega_S + \hbar\omega_I \quad (4.38)$$

$$\vec{k}_P = \vec{K}_S + \vec{K}_I \quad (4.39)$$

wobei durch diese Gleichungen (ω_I, k_I) und (ω_S, k_S) festgelegt sind. Der OPO Prozeß kann anschaulich als eine Umkehrung des durch Gleichungen (4.32)-(4.35) beschriebenen Vorgangs der Frequenzmischung betrachtet werden. Aus einer Welle mit $\omega_P = \omega_1 + \omega_2$ werden zwei Wellen mit $\omega_1 = \omega_S$ (Signal) und $\omega_2 = \omega_I$ (Idler) erzeugt. *Per definitionem* ist die Signal-Welle immer diejenige mit der höheren Photonenenergie. Ganz analog der SHG können die Wellen nur dann konstruktiv interferieren, wenn Phasenanpassung vorliegt. Diese kann durch Drehen (Abbildung 4.19) oder durch Temperaturänderung des doppelbrechenden OPO Kristalls erzielt werden. Bei dem sogenannten kollinearen Pumpen wird die Pumpwelle als außeror-

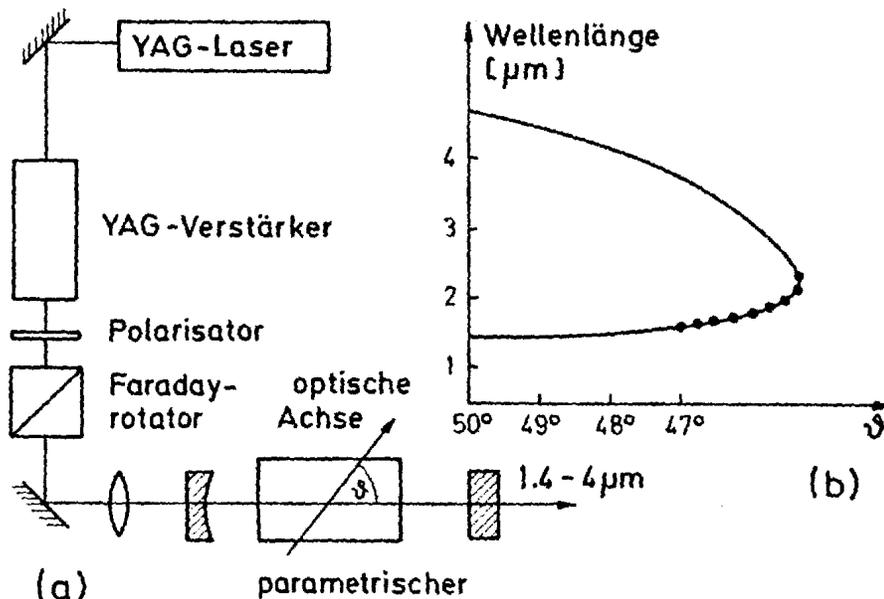


Abbildung 4.19: Prinzip des optischen parametrischen Oszillators und Abhängigkeit der erzeugten Wellenlängen vom Phasenanpassungswinkel [Demt00]

dentlicher Strahl unter θ_P eingespeist.

Etwas präziser ist folgende Beschreibung der *parametrischen Verstärkung*. In einen Kristall wird die intensive Pumpwelle ω_P und eine schwache Seed-Signal-Welle ω_S eingespeist. Nach Gleichungen (4.32)-(4.35) führt dies zur Erzeugung von Summen und Differenzfrequenz. In diesem Fall ist die Differenzfrequenz $\omega_P - \omega_S = \omega_I$. Die Brechungsindexanpassung erfolgt gemäß

$$N_I \omega_I = n_P \omega_P - n_S \omega_S \quad (4.40)$$

Die Hilfswelle ω_I wechselwirkt nun wiederum mit Signal- und Pumpwelle und es entsteht eine (verstärkte) Welle mit $\omega_S = \omega_P - \omega_I$. Durch diesen Prozeß wird die eingestrahlte Signalwelle verstärkt. Der Verstärkungsfaktor ergibt sich zu

$$\Gamma = \frac{I_S}{I_P} = \frac{2\omega_I \omega_S |d_{eff}|^2 P_P}{n_I n_S n_P \epsilon_0 c^3} \propto P_P \quad (4.41)$$

mit $d_{eff} \approx \epsilon_0 \chi^{(2)}$ aus Abbildung 4.17. Mit einigen cm langen LiNbO_3 Kristallen können Verstärkungsfaktoren der Signalwelle > 100 erreicht werden.

Einen selbsterregenden OPO betreibt man, indem man den Aufbau des parametrischen Verstärkers in einen abgestimmten Resonator einbettet. Aus dem auf allen Frequenzen vorhandenen Rauschen wird diejenige Frequenz für die die Brechungsindices abgestimmt sind (die Seed-Signalwelle) besonders verstärkt. Es genügt, daß der Resonator für die Signalwelle verspiegelt ist. Die Idler-Welle bildet sich trotzdem aus, da sie für den parametrischen Prozeß unabdingbar ist. Es gibt aber auch Ausführungen mit doppelt verspiegelten Resonatoren. OPO's sind vor allem als kontinuierlich abstimmbare Lichtquellen im Infrarot-Bereich von Interesse (gepumpt mit 1064 nm $\lambda_I \geq 8 \mu\text{m}$) aber seit Anfang der 90er Jahre auch kommerziell im sichtbaren Bereich verfügbar (gepumpt mit 355 nm: $\sim 400 \text{ nm} < \lambda_S < 710 \text{ nm}$ und $\sim 710 \text{ nm} < \lambda_I < 2800 \text{ nm}$). Die OPO Strahlung kann ebenfalls frequenzverdoppelt werden um Licht bis ins UVB zu erzeugen. Während die erreichbaren Pulsleistungen (Signal $> 100 \text{ mJ}$) Farbstofflasern vergleichbar sind, ist die Strahlqualität in Bezug auf Profil und vor allem Divergenz i.A. deutlich schlechter. Außerdem ist der Bereich zwischen 355 nm und 410 nm (sehr geringe Effizienz) sowie um 710 nm (Entartung= gleiche Energie von Signal und Idler) nur durch Frequenzmischung zugänglich.

4.6 ACTINIDEN SPEKTROSKOPIE

Als Anwendungsbeispiel der Fluoreszenzdetektion betrachten wir die *Speziation von Actinidionen* in Lösung. Im Gegensatz zu leichteren Metallen lassen sich einige Actiniden und Lanthaniden auch in wässriger Phase gut spektroskopieren. Dies liegt an ihrer elektronischen Konfiguration, z.B. Curium: $[\text{Rn}]5f^76d7s^2$ Anregung nach $[\text{Rn}]5f^87s7p$. Die optisch aktive f-Schale wird durch die weiter außen liegenden d-Elektronen gegenüber dem Lösungsmittel abgeschirmt, und so kommt nichtradiative Relaxation (Quenchen, siehe S.102) weniger stark zum Tragen als bei leichteren Metallen. Außerdem besitzen viele Actiniden eine relativ

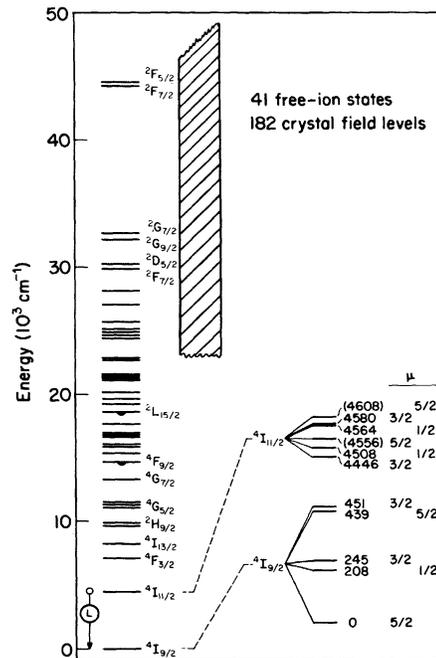


Abbildung 4.20: Energieniveauschema des U^{3+} -Lasers. Für den Laser wurde der Übergang ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ benutzt. Die Aufspaltung der jeweiligen Niveaus erlaubt sogar den Bau eines Linien-abstimmbaren Lasers [Katz86b]

große Energiedifferenz ΔE des ersten angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand, was das Quenchen (Obertonanregung des Lösungsmittels oder komplexierender Moleküle, siehe später) weniger wahrscheinlich macht.

4.6.1 Die Judd-Ofelt Theorie

Eine Abschätzung der Oszillatorstärke P_O aus [Katz86b] zeigt diesen Zusammenhang

$$P_O = \frac{8\pi^2 mc \Delta E}{3hc^2(2J+1)} (\chi \bar{F}^2 + n \bar{M}^2) \quad (4.42)$$

\bar{F} und \bar{M} sind der elektrische und der magnetische Dipoloperator für den Übergang $J \rightarrow J'$. $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$ ergibt sich aus dem Brechungsindex n und e ist die Elementarladung des Elektrons. Die semiempirische *Judd-Ofelt Theorie* für dreiwertige Actiniden und Lanthaniden liefert eine Abschätzung für den Dipoloperator \bar{F}

$$\bar{F}^2 = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega'_k (\Psi J \parallel U^{(k)} \parallel \Psi' J')^2 \quad (4.43)$$

wobei Ω'_k gemessene Parameter für die radialen Anteile der f^N -Wellenfunktionen sind. $U^{(k)}$ ist der Übergangstensor.

4.6.2 Absorptionsspektren dreiwertiger Actiniden

Die erlaubten f-d-Übergänge sind bei den Actiniden etwas niederenergetischer als bei den Lanthaniden, liegen aber immer noch im spektroskopisch ungünstigen VUV (Vakuum-Ultraviolett; $\lambda < 200$ nm) Bereich. Z.B. der $5f^7 \rightarrow 5f^6 6d$ Übergang des Cm IV³ liegt bei 69.000 cm^{-1} , der $5f^7 \rightarrow 5f^6 7p$ Übergang bei 126.000 cm^{-1} . Der $5f^3 \rightarrow 5f^2 7p$ Übergang des U IV immerhin noch bei 30.000 cm^{-1} . Besser beobachtbar und von zentraler Bedeutung bei der Actiniden Spektroskopie sind die f-f intra-Band Übergänge der $5f^N$ Mischkonfigurationen, da sie in den Bereich sichtbaren Lichts und des nahen Infrarot fallen (> 300 nm). f-f Übergänge sind im Prinzip Paritäts-(Laporte)verboten, Beimischungen von $5f^{N-1} 6d$ Zuständen aufgrund von Symmetriebrechungen im Ligandenfeld sorgen jedoch in vielen Fällen für endliche Übergangsraten im $10\text{-}100000 \text{ s}^{-1}$ -Bereich.

$$\begin{array}{lll} 5f^n \rightarrow 5f^{n-1} 6d & \text{Paritäts-erlaubt} & \text{breit, intensiv} \\ 5f^n \rightarrow 5f^n & \text{Paritäts-verboten} & \text{scharf, schwächer} \end{array}$$

In Abbildung 4.22 entsprechen die hochenergetischen sehr starken aber extrem breiten Übergänge (Achsenbrechung beachten!) den f-d Übergängen, die strukturierten niederenergetischen Bereiche der Spektren den f-f Übergängen.

³Achtung! Die spektroskopische Notation ist: Neutrales Atom: X I, einfach geladenes Ion X II, ... im Gegensatz zur chemischen Notation X^0 , X^1 . Unglücklicherweise existiert speziell für in Lösung befindliche Ionen auch in der Chemie die Schreibweise mit römischen Ziffern, also z.B. $\text{Pu}_{\text{aq}}^{(4+)} = \text{Pu(IV)}$. Zur Unterscheidung wird in diesem Fall die römische Ziffer in runde Klammern gesetzt.

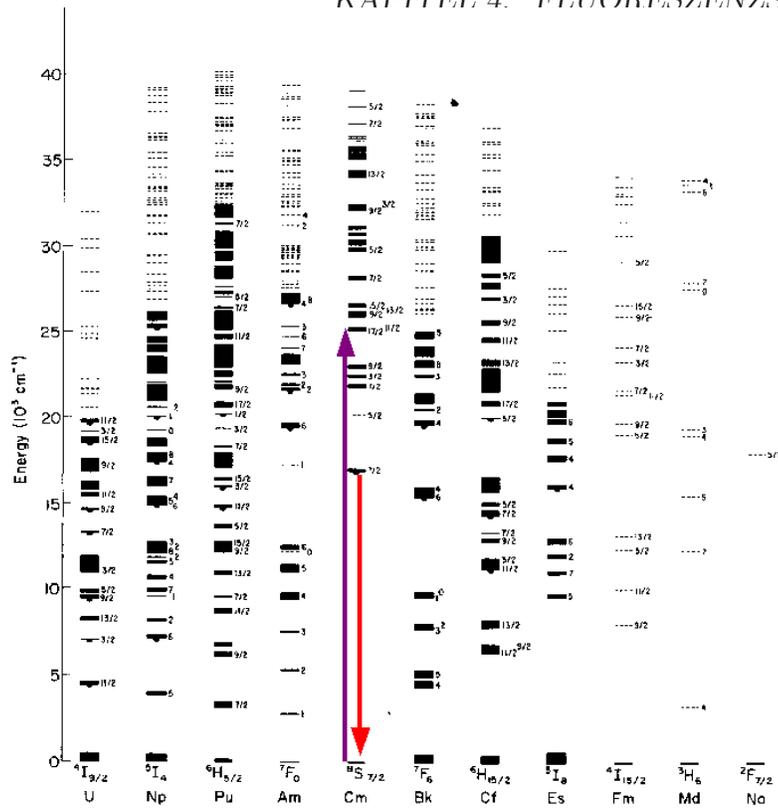


Abbildung 4.21: Energieniveauschemata einiger dreiwertiger Actiniden. Trotz relativ hoher Zustandsdichten zeigen die meisten Actiniden eine deutliche Lücke zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand die zur Spektroskopie genutzt werden kann (Abbildung 4.22). Besonders groß ist diese Lücke beim Cm^{3+} . [Katz86b]

Interessanterweise macht dies einige Actiniden zu theoretisch geeigneten Elementen für ein Lasermedium wie bereits 1960, also im Jahr der Entwicklung des Rubin Lasers, am Beispiel des dreiwertigen Urans (U^{3+} in CaF_2 Matrix, 4016 cm^{-1}) gezeigt wurde (Abbildung 4.20) [Soro60]. Natürlich macht die Radioaktivität der Actiniden eine kommerzielle Verwertung dieses Lasers unmöglich.

Besonders für die leichten Actiniden U^{3+} , Np^{3+} und Pu^{3+} erkennt man in Abbildung 4.21 eine hohe Zustandsdichte. Gleichwohl ist der energetische Abstand des ersten angeregten Zustands zum Grundzustand recht groß. Sowohl die Zustandsdichte als auch die relative Intensität benachbarter Übergänge sinken mit steigender Kernladungszahl Z . Von Cm an zu schwereren Elementen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Judd-Ofelt Theorie. Ab Berkelium treten keine überproportional starken Bänder mehr auf, da die Beimischung von $f^{N-1}d$ zu den reinen f^N Zuständen abnimmt und daher die ‚verbotenen‘ $f-f$ Übergänge

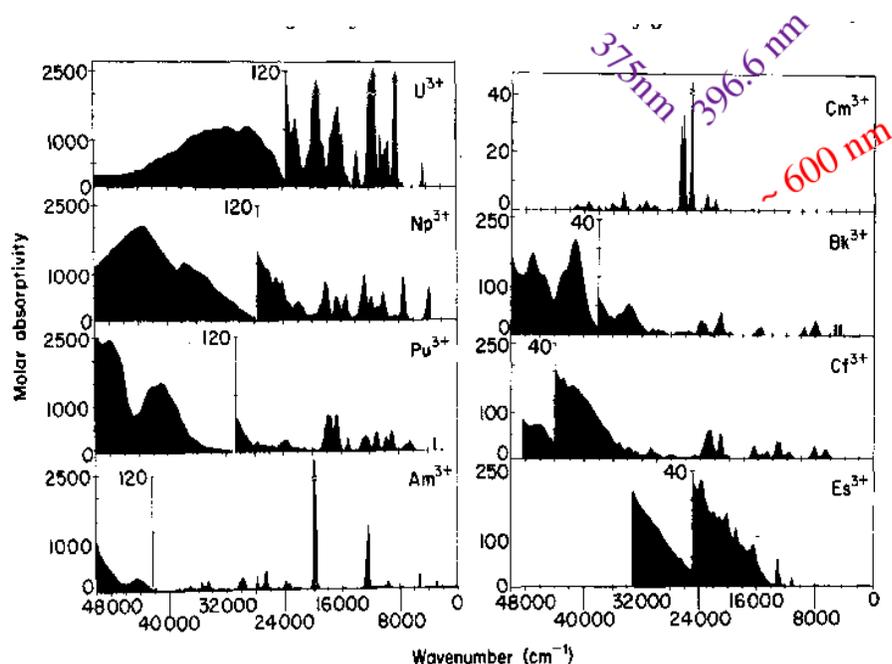


Abbildung 4.22: Absorptionsspektren einiger dreiwertiger Actiniden. Die f-f Übergänge korrespondieren mit den Energieniveaus aus Abbildung 4.21. Bei allen diesen Elementen können die Übergänge zur Speziation mittels Absorptionsspektroskopie genutzt werden. Fluoreszenzanregung wird hauptsächlich beim Cm und U aber auch dem Am genutzt [Katz86b]

tatsächlich verboten sind. Die Oszillatorstärke der Actiniden ist um einen Faktor 10-100 größer als bei den Lanthaniden, was die Nachweisgrenzen entsprechend senkt (siehe TRLFS, S. 120).

Da die Spektrencharakteristik von den am schwächsten gebundenen Elektronen bestimmt wird, ähneln sich Actiniden mit gleicher Zahl von 5f, 6d u. 7s -Elektronen. Z.B. Ac I (6d7s²), Th II(6d²7s), Pa III(5f²6d) und U IV(5f³).

4.6.3 Fluoreszenzlebensdauern

Die Judd-Ofelt Theorie macht zusätzlich zur Übergangsstärke auch eine Aussage über die *Fluoreszenzlebensdauer* eines Zustandes. Die intrinsische Fluoreszenz-Relaxationsrate Γ wird

abgeschätzt durch

$$\Gamma(\Psi J, \Psi' J') = \frac{64\pi^2 \Delta E^3}{3h(2J+1)} (\chi \bar{F}^2 + n^3 \bar{M}^2) \quad (4.44)$$

Die beobachtete Lebensdauer des Zustands folgt gemäß der Diskussion in §4.2 (Seite 102) aus der Summe von optischer Relaxationsrate und nicht-radiativer Relaxation (Quenchrate), k

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma(\Psi J) + k(\Psi J) \quad (4.45)$$

Eine kleinere Energiedifferenz führt aber trotz der ΔE^3 -Abhängigkeit von Gleichung 4.44 zu einer kürzeren Lebensdauer, da das Quenchen mit kleinerer Energiedifferenz sehr viel stärker zunimmt. Die Lebensdauern von ungequenchem Cm^{3+} wird von der Theorie gut beschrieben (1.3 ms). Bei kleinen Abständen werden nicht-radiative Vorgänge dominierend. Cf^{3+} hat nur noch eine Fluoreszenzlebensdauer im ns-Bereich. Abhängig vom Verzweigungsverhältnis radiativer/nichtradiativer Kanal sinkt die Fluoreszenzausbeute

$$\beta_R = \frac{\Gamma(\Psi J, \Psi' J')}{\Gamma_T(\Psi J)} \quad (4.46)$$

Es gibt eine Reihe von Quenchmechanismen, die aber zur Zeit noch nicht vollständig verstanden sind. Eine Diskussion erfolgt anhand des Beispiels der TRLFS am Cm.

4.6.4 Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie

Die TRLFS (*time-resolved laser-fluorescence-spectroscopy*) ist eine hochempfindliche Speziationmethode durch Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie [Beit80]. Sie wird am Beispiel des Curiums diskutiert. Ein gepulster Laser regt das Metallion in der Lösung an. Es relaxiert strahlungslos in den tiefsten angeregten Zustand (im Fall des Cm^{3+} ist das der ${}^6\text{D}_{7/2}$ Zustand). Von dort geht es durch Fluoreszenzemission über in den Grundzustand ${}^8\text{S}_{7/2}$ (Abbildung 4.23a). Die Detektion des Fluoreszenzlichts erfolgt sowohl spektral- (typ. Gitterspektrometer) als auch zeitlich aufgelöst (gegate CCD-Kamera oder Diodenarray). Befindet sich das Cm-Ion in einem chemischen Bindungszustand werden die äußeren Orbitale durch die Bindung beeinflusst (Ligandenfeld/Kristallfeld) und die Energien der angeregten Zustände ändern sich. Dies hat eine Verschiebung des Spektrums zur Folge, die man detektiert (Abbildung 4.23b) und aus der man wiederum eine Änderung des chemischen Umfelds ableiten kann. Die Liganden beeinflussen jedoch auch die Lebensdauer. Bei hoher Effizienz des Quenchings wird die Lebensdauer des angeregten Zustandes stark verkürzt. Aus der zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenzausbeute erhält man diese Information. Liegt das Metallion als gut charakterisierter einheitlicher Komplex vor, so findet man einen monoexponentiellen Zerfall mit charakteristischer Lebensdauer $\tau = 1/k_T = 1/(\Gamma + k_Q)$. Liegt das Metallion zum Teil in

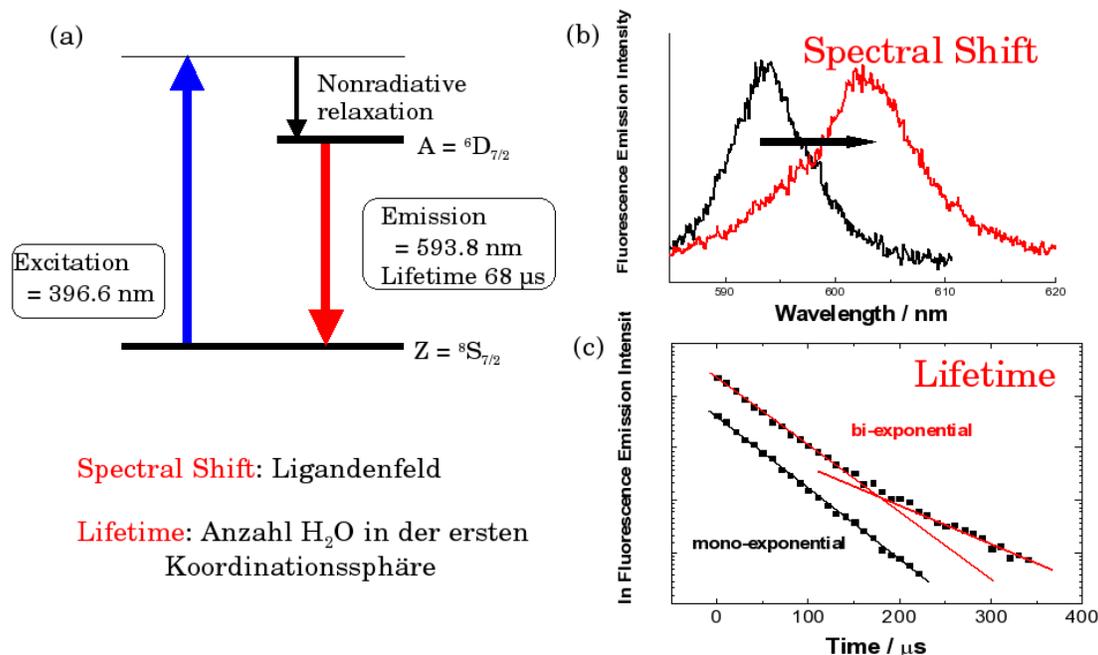


Abbildung 4.23: (a) Anregungsschema der TRLFS beim Cm^{3+} (b) eine Änderung des Ligandenfelds bewirkt eine Verschiebung des Emissionsspektrums. (c) Die Zahl koordinierter Quencher bestimmt die Fluoreszenzlebensdauer. Liegen zwei Spezies mit einer unterschiedlichen Anzahl von quencheden Liganden vor, so ergibt sich ein biexponentieller Zerfall [Beit91]

einer schnell quencheden zum Teil aber in einer langsamer quencheden Form vor, so misst man einen biexponentiellen Zerfall (Abbildung 4.23c).

Der strahlungslose Energieverlust über die Liganden hängt davon ab, ob der Ligand passende Energieniveaus besitzt, um das Anregungsquant des Metallions übernehmen zu können. Zum Beispiel ist Wasser ein effizienter Quencher des Cm^{3+} , da dessen Anregungsenergie im ${}^6\text{D}_{7/2}$ -Zustand von 17.095 cm^{-1} [Carn75] einer 5-fachen Obertonanregung der symmetrischen O-H Streckschwingung im H_2O Molekül (3400 cm^{-1} , Breite $\pm 250 \text{ cm}^{-1}$) entspricht [Mare91]. Die Lebensdauer von Cm^{3+} in Wasser beträgt nur ca. $69 \mu\text{s}$. Schweres Wasser D_2O quencht viel weniger effizient, da die O-D Streckschwingung durch die doppelte Masse des D eine Frequenz von $(3400 \text{ cm}^{-1}/\sqrt{2} \approx 2400 \text{ cm}^{-1})$ hat und demzufolge eine 7-8-fache Obertonanregung nötig wäre, die weit weniger effizient ist. Die Effizienz eines Prozesses der Ordnung m skaliert näherungsweise mit e^{-m} . Daher ist eine Senkung der Quenchrates bei einer 8-fach Obertonan-

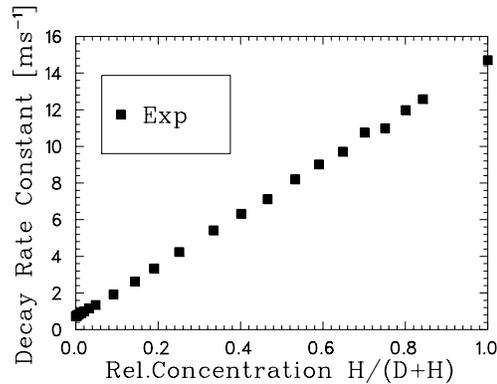


Abbildung 4.24: Die Fluoreszenz-Zerfallsrate des angeregten ${}^6\text{D}_{7/2}$ -Zustandes ist abhängig vom Mischungsverhältnis $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{D}_2\text{O}]$. (nach [Kimu94])

regung gegenüber einer 5-fach Obertonanregung proportional $e^{5-8} = e^{-3} \sim 0.05$ zu erwarten. In der Tat sinkt die Rate in reinem D_2O um den Faktor 18 und statt $\tau_H = 69 \mu\text{s}$ mißt man $\tau_H = 1.3 \text{ ms}$. Tauscht man nicht alle H-Atome durch D-Atome aus, sondern löst das Curium in einer definierten Mischung aus H_2O und D_2O , so erhält man Quenchraten zwischen den beiden Extremen, je nachdem wieviel der 18 H-Atome der am Cm koordinierten Wassermoleküle ausgetauscht werden⁴. Im Gegensatz zu Lebensdauermessungen an Mischungen zweier stabiler Spezies wie in Abb. 4.23c erhält man hier keine bi- oder multiexponentiellen Zusammenhänge sondern eine monoexponentielle Kurve mit einer mittleren Rate. Grund hierfür ist die schnelle D-H Austauschkinetik. Während der Lebensdauer des angeregten Cm^{3+} tauschen D und H Atome vielfach aus und erzeugen so eine mittlere Anzahl von Quenchern. Abbildung 4.24 zeigt gemessene Zerfallsraten abhängig vom Mischungsverhältnis $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{D}_2\text{O}]$. Die Rate steigt linear proportional mit der Anzahl koordinierter H-Atome (*Kimura-Gleichung*, [Kimu94]). Umgekehrt läßt sich auf diese Weise aus der Zerfallsrate die (mittlere) Anzahl koordinierter H_2O Moleküle bestimmen. Verändert sich diese Zahl bei einer Reaktion mit einem nicht-quencheden Liganden oder bei der Sorption an bzw. dem Einbau in einen Festkörper, so sieht man das sofort an der Lebensdauer.

Durch die dreifach-Selektivität (Anregungswellenlänge, Emissionsspektrum und Zeitauflösung) ist die TRLFS sehr empfindlich und auch sehr Element-selektiv. Cm-Speziation ist nicht-invasiv bis in den Bereich von ca. $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ möglich, reiner Nachweis sogar bis zu drei Größenordnungen sensitiver. Anwendung findet die TRLFS bei der Unterscheidung verschiedener Komplexe und der Gewinnung von Komplexbildungskonstanten. Ebenfalls untersucht werden Matrixeffekte auf das Metallion und temperaturabhängige Studien erlauben die Bestimmung von ΔG , ΔH und ΔS .

⁴Cm ist in wäßriger Phase 9-fach koordiniert. Seine Hydrathülle besteht aus 9 Wassermolekülen.

4.6.5 TRLFS bei tiefen Temperaturen

Neben der Bestimmung der chemischen Umgebung in Lösung kann die TRLFS auch zu Festkörperuntersuchungen verwendet werden. Von besonderem Interesse sind hier *Tieftemperaturuntersuchungen* ($< 10\text{ K}$) wobei sich die Linienbreite in günstigen Fällen auf Werte $< 1\text{ cm}^{-1}$ reduziert. Ist das Metallion (in diesem Fall Cm^{3+}) in mehreren nichtäquivalenten Gitterplätzen (sites) eingebaut, so kann man durch Verstimmen des Anregungslasers diese sites *selektiv anregen* und spektroskopieren. Dies soll an zwei Beispielen verdeutlicht werden: Wie bereits für wässrige Umgebung beschrieben, wird im Cm^{3+} ein f-intra-Band Übergang in

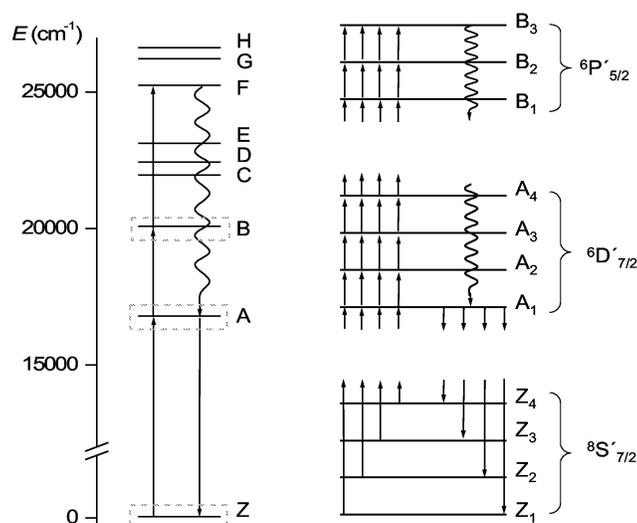


Abbildung 4.25: Energieniveauschema (links) des freien Ions Cm^{3+} und (rechts) Kristallfeldaufspaltung des $8S'_{7/2}$ Grundzustands (Z_{1-4}) und der beiden angeregten Zustände $6D'_{7/2}$ (A_{1-4}) und $6P'_{5/2}$ (B_{1-3})

den F bzw. G Zustand angeregt⁵ (Abb. 4.25). Dieser relaxiert in den $6D'_{7/2}$ Zustand (A-Band) gefolgt von einem verbotenen (langsamen) Fluoreszenzübergang in den $8S'_{7/2}$ Grundzustand. Dieser Ansatz verbindet die Sensitivität des $6D'_{7/2}$ Zustand auf die chemische Umgebung (Lebensdauer und Peaklage) mit dem hohen Absorptionquerschnitt des F-Bandes. Das Detektionslimit liegt bei ca. 10^{-12} M für Cm^{3+}_{aq} oder ca. 10^{10} Cm^{3+} -Ionen im Festkörper. Die F-Anregung ist allerdings site-unspezifisch, d.h. wenn das Cm^{3+} -Ion in verschiedenen nicht-äquivalenten Gitterplätzen eingebaut ist, wird als Emissionssignal eine Überlagerung aller Einzellinien beobachtet.

⁵Die Energieniveaus des Cm^{3+} sind in energetisch aufsteigender Reihenfolge gemäß dem Alphabet bezeichnet: A ($6D'_{7/2}$): $\approx 16.900\text{ cm}^{-1}$, B ($6P'_{5/2}$): $\approx 20.000\text{ cm}^{-1}$, (...), F: $\approx 25.200\text{ cm}^{-1}$, G: $\approx 26.600\text{ cm}^{-1}$ [Carn75]

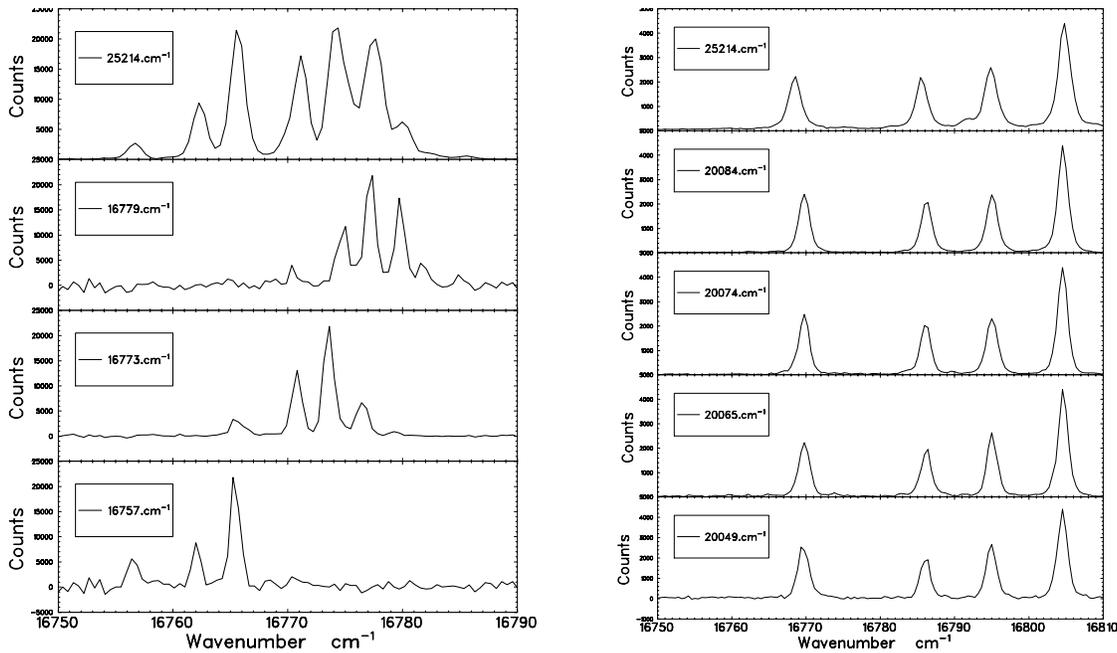


Abbildung 4.26: Links: Emissionsspektren von $[Cm^{3+}:Y(H_2O)_9](BrO_3)_3$ bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Ganz oben F-Band Anregung, darunter direkte S-D Anregung. Rechts: $[Cm^{3+}:Y(H_2O)_8]Cl_3 \cdot 15\text{-crown-5}$ bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Ganz oben F-Band Anregung, darunter S-P Anregung.

Es ist jedoch möglich, nur äquivalente sites einzeln zu spektroskopieren, indem direkt vom $^8S'_{7/2}$ Grundzustand (Z) in den $^6D'_{7/2}$ Zustand angeregt und die D-S Emission beobachtet wird. Hierfür muß die Kamera so gated werden, daß der Anregungslaser unterdrückt wird (nach einigen 100 ns), die Fluoreszenz, die μs bis ms dauert, aber gut zu beobachten ist. Abbildung 4.26(links) illustriert dies für $[Cm^{3+}:Y(H_2O)_9](BrO_3)_3$. Dieser Kristall ist besonders interessant, da das Cm^{3+} Ion in der ersten Koordinationssphäre von 9 Wassermolekülen umgeben ist, also ähnlich wie das Aquo-Ion. Bei 10 K unter F-Band Anregung (ganz oben) erkennt man 7 breite Peaks. Darunter sind die Spektren nach Anregung mit drei verschiedenen Energien im A-Band gezeigt. Die Spektren unterscheiden sich deutlich, was die gleichzeitige Präsenz von mindestens drei nicht-äquivalenten sites beweist. Darüberhinaus ist auch die Breite der Emissionpeaks deutlich geringer als bei F-Band Anregung und nur durch die Auflösung des verwendeten Spektrometers beschränkt (1.7 cm^{-1}) - ein Indiz, daß das F-Band Spektrum noch weitere nicht aufgelöste Linien enthält. Die vier Linien jedes einzelnen Spektrums geben die Grundzustandsaufspaltung des Cm^{3+} Ions im Ligandenfeld des Kristalls wider. Dieser Effekt wurde in den 90er Jahren intensiv für in nicht hydratisierte Kristalle eingebautes Cm untersucht [Liu93], jedoch sind Untersuchungen für hydratisiertes Cm erst kürzlich veröffentlicht

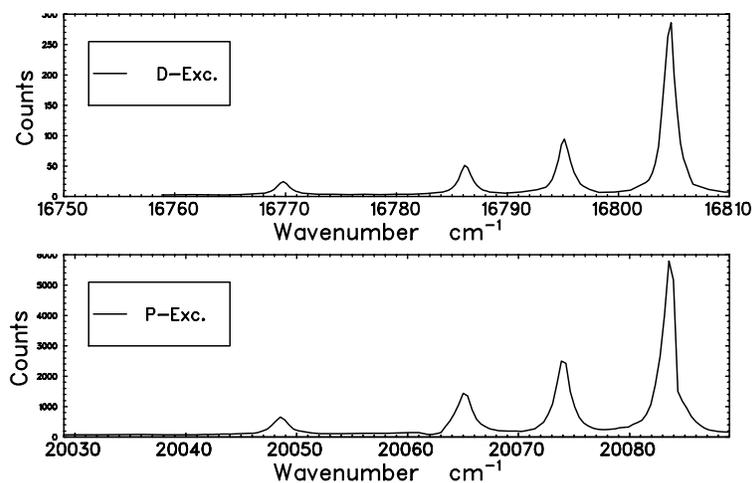


Abbildung 4.27: Anregungs(Excitations-)spektren von $[\text{Cm}^{3+}:\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_315\text{-crown-5}$ bei S-D Anregung (oben) und S-P Anregung (unten) [Lind05].

worden [Lind05]. Für das Verständnis der Prozesse bei der Spektroskopie aquatischer Spezies (§4.6.4) sind diese Ergebnisse sehr wertvoll. Das vom Wasser hervorgerufene Kristallfeld galt bislang als sehr klein entsprechend einer Grundzustandsaufspaltung von nur ca. 2 cm^{-1} . Im Widerspruch hierzu wurde bei dem achtfach koordinierten $[\text{Cm}^{3+}:\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_315\text{-crown-5}$ eine deutlich größere Aufspaltung gefunden (Abbildung 4.26, rechts). Daß alle vier Linien derselben Spezies zuzuordnen sind und nicht verschiedene sites widerspiegeln wie im Fall des oben betrachteten Bromat Systems, beweisen die Spektren in Abbildung 4.26, rechts. Weder Anzahl noch Lage der Linien ändern sich für verschiedene Anregungswellenlängen bei F bzw. B-Band-Anregung. Die Emissionslinien stammen also eindeutig vom elektronischen Übergang aus dem ${}^6D'_{7/2}(A=1)$ Niveau in die vier aufgespaltenen ${}^8S'_{7/2}$ Grundzustände $Z=1-4$.

Man erhält dieselben Spektren wenn man den Anregungslaser durchstimmt und die integrierte Intensität des Emissionssignals gegen die Anregungswellenlänge aufträgt (Excitationsspektren). Im Prinzip ist dies die Messung des Photonen-Absorptionsquerschnitts gefaltet mit den Quadraten der Übergangsmatrixelemente für die verschiedenen Kristallfeldübergänge. Abbildung 4.27 zeigt das Excitationsspektrum für den ${}^8S'_{7/2} \rightarrow {}^6D'_{7/2}$ Übergang (oben). Obwohl die Peakpositionen identisch sind, unterscheidet sich das Spektrum von den Emissionsspektren in Abbildung 4.26, rechts deutlich in Bezug auf die relative Stärke der Linien. Da die Spektren bei Tieftemperatur (10 K) gewonnen wurden, sind die höheren Z-Kristallfeldniveaus des Grundzustands nur schwach populiert und die jeweilige Absorption ist schwach. Die Emission dagegen hängt nicht von der Population des Grundzustandes sondern nur von der des angeregten Zustandes und der jeweiligen Übergangsmatrixelemente vom angeregten Zustand zu

den Kristallfeldniveaus des Grundzustandes ab.

Der untere Teil von Abbildung 4.27 zeigt das Exzitationsspektrum für den ${}^8S'_{7/2} \rightarrow {}^6P'_{5/2}$ Übergang. Da die Energiedifferenz zwischen ${}^6P'_{5/2}$ und ${}^6D'_{7/2}$ Zustand recht genau der Schwingungsfrequenz des Wassermoleküls entspricht, erfolgt innerhalb von wenigen Nanosekunden ein Energieübertrag auf das Wasser und das Cm^{3+} -Ion gelangt in den ${}^6D'_{7/2}$ Zustand von dem aus die Fluoreszenz in den Grundzustand erfolgt. Dieser (${}^8S'_{7/2} \rightarrow {}^6D'_{7/2}$) wird detektiert und als Maß für die Absorption integriert. Wieder sieht man die der Grundzustandsaufspaltung entsprechenden vier Emissionslinien. Klar erkennbar ist, daß sie die selben relativen Abstände besitzen wie bei der Anregung ins A-Band (oben) und bei der Emission (Abb. 4.26, rechts). Die Grundzustandsaufspaltung gehört mit 35 cm^{-1} zu den stärksten für Cm^{3+} beobachteten (vergleichbar nur zum Einbau in ThO_2) und weist auf ein starkes Kristallfeld hin, das von dem kurzen Cm-O Abstand (2.46 \AA) in Verbindung mit der Koordinationsgeometrie herrührt.

4.7 KURZE UND ULTRA-KURZE PULSE, MODENKOPPLUNG

4.7.1 Güteschaltung für ns-Pulse

Es gibt gepulste Laser wie z.B. den Stickstofflaser (§ 3.7) bei dem das untere Niveau eine längere Lebensdauer hat als das obere. Die Inversion wird daher während des Pulses abgebaut da das untere Niveau 'vollläuft' was zu einer inhärenten Beschränkung der Pulsdauer führt.

Um auch bei anderen Lasern, insbesondere bei Festkörperlasern einen kurzen, intensiven Laserpuls zu erhalten, wurde die Technik der *Güteschaltung* (*Q-switching*) entwickelt: Durch einen optischen Schalter werden die Verluste im Laserresonator zunächst so groß gemacht (die Güte Q wird verkleinert), daß die Lasingschwelle nicht erreicht wird. Dadurch kann sich eine große Inversion aufbauen, da sie nicht durch stimulierte Emission abgebaut wird. Öffnet man dann zu einem Zeitpunkt t_0 den Schalter, so werden die Verluste plötzlich klein (die Resonatorgüte steigt sprunghaft an) und es baut sich schnell ein intensiver Laserpuls auf, der die gespeicherte 'Inversionsenergie' vollständig abbaut. Diese sogenannten *Riesenimpulse* haben typischerweise ns Länge. Als optischer Schalter dient häufig eine *Pockelszelle* zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (Abb. 4.28). Sie besteht aus einem optisch anisotropen Kristall, der bei Anlegen eines elektrischen Feldes die Polarisations Ebene des Lichts um einen zum elektrischen Feld proportionalen Winkel dreht. Für $t = t_0$ legt man nun eine solche Spannung an, daß die Polarisation des Lichts zwischen den gekreuzten Polarisatoren um 90° gedreht wird und es den Resonator verlustfrei durchlaufen kann. Für $t < t_0$ hingegen liegt keine Spannung an und die Polarisations Ebene des Lichts wird nicht gedreht. Die zwei gekreuzten Polarisatoren verhindern dann die Ausbreitung des Lichts.

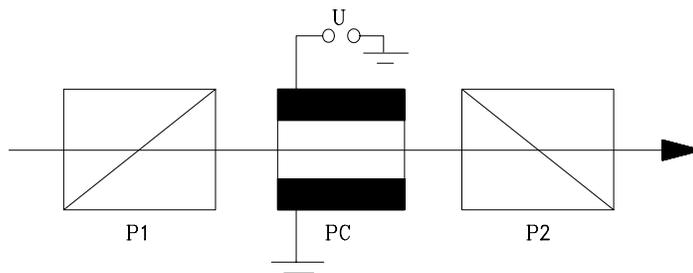


Abbildung 4.28: Prinzip der Güteschaltung (Q-switch) eines Lasers zur Erzeugung von ns-Pulsen. Das Licht durchläuft zwei gekreuzte Polarisatoren P1 und P2. Zwischen diesen befindet sich eine Pockelszelle, die die Polarisations Ebene des Lichts proportional der anliegenden Spannung dreht. Bei $U=0$ V sperren die Polarisatoren den Lichtweg komplett ($Q=0$), bei $U=U_0$ wird die Ebene um 90° gedreht und das Licht durchläuft den Resonator ungeschwächt (high Q).

4.7.2 Aktive Modenkopplung

Zur Erzeugung von noch kürzeren Pulsen bedarf es einer anderen Technik, der sogenannten *Modenkopplung*. Hierbei werden gleichzeitig schwingende Moden phasenstarr gekoppelt. Da sich die Moden in der Frequenz etwas unterscheiden, kommt es nur an wenigen (im Idealfall an einer) Stelle im Resonator zu einer konstruktiven Interferenz der Wellenbäuche. An allen anderen Stellen mitteln sich die Amplituden weg. Dies ist aber äquivalent zu der Erzeugung eines kurzen Pulses an der Stelle der interferierenden Bäuche. Dieser kurze Puls läuft im Resonator um und wird am teildurchlässigen Endspiegel ausgekoppelt. Daher entsteht ein Pulszug ultrakurzer Pulse.

Betrachten wir dies im Detail: Eine Lichtwelle habe die Form

$$\mathcal{E} = A_0 \cos(\omega_0 t - kx) \quad (4.47)$$

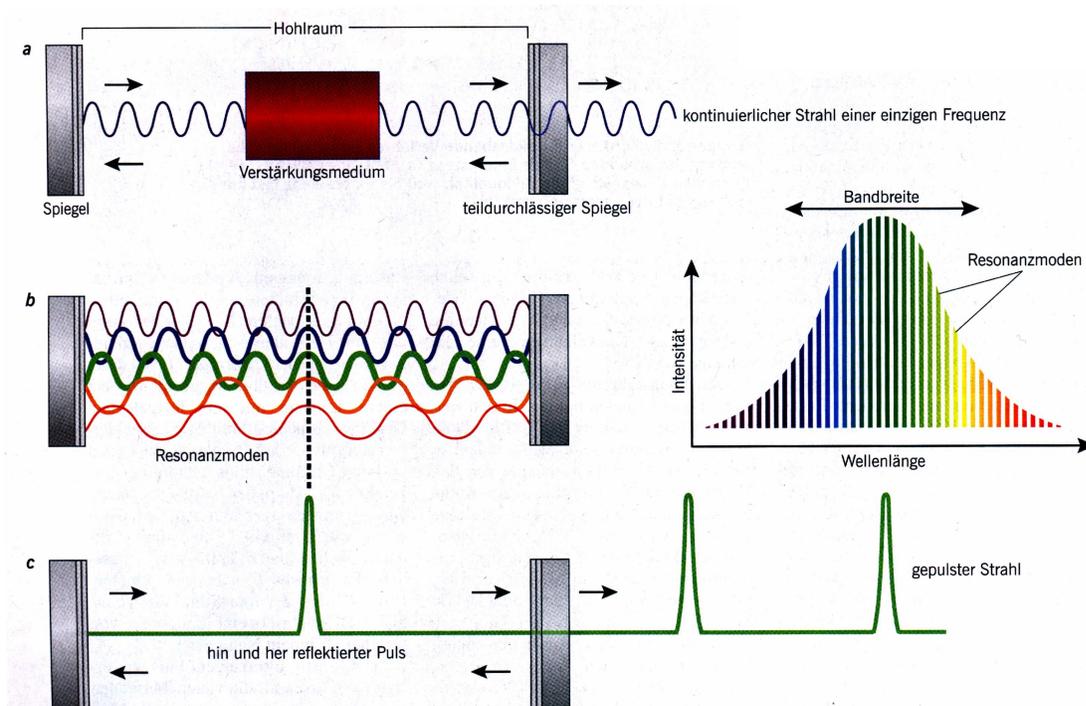


Abbildung 4.29: (a) Laserresonator mit Licht einer Mode das kontinuierlich ausgekoppelt wird. (b) Überlagert man verschiedene resonante Moden phasenstarr im Resonator, so entsteht an der Stelle an der alle Wellenbäuche aufeinandertreffen ein scharfer Puls. (c) Dieser Puls bewegt sich im Resonator hin und her und entsprechend werden mit der Umlauffrequenz kurze Pulse ausgekoppelt.

Die Amplitude der Lichtwelle werde moduliert, z.B. durch eine Pockelszelle, eine Kerrzelle⁶ oder durch stehende Ultraschallwellen im Resonator mit der Modulationsfunktion

$$T = T_0 [1 - \delta (1 - \cos 2\pi ft)] \quad (4.48)$$

δ ist die Modulationsamplitude und f die Modulationsfrequenz. Die Mode k mit Amplitude A_k wird dann beschrieben durch

$$A_k = A_0 T_0 [1 - \delta (1 - \cos 2\pi ft)] \cos \omega_k t \quad (4.49)$$

$$= A_0 T_0 \left[(1 - \delta) \cos \omega_k t + \frac{\delta}{2} (\cos(\omega_k t + 2\pi ft) + \cos(\omega_k t - 2\pi ft)) \right] \quad (4.50)$$

Es wird also Licht mit $\omega_k + 2\pi f$ erzeugt. Paßt man die Frequenz der Modulation an die Resonatorlänge l so an, daß $2\pi f = 2\pi c/2l$ so ist $\omega_{k+1} = \omega_k + 2\pi f$ die $k + 1$ te Mode des Resonators. Durch die Amplitudenmodulation der Mode k erzeugt man also die Mode $k + 1$. Diese wird beim nächsten Durchlauf ebenfalls verstärkt, ebenfalls moduliert und erzeugt wiederum Licht, das eine um $2\pi f$ höhere Frequenz hat. Dies ist dann die $k + 2$ te Mode. Da die Amplituden A_k, A_{k+1}, \dots nach Voraussetzung alle gleichzeitig zu den Zeiten $t = q(2l/c) : q \in \mathbb{N}$ ihr Maximum annehmen, sind die Phasen miteinander gekoppelt.

Hat das Verstärkungsprofil des Lasers die Bandbreite $\delta\nu$ so können

$$N = \delta\nu \frac{2l}{c} \quad (4.51)$$

Resonatormoden an der Laseroszillation beteiligt sein. Die Überlagerung dieser N phasengekoppelten Moden führt zu einer Gesamtamplitude

$$A = \sum_{q=-m}^{q=+m} A_k \cos(\omega_0 + q2\pi f)t = A_0 \sum_q \cos(\omega_0 + q2\pi f)t \quad (4.52)$$

mit $N = 2m + 1$. Für die gesamte Laserintensität die proportional zu A^2 ist erhält man

$$I \propto A_0^2 \frac{\sin^2(N2\pi ft/2)}{\sin^2(\pi ft/2)} \cos^2 \omega_0 t \quad (4.53)$$

Bei zeitlich konstanter Amplitude A_0 (Dauerstrichlaser) beschreibt Gleichung (4.53) eine zeitlich äquidistante Folge von Pulsen mit dem zeitlichen Abstand

$$T = 2d/c \quad (4.54)$$

⁶Brechungsindex ändert sich abhängig von der elektrischen Feldstärke

der gleich der Umlaufzeit dieser Pulse im Resonator ist. Typische Resonatorlängen von ca. 1 m führen zu Pulsfolgefrequenzen von ca. 100 MHz. Die Pulsbreite wird über die Anzahl beteiligter Moden durch die Spektralbreite $\delta\nu$ bestimmt

$$\Delta T = \frac{1}{(2m+1)2\pi f} = \frac{1}{N2\pi f} = \frac{1}{\delta\nu} \quad (4.55)$$

Die Spitzenleistung der Pulse, die für $t = q(2d/c)$ erreicht wird, ist proportional zu $N^2!$

Zum Beispiel ein Farbstofflaser bei 600 nm mit $\Delta\lambda \sim 30$ nm ermöglicht theoretisch Pulslängen von nur 30 fs ($\Delta T = 1/\delta\nu = 600 \text{ nm}/c \cdot 600 \text{ nm}/30 \text{ nm}$). Praktisch werden 10-50 ps erreicht (dies entspricht der Lichtlaufzeit durch den aktiven Teil des Modulators).

4.7.3 Passive Modenkopplung

Die *passive* Modenkopplung ist eine besonders einfache Methode mit der Pulsbreiten unter 1 ps erreicht werden. Statt des aktiven Modulators wird ein sättigbarer Absorber in den Resonator eingebracht (z.B. kurz vor dem Endspiegel). Um trotz des Absorbers die Laserschwelle zu erreichen, muß die Verstärkung im Lasermedium sehr hoch sein. Kurz bevor die Pumpleistung den Schwellwert erreicht, besteht die Emission aus spontan emittierten, induziert verstärkten Photonenlawinen, deren Spitzenleistung statistisch schwankt. Da der sättigbare Absorber von jeder Lawine den gleichen ‚Offset‘ absorbiert, hat die intensivste Lawine relativ die geringsten Verluste und erfährt die größte Nettoverstärkung. Nach wenigen Umläufen ist dieser Puls so stark gewachsen, daß er den überwiegenden Anteil der gesamten Laseremission ausmacht. Dies führt zu einer Folge von intensiven Pulsen mit Abstand

$$T = \frac{2d}{c} \quad , \quad (4.56)$$

die so lange andauert, wie die Pumpleistung oberhalb der Schwelle bleibt. Ein kurzer (zeitlicher) Puls kann aber, wie oben gezeigt, durch eine Überlagerung von Wellen verschiedener Frequenz erzeugt werden, oder wie das Fouriertheorem besagt, jede beliebige Funktion (in der Zeit) kann durch Addition von Sinusfunktionen verschiedener Frequenz und Amplitude erzeugt werden. Die Verteilungsfunktion der Frequenzen ist gerade die Fouriertransformierte der zeitlichen Funktion. Im Fall kurzer Pulse des Lasers ergibt die Fourierzerlegung das Modenspektrum des Lasers. Die direkte Erzeugung eines einzelnen Pulses im Bild der Photonenlawinen ist also äquivalent der phasenstarrten Kopplung vieler Lasermoden.

Von praktischer Relevanz ist, daß der sättigbare Absorber eine sehr kurze Relaxationszeit besitzt, da ansonsten die Gefahr besteht, daß er nach einem starken Puls zu lange transparent bleibt und einen nachfolgenden schwachen Puls ebenfalls durchläßt. Geeignete Absorber sind

z.B. Farbstoffe wie Methylenblau, Diäthyloxadicarbocyanin (DODCI), welche Relaxationszeiten zwischen ps-ns haben, aber auch Halbleiter für den roten und infraroten Spektralbereich.

4.7.4 Festkörperlaser mit 'Kerr-Lens-Modelocking'

Einige Festkörper-Lasermedien (Ti:Sa, § 8.4) besitzen ähnlich breite Fluoreszenzbandbreiten wie der Dye Laser, so daß sie zur Erzeugung von ultrakurzen Pulsen (bis zu 5 fs) geeignet sind. Bei Festkörperlaser liegt die Lebensdauer des oberen Laserniveaus jedoch im μs -ms Bereich, und ist damit viel länger als die Pulsfrequenz eines modengekoppelten cw-Lasers (ca. 100 MHz). Deshalb kann hier die Sättigung des Verstärkers zwischen den Pulsen nicht abgebaut werden und das Medium kann nicht durch dynamische Sättigung zur Modenkopplung beitragen. Man braucht einen schnelleren sättigbaren Absorber.

Ein solcher schneller Mechanismus ist das ‚*Kerr-Lens-Modelocking*‘ (KLM): Ein Laserstrahl stellt ein zeitlich veränderliches starkes elektromagnetisches Feld dar. Im Fall hoher Felder (\mathcal{E}) ist der Brechungsindex n aber intensitätsabhängig (*nichtlineare Dispersion*)

$$n(I) = n_0(\omega) + \gamma_L |\mathcal{E}|^2. \quad (4.57)$$

γ_L ist eine Materialabhängige Konstante, zum Beispiel für Wasser $0.5 \cdot 10^{-22} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$ [Berg99].

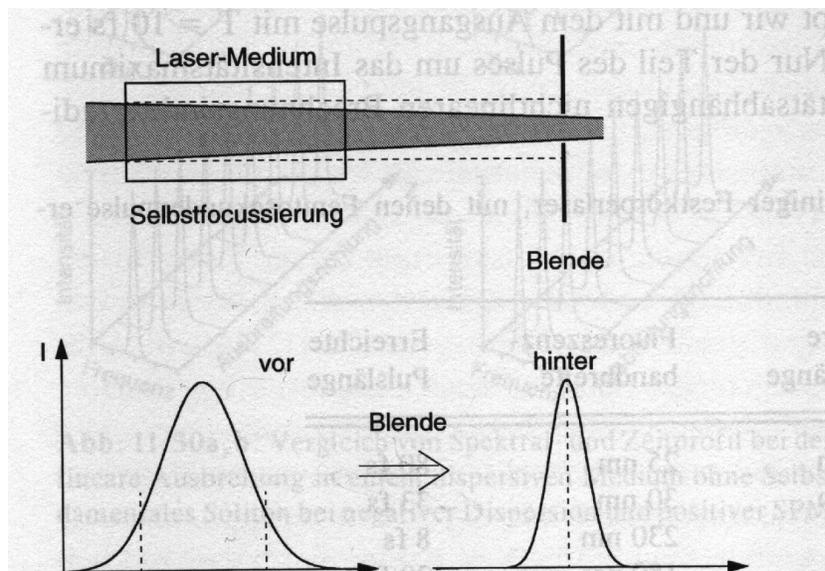


Abbildung 4.30: Prinzip der Kerr-Linsen Modenkopplung [Demt00]

Ein typischer Laserstrahl (auch innerhalb des Resonators) hat im Zentrum eine höhere Intensität als an den Rändern. Ein Beispiel hierfür ist die gaußförmige Verteilung eines TEM_{00} -Lasers. Der Einfluß der Intensität auf den Brechungsindex ist also in der Mitte des Strahls stärker als am Rand. Der Strahl durchläuft dadurch eine Zone mit Brechungsindexgradienten. Der Brechungsindex nimmt von der Mitte des Strahls zu den Rändern hin ab. Das aber führt zu einer Fokussierung des Strahls. Man kann zeigen [Berg99], daß Selbstfokussierung oberhalb einer ‚kritischen Leistung‘ des Strahls L_C einsetzt

$$L_C = \frac{\epsilon_0 c_0 \lambda_0^2}{8\pi \gamma_L} \quad (4.58)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, c_0 die Lichtgeschwindigkeit und λ_0 die Wellenlänge von Licht im Vakuum.

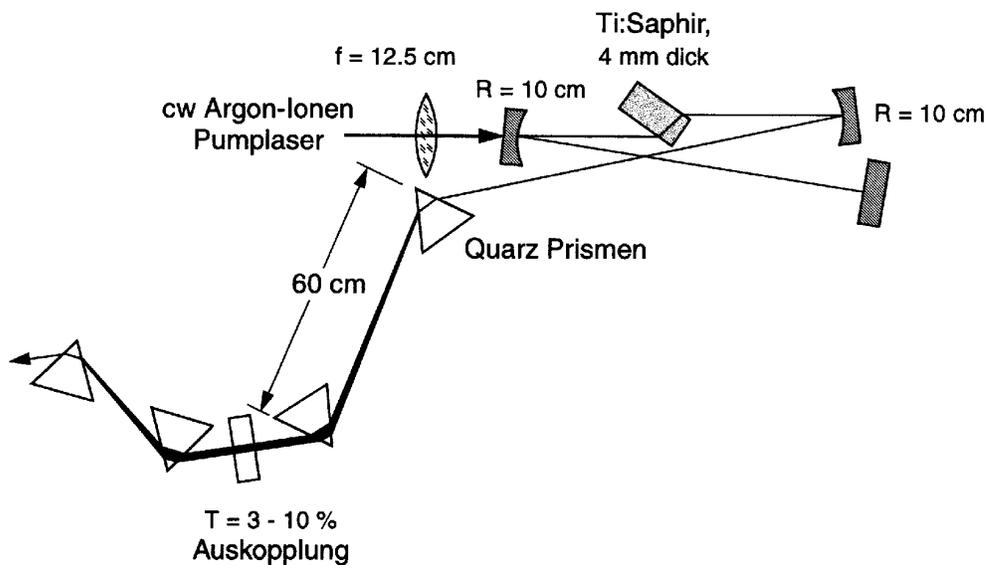


Abbildung 4.31: Ti:Saphir Laser mit KLM [Demt00]

Aufgrund des nichtlinearen Brechungsindex' wird das Licht im Laserkristall fokussiert, und zwar hohe Intensitäten stärker als niedrige. Durch eine radiale Blende im Resonator werden die eng fokussierten hohen Intensitäten bevorzugt durchgelassen und weiter verstärkt (Abb. 4.30). Dadurch werden die Pulsflanken abgeschnitten und der Puls verkürzt - wie bei der passiven Modenkopplung.

Abbildung 4.31 zeigt einen Ti:Saphir Laser mit KLM, der von einem Ar^+ -Laser gepumpt wird und mit dem Pulse von 10 fs erzeugt werden können. Nur der Teil des Pulses um das Intensitätsmaximum wird durch den intensitätsabhängigen nichtlinearen Brechungskoeffizienten so

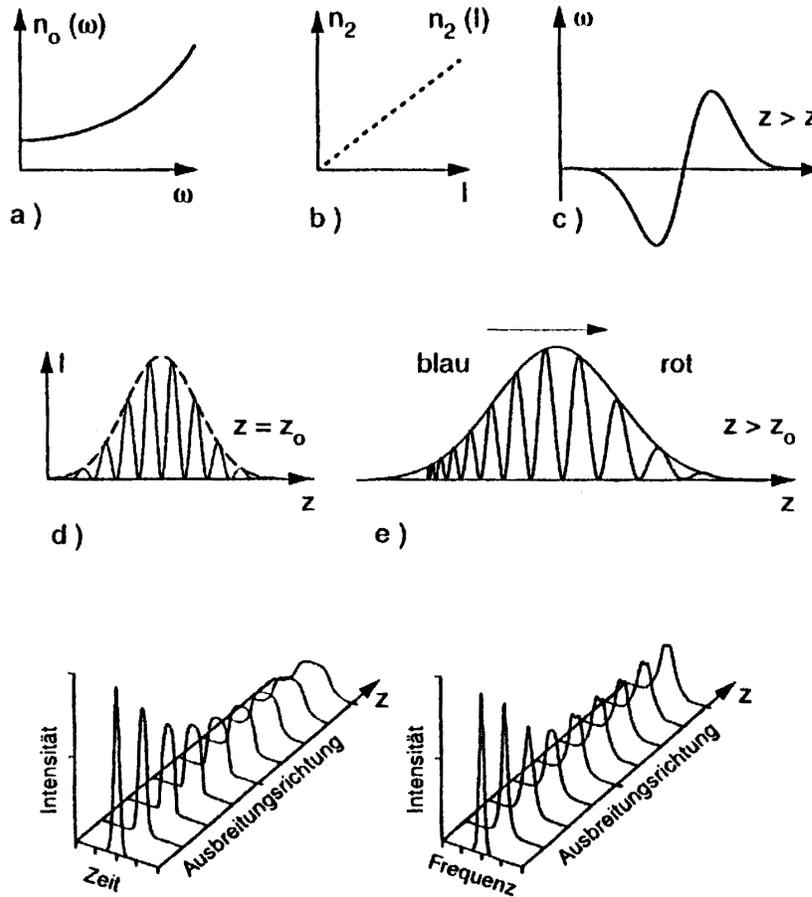


Abbildung 4.32: Pulsverbreiterung in einem Medium mit linearer plus nichtlinearer Dispersion (group velocity dispersion, GVD) (a) linearer (b) nichtlinearer Anteil des Brechungsindex. (c) Frequenz-Chirp (siehe Text) (d) Eingangspuls (e) räumliche Pulsverbreiterung aufgrund der linearen Dispersion. Resultierende (f) zeitliche und (g) spektrale Verbreiterung [Demt00].

fokussiert, daß er im Resonator umlaufen kann und optimal verstärkt wird. Der Querschnitt des aktiven Mediums im Fokus des Pumplasers wirkt als zusätzliche Modenblende.

Beispiel Ti:Sa mit KLM: **(bitte mitschreiben!)**

Saphir: $\gamma_L = 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$. Bei $I = 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ ändert sich n um $\Delta n = 3 \cdot 10^{-2}$. Auf 1 cm Länge bei $\lambda = 1 \mu\text{m}$ führt dies zu einer Phasenverschiebung von $\Delta\Phi = (2\pi)/\lambda \Delta n L = 300 \cdot 2\pi$ und damit zu einem Krümmungsradius der Phasenfläche von $r \approx 4 \text{ cm}$, was eine entsprechende

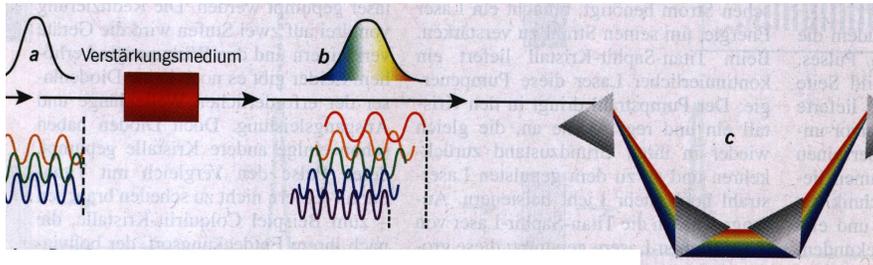


Abbildung 4.34: (a) Der ultrakurze Puls enthält Anteile verschiedener Wellenlänge. (b) Durch Dispersion laufen diese Anteile mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und der Puls wird länger. (c) Durch eine Anordnung von dispersiven Elementen (Gitter/Prismen) die eine anomale Dispersion erzeugen, kann dieser Effekt kompensiert und sogar überkompensiert werden. (d) Man nennt das Pulskompression.

Zwischen zwei Gittern (Abb. 4.33) oder in einer Anordnung von vier Prismen laufen die blauen Anteile schneller als die roten, es gilt also $\delta n / \delta \omega < 0$ und der Puls wird wieder komprimiert (Abb. 4.34).

Diese Technik wird auch zur *Verstärkung* ultrakurzer Pulse verwendet. Um die Zerstörung optischer Komponenten durch zu hohe Intensitäten zu verhindern, wird der Laserpuls erst ‚gestretched‘ also zeitlich in die Länge gezogen, in diesem Zustand geringerer Intensität verstärkt, und erst zum Schluß zur gewünschten kurzen Pulslänge komprimiert.

4.8 PICOSEKUNDEN FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE

Fluoreszenzspektroskopie wie sie am Beispiel des Metallions Cm^{3+} diskutiert wurde (§4.6.4), ist auch für organische Substanzen eine interessante Analysemethode. Insbesondere gilt dies für Metallo-organische Verbindungen in denen eine Anregung des Komplexes auf zwei Arten erfolgen kann. Zum einen ist es möglich, daß das Metallion ein Photon absorbiert, seine Energie (durch Quenching) auf den organischen Liganden überträgt und dieser dann fluoresziert. Zum andern kann aber auch der organische Anteil das Licht absorbieren und selbst fluoreszieren. Da die innere Energie-Dissipation im organischen Molekül aufgrund der hohen Anzahl von Freiheitsgraden und der großen Niveaudichte aber sehr viel schneller erfolgt als im Metallion, liegen typische Fluoreszenzlebensdauern im sub-ns Bereich und sind daher mit Laserpulsen von 10 ns nicht aufzulösen. Kurzpulslaser in Verbindung mit ultraschnell getateten Kamerasystemen dagegen erlauben TRLFS-Messungen im ps-Regime.

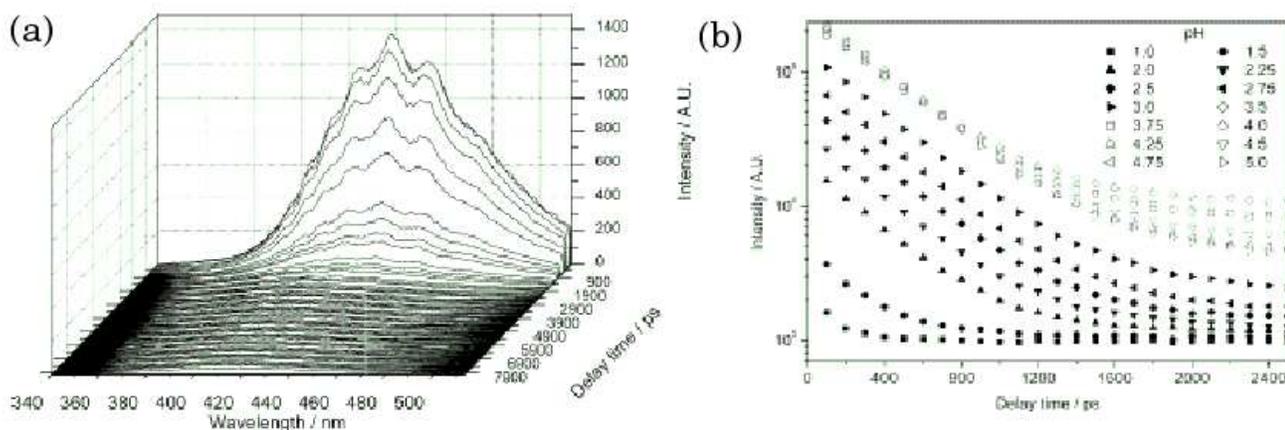


Abbildung 4.35: (a) Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren der 2,3-Dihydroxobenzoesäure bei pH 3.5 (b) Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität bei verschiedenen H^+ Konzentrationen. Die Fluoreszenzausbeute steigt mit zunehmendem pH [Geip04]

Illustriert werden soll das Verfahren am Beispiel einer Studie der Komplexbildung von hexavalentem Uran (U(VI)) mit Dihydroxobenzoesäure [Geip04]. Das Kurzpuls-Lasersystem verwendet viele der im letzten Abschnitt behandelten Techniken: Es besteht aus einem Nd:YVO4 (cw,SHG) gepumpten Ti:Sa Oszillator mit KLM (82 MHz, 10 nJ), das zwischen 720 nm und 860 nm abstimmbare ist (typ. 790 nm, spektrale Breite ca. 10 nm). Die Pulslänge wird über GVD auf 130 fs gebracht. Einzelne Pulse (bis 1 kHz) können mit einem Pärchen von Pockels-

zellen selektiert und verstärkt werden ('chirp' auf 200 ps, Verstärkung auf 1 mJ und Kompression zurück auf 130 fs). Dieser Laser pumpt einen fs-OPO (BBO, Signal 1.06-1.8 μm , Idler 1.8 – 3.0 μm , bis 200 μJ), der weiterhin frequenzverdoppelt und -gemischt werden kann. Zusätzlich stehen SHG (400 nm) und THG (266 nm) der Pumpwelle zur Verfügung.

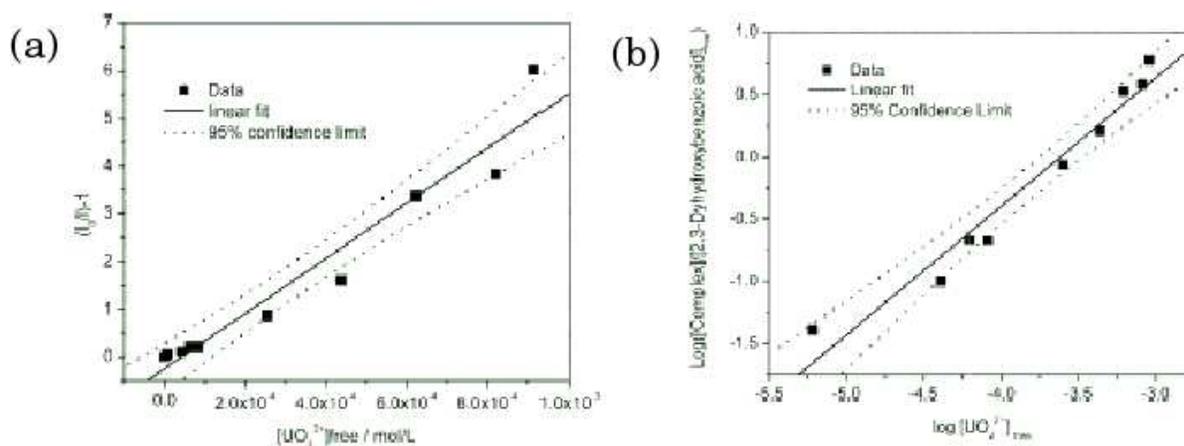
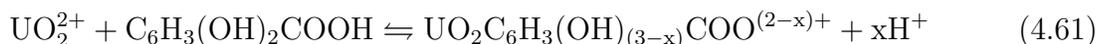


Abbildung 4.36: (a) Stern-Volmer-Plot der Fluoreszenzausbeute des U(VI)-dihydroxobenzoesäure Komplexes bei pH 3.5 (b) Plot des Verhältnisses Komplex/Ligand gegen Uranyl-Konzentration gemäß (4.62) zur Validierung der Komplexbildungskonstante [Geip04]

Um herauszuarbeiten, welche physikalische/chemische Information gewonnen wird, sind die entsprechenden Größen unterstrichen. 2,3-Dihydroxobenzoesäure wurde mit dem Licht des OPO ($\lambda_{ext} = 320 \text{ nm}$) angeregt. Das Maximum der Fluoreszenzemission (Abb. 4.36a) liegt bei $\lambda_{flu} = 443 \text{ nm}$ mit einer Lebensdauer von $375 \pm 36 \text{ ps}$. Die Fluoreszenzintensität steigt mit höherem pH. Dies beruht darauf, daß die fluoreszierende Spezies nicht $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$, sondern deren deprotonierte Form $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COO}^-$ ist, deren Bildung mit zunehmendem pH ansteigt. Läßt man $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$ mit Uranyl reagieren, so bilden sich Komplexe. Abbildung 4.36a zeigt die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration des freien Uranyl-ions (UO_2^{2+}) in einem Stern-Volmer-Plot (Gl. 4.24). Wie in (§ 4.2) diskutiert, erhält man aus der Steigung der Geraden die Komplexbildungskonstante. In diesem Fall ist das $\text{log } K' = 3.76$. Da die Fluoreszenzausbeute linear mit steigender Konzentration des unkomplexierten Ions abnimmt, kann von einem 1:1 Komplex ausgegangen werden:



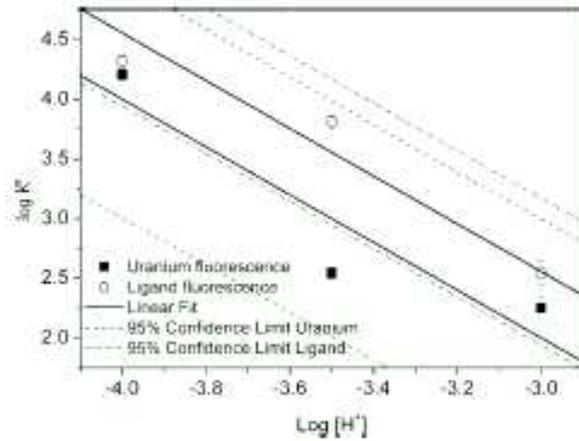


Abbildung 4.37: Komplexbildungskonstante des U(VI)-dihydroxobenzoesäure Komplexes als Funktion des pH [Geip04]

Das zugehörige Massenwirkungsgesetz kann geschrieben werden als

$$\log \left(\frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Ligand}_{\text{frei}}]} \right) = \log \left(\frac{[\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{(3-x)}\text{COO}^{(2-x)+}]}{[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}]} \right) = \log [\text{UO}_2^{2+}] + \underbrace{\log K - x \log [H^+]}_{\log K'} \quad (4.62)$$

Die Steigung 1.11 der zugehörigen Auftragung (Abb. 4.36b) bestätigt die angenommene Reaktion und der Achsenabschnitt ergibt eine Komplexbildungskonstante von $\log K' = 3.73$ in guter Übereinstimmung mit Abbildung 4.36a. Die Komplexbildungskonstanten wurden bei verschiedenen H^+ -Konzentrationen ($\sim pH$ -Werte) bestimmt (Abb. 4.37). K' als Funktion des pH zeigt ein lineares Verhalten mit Steigung $x = -1.95$. Dies läßt darauf schließen, daß pro Komplex zwei Wasserstoffionen gebildet werden und daher auch die phenolischen OH-Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sein müssen. Zusätzlich zu der Fluoreszenz des Liganden wurde auch die Fluoreszenz des Uranyl zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten herangezogen und die entsprechenden Datensätze sind in vortretbarer Übereinstimmung.

4.9 PUMP-PROBE TECHNIKEN

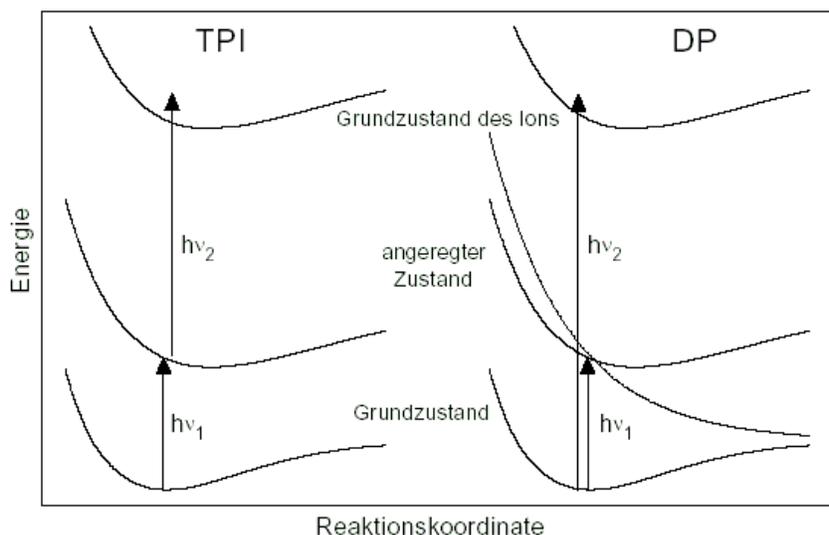


Abbildung 4.38: Prinzip eines Pump-probe Experiments[Rutz96]

Die Dynamik der chemischen Bindung molekularer Systeme findet auf einer Zeitskala im Bereich von einigen 10 fs bis zu einigen Pikosekunden statt [Port95]. Die Spektroskopie mit Ultrakurzpuls-Lasern bietet eine faszinierende Möglichkeit, diese Dynamik quasi in Echtzeit zu beobachten. Parallel zu dieser Entwicklung konnten quantentheoretische Rechenverfahren entwickelt und verfeinert werden, die diese Beobachtungen mit hoher Präzision beschreiben bzw. voraussagen können. Auch ultraschnelle Phänomene können so detailliert studiert werden [Zewa94]. In der *Pump-probe Spektroskopie* wird ein System (z.B. ein Molekül oder ein Cluster) mit einem ersten Wellenpuls präpariert (pump) und nach einer variablen Zeit mit einem zweiten Puls abgetastet (probe). Etwas genauer kann man sagen, daß in gebundenen und nichtgebundenen Zuständen Wellenpakete durch kohärente Überlagerung mehrerer stationärer quantenmechanischer Eigenzustände erzeugt werden. Die nachfolgende Propagation dieser zum Zeitpunkt des Pumpimpulses lokalisierten Pakete wird durch den probe-Puls abgetastet. Speziell die Arbeiten von A. ZEWAİL (Chemie-Nobelpreis 1999) waren wegweisend für die Untersuchung der molekularen Dynamik der chemischen Bindung in der Zeitdomäne [Rosk88]. Diese Art der Analyse bezeichnet man auch als *Laser Femtochemistry* [Zewa88].

Abbildung 4.38 zeigt zwei mögliche Varianten der Pump-probe Technik. Bei der zwei-Photonen Ionisation (*two photon ionization, TPI*, links) wird durch Absorption des ersten Photons $h\nu_1$ (pump) ein langlebiger angeregter Zustand populiert, von dem aus die Ionisation des Moleküls durch Aufnahme des zweiten Photons (probe, $h\nu_2$) erfolgt. Stimmt man die Pumpwellenlänge

durch, wird sich genau dann eine erhöhte Ionisationsrate ergeben, wenn nach Aufnahme von $h\nu_1$ ein reeller Zustand erreicht wird.

Bei der zweiten Technik (Abb. 4.38rechts) handelt es sich um die Entvölkerungs-Spektroskopie (depletion spectroscopy, DP). In diesem Fall ist die Energie des probe-Photons ($h\nu_2$) groß genug, um direkt aus dem Grundzustand ionisieren zu können. Wird aber durch Aufnahme des pump-Photons ($h\nu_1$) ein Zwischenzustand erreicht, der oberhalb der Dissoziationsschwelle des Moleküls liegt (man spricht von einem *fragmentierendem Zustand*), so führt dies ebenfalls zu einer Senkung der Ionisationsrate. Die zweite Technik läßt sich bei Systemen anwenden für die die Ionisationsenergie oberhalb der Dissoziationsenergie liegt (dies gilt für viele Moleküle und insbesondere für Metallcluster, das sind Agglomerate aus gleichartigen Atomen). Beiden Verfahren gemein ist also, daß man die Eigenschaften eines (niederenergetischen) Zustands durch Detektion eines energetisch höherliegenden Zustands (Detektionskanal), nämlich des ionisierten Moleküls, ‚probed‘.

Die Zeitauflösung von fs-Pulsen erlaubt es nun, zusätzlich die Dynamik des Zwischenzustands zu verfolgen (Abb. 4.39). Im allgemeinen ist nämlich die Übergangswahrscheinlichkeit abhängig von der Position der Elektronenwolke im Potentialgebirge (unterschiedliche Franck-Condon Faktoren). Präpariert man einen Zustand durch das pump-Photon und läßt diesen propagieren, so wird die Elektronendichtefunktion im Potentialgebirge oszillieren und abwechselnd Bereiche unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten erreichen. Erfolgt der probe-Puls zu einem Zeitpunkt hoher Übergangswahrscheinlichkeit so erhöht sich das Ionensignal.

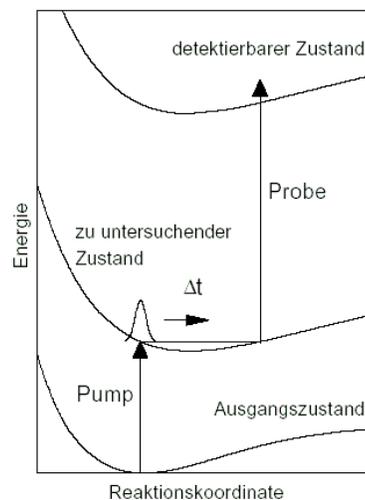


Abbildung 4.39: Schema eines Pump-probe Experiments[Rutz96]

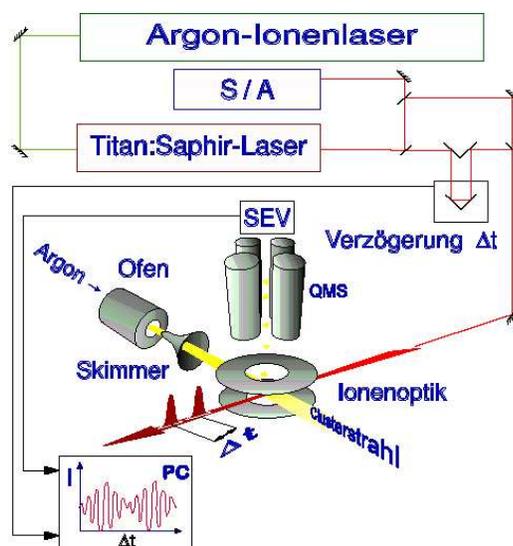


Abbildung 4.40: Setup eines fs-Pump-probe Experiments zur Untersuchung von Clustern [Rutz96]

Ein experimenteller Aufbau ist in Abbildung 4.40 gezeigt. Das Licht eines fs-Ti:Sa Lasers trifft auf einen 50% Strahlteiler. Der reflektierte Anteil wird über zwei Spiegel direkt in die Vakuumapparatur eingekoppelt, der transmittierte Teil durchläuft eine Verzögerungsstrecke aus Spiegeln oder Prismen im Abstand l_D . Das Licht benötigt die Zeit $t_D = 2l_D/c$ um die Strecke zu durchlaufen. Durch Verändern der Verzögerungsstrecke verändert man den zeitlichen Abstand von direktem und verzögertem Puls. Man erreicht mit dieser Technik Zeitauflösungen bis zu ≈ 10 fs. Auf elektronischem Wege wäre das unmöglich. Die so erzeugten Pulse kreuzen einen Strahl neutraler Moleküle im Vakuum (Clusterstrahl). Nur die ionisierten Moleküle werden senkrecht zu Laser und Molekülstrahl in ein Massenspektrometer abgezogen. Das Ion wird im Massenspektrometer nachgewiesen und dieses Signal dient als Maß für die Eigenschaften des Zwischenzustandes. Speziell zwei- und dreiatomige Moleküle wurden bisher mit dieser Methode untersucht: I_2 , Na_2 , Cs_2 , Li_2 , Na_3 , K_3 . In größeren Molekülen und Clustern läßt die große Zahl der Freiheitsgrade einen komplizierten Verlauf der Wellenpaketdynamik erwarten. Im folgenden wird die Methode anhand der Untersuchung des Na-Trimers [Rutz96] etwas eingehender besprochen.

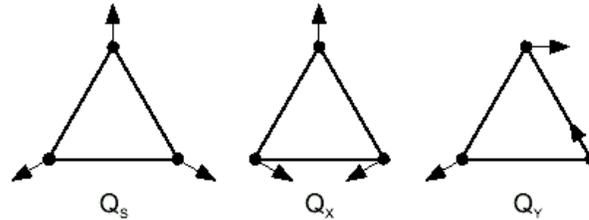


Abbildung 4.41: Pseudorotation des Na_3 [Rutz96]

Das Na_3 -Molekül besitzt wie jedes aus drei gleichen Atomen aufgebaute Molekül drei Normalschwingungen (Abb. 4.41).

- Die symmetrische Streckschwingung Q_S ,
- die symmetrische Biegeschwingung Q_X
- und die asymmetrische Streckschwingung Q_Y

Im gleichseitigen Dreieck sind Q_X und Q_Y energetisch entartet und können effizient koppeln. Gleichzeitige Schwingung von Q_X und Q_Y verzerrt das Molekül zu einem gleichschenkligen Dreieck, dessen Spitze in jede beliebige Richtung der Molekülebene zeigen kann⁷. Dies ähnelt einer Rotation des Moleküls, auch wenn die Bewegung keine rotatorischen Anteile enthält, sondern nur aus Schwingungen zusammengesetzt ist. Man nennt diesen Ablauf daher auch *Pseudorotation* und deren Eigengrößen sind die radiale Komponente Q_r und Q_φ

$$Q_r = \sqrt{Q_X^2 + Q_Y^2} \quad ; \quad Q_\varphi = \arctan \frac{Q_X}{Q_Y} \quad (4.63)$$

Im TPI (Frequenz-)Spektrum des Na_3 -B Zustandes äußert sich diese Pseudorotation als eine Reihe äquidistanter Banden der Radialmode Q_r der eine quadratische Progression des winkelabhängigen Teils Q_φ überlagert ist.

In der Zeitdomäne führen die unterschiedlichen Franck-Condon Faktoren während der Rotation zu einer oszillierenden Ionisationsausbeute mit wachsendem zeitlichen Abstand der Laserpulse. Abb. 4.42 oben zeigt diese Zeitabhängigkeit für Licht von $\lambda_{\text{pump}} = \lambda_{\text{probe}} = 620 \text{ nm}$ und 120 fs Pulslänge. Die Hauptoszillation hat eine Periode von 320 fs, entspricht

⁷Es ist sowohl die spitz- als auch die stumpfwinklige Konfiguration möglich

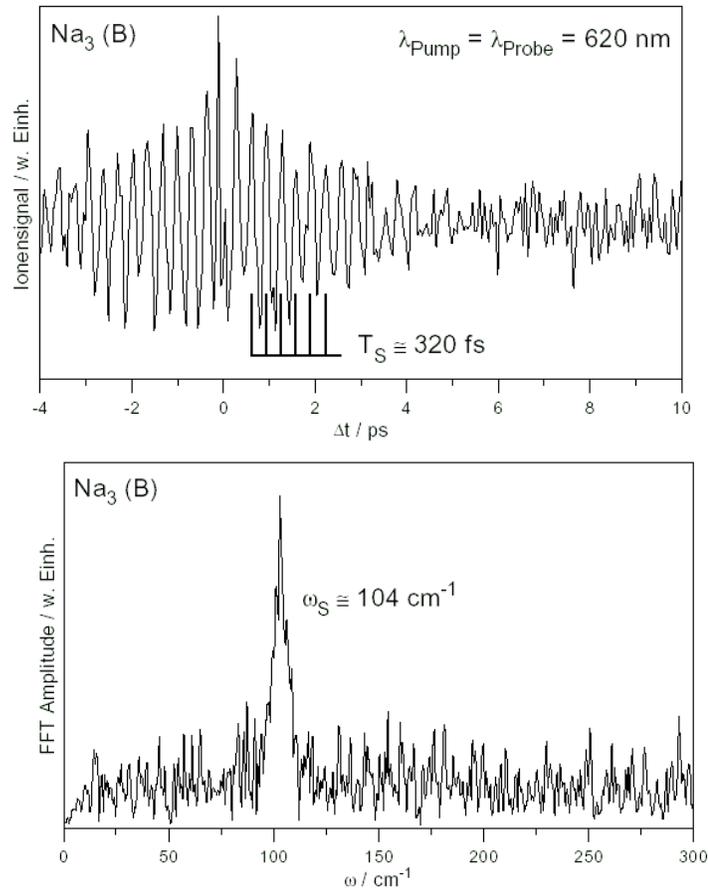


Abbildung 4.42: Zeitspektrum des Na_3 und Fouriertransformierte [Rutz96]

also $\approx 3 \text{ GHz} \hat{=} 104 \text{ cm}^{-1}$. Dies geht aus der Fouriertransformierten des Zeitspektrums (Abb. 4.42 unten) deutlich hervor. Ganz allgemein erhält man aus der Fouriertransformierten des Pump-probe Spektrums in der Zeitdomäne das Frequenzspektrum, das man durch konventionelle Wellenlängen-aufgelöste Spektroskopie mißt. Allerdings sind nur die Anteile vorhanden, die der Dynamik des selektierten Zustands entsprechen. Ein direkt gemessenes Frequenzspektrum enthält Anteile mehrerer Zustände und ist daher im Allgemeinen komplexer.

Aus der Zeitabhängigkeit des Ionensignals kann auf die Propagation des Wellenpaketes im Potential zurückgeschlossen werden. Ist aus theoretischen Betrachtungen das Potential bekannt, kann sogar die Form der Welle zu einer bestimmten Zeit berechnet werden. Dies ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Über einen Zeitraum von 650 fs kann man eine vollständige Hin- und

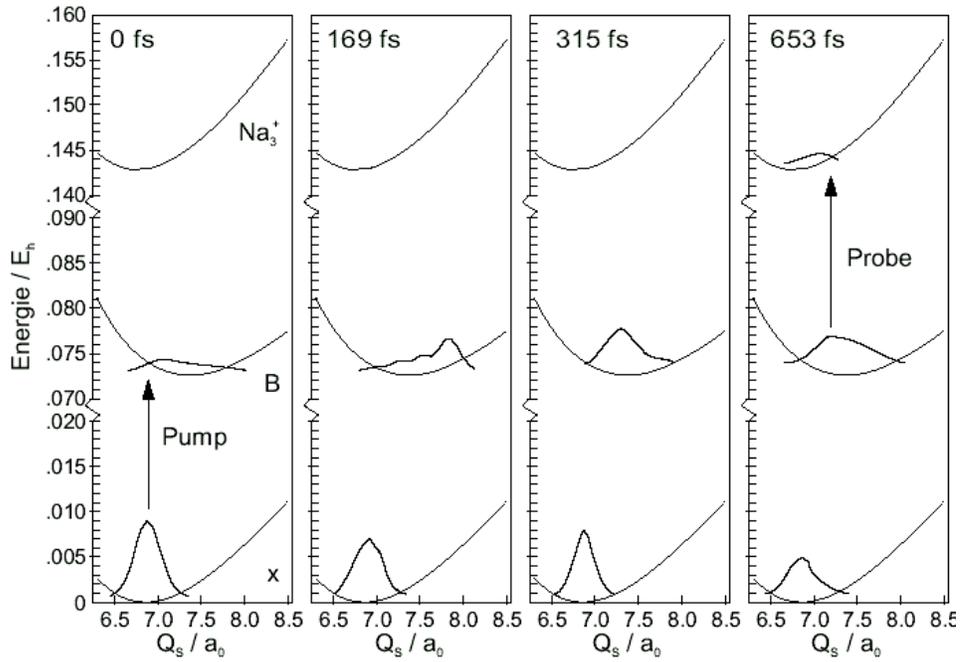


Abbildung 4.43: Wellenpakete bei der Propagation im Na_3 [Rutz96]

Rückoszillation des Wellenpakets erkennen. Es ist faszinierend, daß man so eine Möglichkeit hat, die von der Quantenmechanik abstrakt eingeführten Wellenpakete ‚abzutasten‘. Allerdings ist solche detaillierte Informationen nur mit massiver Unterstützung von theoretischer Seite und bislang nur für relativ kleine Systeme möglich.

5 Laser für die Kernenergie

Dieses Kapitel befaßt sich mit einer Anwendung von Lasern, die eher technischer Natur ist und mit Spurenanalytik bis auf eine Ausnahme (siehe unten) wenig zu tun hat. Jedoch verdanken moderne Kurzpuls-Hochleistungslaser und auch Materialien für optische Komponenten höchster Zerstörschwellen ihren jetzigen Entwicklungsstand oftmals der hier beschriebenen Forschung. Deshalb und auch aufgrund der Faszination dieses Gebiets *per se* soll ein Überblick gegeben werden.

Bei der Nutzung der Kernenergie unterscheidet man zwischen dem derzeitigen Stand der Technik, der *Spaltung* schwerer Kerne (Entdeckt 1938 von O. HAHN, F. STRASSMANN [Hahn39] und L. MEITNER), und dem Zukunftsprojekt der *Fusion* leichter Kerne. Bei der Kernfusion verfolgt man zur Zeit zwei Ansätze. Beiden gemein ist, daß die Fusion in einem Plasma hoher Temperatur erfolgen soll (> 100 Mio. K). Ein Magnetfeld sorgt im Fall des sogenannten *magnetischen Einschlusses* dafür, daß das Plasma nicht auseinanderdriftet. Im zweiten Ansatz wird versucht, die notwendige hohe Temperatur und Dichte der Materie durch Beschuß kleiner 'Pellets' mit Laserstrahlen zu erzeugen (*Trägheitsfusion*). Hierfür sind extrem leistungsstarke Kurzpulslaser notwendig. Während der Laser hier also eine integrale Rolle spielt, wird er bei der Kernspaltung direkt nicht benötigt. Laser wurden aber bei der Brennstoffherstellung (Isotopentrennung) industriell eingesetzt. Diese Farbstofflaser-Multiphotonenionisation ist ein höchstselektives Verfahren das im Rahmen der Spurenanalytik für den Nachweis von Metallionen angewendet wird (RIMS, § 6.2) und eine Empfindlichkeit im ppq (10^{-18}) Bereich bietet!

Das vorliegende Kapitel gliedert sich in eine Einführung über die Grundlagen der Fusion (§ 5.1) gefolgt von der Beschreibung eines der wichtigsten Festkörperlasers, des Neodym-Lasers (§ 5.2) und als Anwendung der Beschreibung des Trägheitsfusionsprojekts am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) (§ 5.3). Es folgt die Isotopentrennung (Anreicherung, § 5.4) mittels Multiphotonen-ionisation mit Dye-Lasern bzw. -dissoziation mit Kohlendioxid-Laser (§ 5.5) und Ramanshifter (§ 5.6).

5.1 GRUNDLAGEN DER PLASMAERZEUGUNG UND DER TRÄGHEITSFUSION

Die Energiegewinnung aus der Spaltung schwerer Atomkerne ist möglich, weil die Bindungsenergie pro Nukleon mit zunehmender Kerngröße abnimmt - man also bei der Bildung zweier kleinerer Kerne Energie gewinnt. Die Bindungsenergie erreicht in der Gegend um Eisen ihr Maximum und fällt zu leichteren Kernen wieder ab (Abb. 5.1). Der umgekehrte Weg, die *Fusion* zweier leichter Kerne, führt demnach ebenfalls zu Energiefreisetzung. Genau dieser Vorgang bildet den Energieproduktionsmechanismus¹ im Innern der Sonne (und aller anderen Sterne im Universum). Dort werden bei Temperaturen ab ca. 5 Mio. K sowie Materiedichten von 160 g/cm^3 Protonen zu Deuterium verschmolzen, das wiederum ^3He und dann ^6Be bildet. Letzteres ist kein Kern sondern ein ungebundener Resonanzzustand und zerfällt sofort in das

¹Eigentlich Energieumwandlungsmechanismus

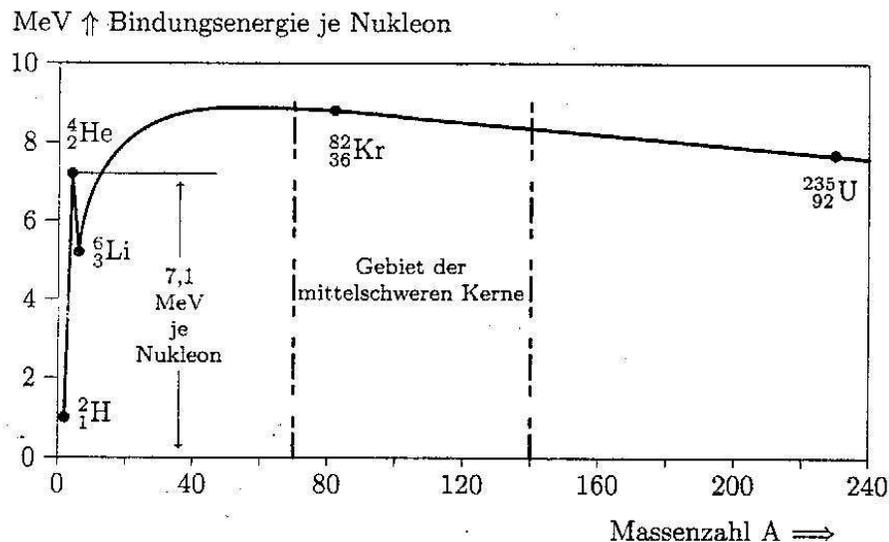
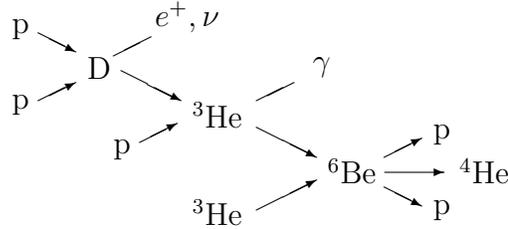


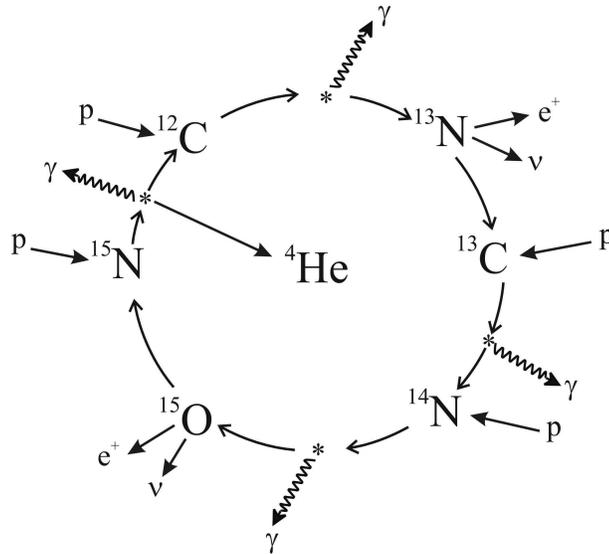
Abbildung 5.1: Bindungsenergie pro Nukleon [Mich95]

5.1. GRUNDLAGEN DER PLASMAERZEUGUNG UND DER TRÄGHEITSFUSION 147

stabile ${}^4\text{He}$ und zwei Protonen, die für eine erneute Reaktion zur Verfügung stehen:



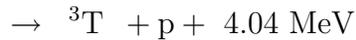
Pro ${}^4\text{He}$ -Bildung werden beim β Zerfall und der γ -Emission ca. 26.4 MeV Energie frei. Bei Temperaturen oberhalb von 15 Mio. K trägt neben dem p-p Zyklus der *Bethe-Weizsäcker*-Zyklus, benannt nach den Physikern H.A. BETHE und C.F. v. WEIZSÄCKER, maßgeblich zur Energieumwandlung bei: Vier Protonen verschmelzen unter katalytischer Wirkung eines ${}^{12}\text{C}$ Kerns zu ${}^4\text{He}$:



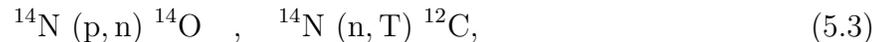
Auch hier werden pro ${}^4\text{He}$ -Bildung ca 26.4 MeV Energie frei, pro Gramm gebildeten Heliums also $6.2 \cdot 10^{11}$ J oder ca. 170 000 kWh. Im weiteren Verlauf eines Sternenlebens werden zunehmend auch schwerere Elemente bis hin zum Eisen gebildet. Leider eignet sich keiner dieser Prozesse zur Stromerzeugung auf der Erde. Die Reaktionsraten sind mit ungefähr $k \sim 10^{-50} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ so klein, daß selbst im Zentrum unserer Sonne 100 Mio. Jahren benötigt

werden, diesen Zyklus einmal zu durchlaufen. Nur die ungeheure Anzahl gleichzeitig ablaufender Prozesse in einem Stern garantiert die kontinuierliche Energiefreisetzung. Mit den sehr viel geringeren Dichten und Volumina, die im Labor erreichbar sind, ist diese Art der Fusion nicht von praktikablem Nutzen.

Im Zentrum des Interesses der Fusionsforschung stehen deshalb andere Prozesse:



Die freiwerdende Energie teilt sich im umgekehrten Verhältnis der Massen (Impulserhaltung) auf die beiden Produkte auf: Im Falle von Reaktion (5.2) ist dies also bei einer Gesamtenergie von 17.58 MeV: ${}^4\text{He}$: 3.52 MeV, n : 14.07 MeV. Deuterium kann leicht in großen Mengen gewonnen werden: 0.015% des Wasserstoffs - z.B. in den Weltmeeren - liegt als $\text{D} = {}^2\text{H}$ vor und D-haltiges Wasser läßt sich durch Elektrolyse Reaktionen und fraktionierte Destillation gut aufkonzentrieren. Primordiales Tritium existiert aufgrund seiner geringen Halbwertszeit von $T_{1/2} = 12.3 \text{ a}$ nicht. Es wird lediglich in geringen Mengen durch Höhenstrahlung (hochenergetische Protonen) erzeugt indem Stickstoff unter Freisetzung eines Neutrons in Sauerstoff umgewandelt wird und dieses Neutron mit einem weiteren Stickstoff-Atom reagiert:



Auf 10^{17} gewöhnliche H-Atome kommt nur ein T. Daher muß Tritium produziert werden (${}^6\text{Li} (\text{n}, \text{T}) {}^4\text{He}$). Mit $k \sim 10^{-20} - 10^{-24} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ besitzt der D-T-Prozeß (5.2) eine um zwei Größenordnungen höhere Reaktionsrate als der D-D-Prozeß (5.1) (siehe Diskussion der Wirkungsquerschnitte) und repräsentiert zur Zeit den einzigen erfolgversprechenden Ansatz zur Fusion. Man muß daher in Kauf nehmen, den Brennstoff erst erbrüten zu müssen.

Wir schätzen nun ab, welche Temperaturen nötig sind, um eine Kernfusion zu zünden: In einem einfachen Modell nehmen wir an, daß zwei Kerne nur dann fusionieren, wenn sie sich 'berühren', ihr Abstand also der Summe ihrer Radien entspricht. Im Falle des Deuteriums entspricht dies ca 2-3 fm. Nähert man zwei geladene Kugeln aus dem Unendlichen einander an, so bedarf dies der Energie

$$E(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R} \quad (5.4)$$

$$\underset{R=3\text{fm}}{\simeq} 0.48 \text{ MeV} \quad . \quad (5.5)$$

Dies entspricht nach $E = k_B T$ einer mittleren Temperatur von $T = 5.5 \cdot 10^9 \text{ K}$.

5.1.1 Fusion in einem heißen Plasma

In der Praxis kann diese hohe Temperatur nicht erreicht werden. Man arbeitet im Bereich von $10^7 - 10^8$ K (subbarrier fusion) auch in der Sonne herrschen ‘nur’ 10 Mio K). Bei diesen Temperaturen liegt die Materie schon in einem neuen Zustand vor: dem Plasma, auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet. Je nach Temperatur ist ein Teil der Atome ein- oder mehrfach ionisiert, die Materie besteht aus einem ‘Gas’ freier Elektronen und positiv geladener Ionenrümpfe. Plasmen werden neben ihrer Temperatur durch ihre Dichte charakterisiert und

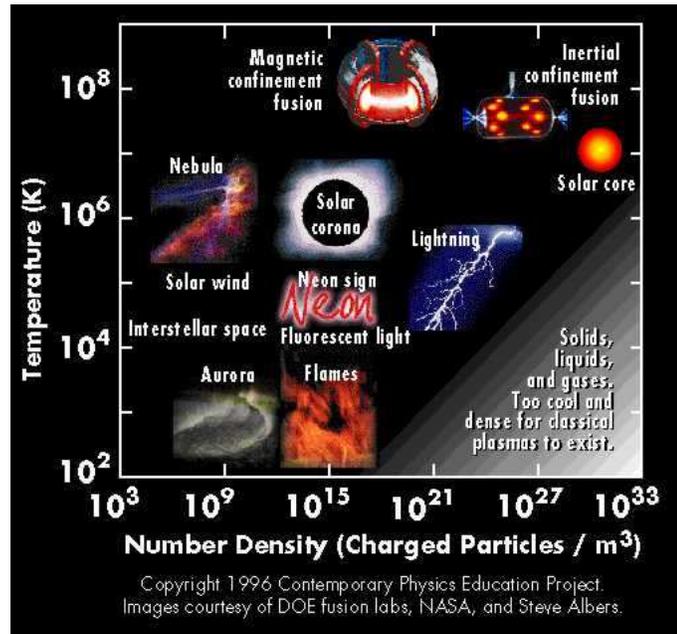


Abbildung 5.2: Verschiedene Plasmen nach Ladungsträgerdichte und Temperatur [FusEdWeb.llnl.gov/CPEP]

decken einen Bereich vieler Größenordnungen ab (Abb. 5.2): Extrem verdünnte Materie wie zum Beispiel interstellare Nebel (10^3 geladene Teilchen pro m^3) sehr niedriger Temperatur (einige 100-1000 K) fallen genauso in diese Kategorie wie Flammen ($10^{15} m^{-3}$, 10 000 K), Leuchtstoffröhren ($10^{15} m^{-3}$, 500 K), die Sonnekorona ($10^{15} m^{-3}$, 1 000 000 K) oder Blitze ($10^{21} m^{-3}$, 500 K). Für Fusionsreaktionen sind sowohl hohe Temperaturen als auch große Ladungsdichten günstig.

Wie groß ist nun die zu erwartende Fusionsrate $\langle R_{12} \rangle$ bei gegebenen Bedingungen ? Die

Anzahl-Dichten der Fusionspartner im Plasma seien n_1 und n_2 . Daraus folgt

$$\langle R_{12} \rangle = n_1 n_2 \quad \left| \quad k = \langle \sigma v \rangle \right. \quad (5.6)$$

mit der Rate k . Letztere heißt auch *Reaktionsparameter* und ergibt sich aus dem Wirkungsquerschnitt der Reaktion $\sigma(v)$ und der relativen Geschwindigkeit der Stoßpartner v . Unter der Annahme einer Maxwell Verteilung der Ionen (Masse m) läßt sich der Reaktionsparameter abschätzen zu

$$\langle \sigma v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma v v^2 \exp \left[\frac{mv^2}{2k_B T} \right] dv \quad (5.7)$$

Diese Funktion hängt allein von der Temperatur ab. Bei ‘niedrigen’ Temperaturen von 10-100 keV tragen hauptsächlich hochenergetische Ionen im Ausläufer der Verteilung bei (schrägfürter Bereich der Verteilung T_1 in Abb. 5.3). Der Wirkungsquerschnitt und folglich auch die Reaktionsparameter sind stark von der Energie (Geschwindigkeit) der Ionen abhängig, wie in Abb. 5.4 gezeigt ist. Deutlich erkennbar ist der um zwei Größenordnungen höhere Wirkungsquerschnitt für die D-T Fusion bei Temperaturen unterhalb 100 keV gegenüber allen anderen aufgeführten Möglichkeiten (links). Entsprechend ist auch der Reaktionsparameter für die D-T Reaktion günstiger (rechte Abbildung) Erst bei noch höheren Temperaturen erreichen andere Fusionskanäle ähnlich hohe Reaktionsraten.

Welche Leistungsdichte ist in einem solchen Plasma erreichbar? Analog zur Beschreibung eines

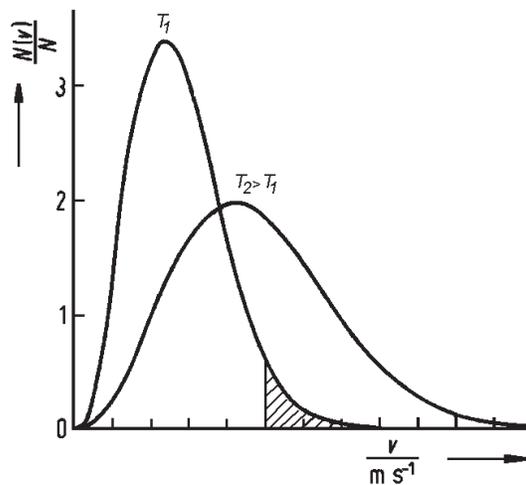


Abbildung 5.3: Maxwell Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem Plasma für zwei Temperaturen $T_1 < T_2$

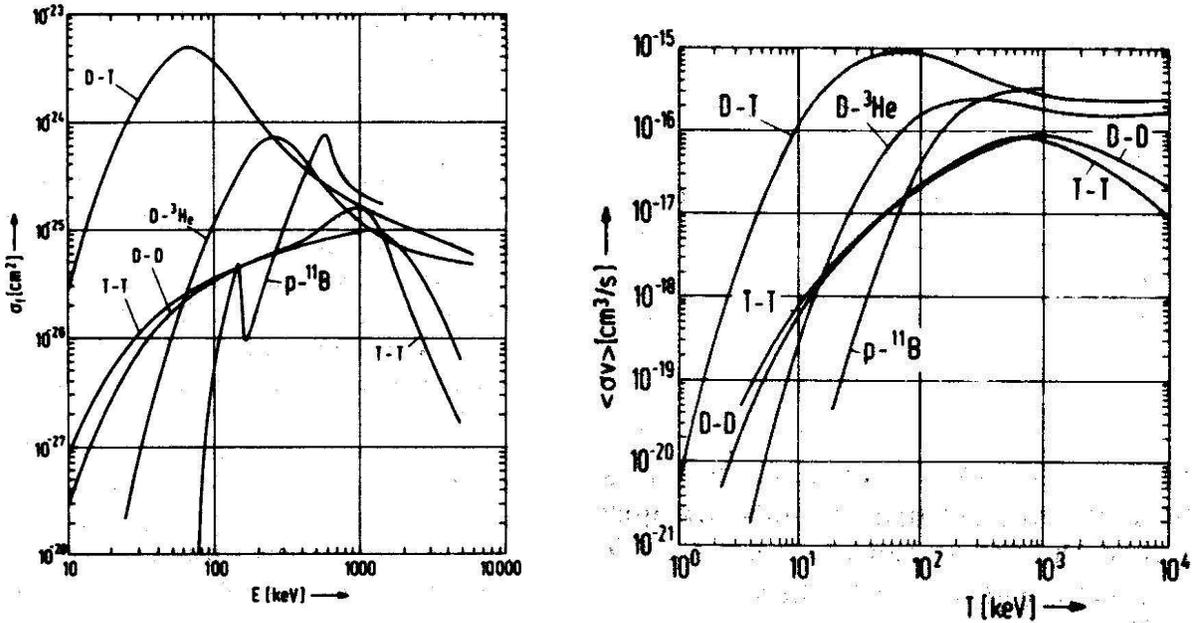


Abbildung 5.4: Wirkungsquerschnitte für die Kernfusion abhängig von der Energie der Stoßpartner (links) sowie temperaturabhängiger Reaktionsparameter $\langle \sigma v \rangle$ rechts [Raed86]

idealen Gases ordnen wir dem heißen Plasma einen Druck zu

$$P = nk_B T \quad , \quad (5.8)$$

den es auch auf seine räumliche Begrenzung ausübt. Diese wird aufgrund der hohen Temperatur nicht durch herkömmliche Gefäßwände gebildet sondern z.B. durch ein Magnetfeld. Der maximale Druck und damit bei gegebener Temperatur die maximale Dichte ergibt sich also aus der Größe der zur Verfügung stehenden Magnetfelder (typische Größenordnung 5-10 T). Aus Gl. 5.8 folgt $n \propto 1/T$ und somit

$$\langle R_{12} \rangle \propto nnk \propto \langle \sigma v \rangle T^{-2} \quad . \quad (5.9)$$

Bei jeder Fusion wird $E_f = 17.6$ MeV Energie frei (Gl. 5.2). Man kann daher eine *Fusionsleistungsdichte*

$$\langle p_f \rangle = \langle R_{12} \rangle E_f \quad (5.10)$$

angeben. Das gegenläufige Verhalten von Wirkungsquerschnitt und Plasmadichte als Funktion der Temperatur erzeugt eine maximale Leistungsdichte bei $T \sim 15$ keV (174 Mio. K) mit einem Wert von $\langle p_f \rangle = 1.85 \text{ W cm}^{-3}$ bei $n_D = n_T = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (Abb. 5.5). Zum Vergleich: Im Sonnenzentrum herrschen ca. $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ W cm}^{-3}$. Aus diesen (geringen) Werten ergibt sich, daß ein Fusionskraftwerk viele Kubikmeter aktives Volumen beinhalten muß. Im Gegensatz

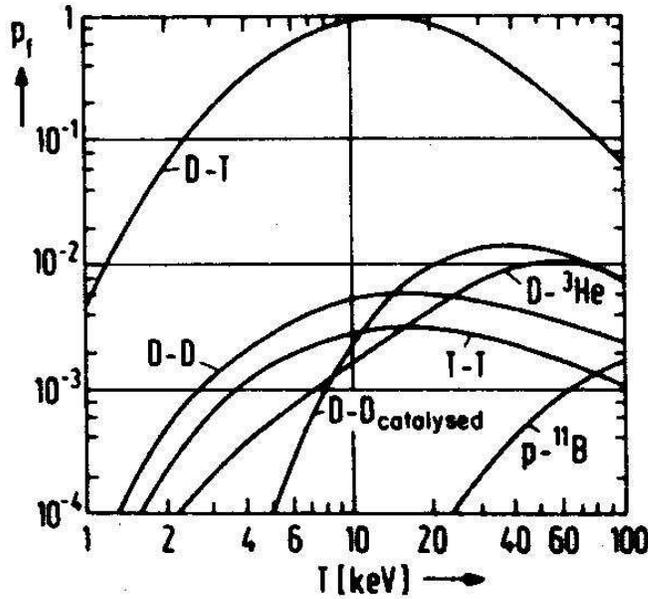


Abbildung 5.5: Leistungsdichte bei der Kernfusion abhängig von der Energie der Stoßpartner [Raed86]

zu herkömmlichen Kraftwerken, arbeitet ein zukünftiges Fusionskraftwerk nicht im Dauerbetrieb. Das Plasma kann nur über begrenzte Zeiträume (Dauer τ_b) eingeschlossen werden (die genauen Ursachen werden später diskutiert) und daher ergibt sich zwangsläufig ein gepulster Betrieb. Wie lange diese Pulse mindestens dauern müssen, um eine wirtschaftlich sinnvolle Energieumsetzung zu erzielen ergibt sich aus dem *Lawson Kriterium* einer Aufstellung der Energiebilanz (Abb. 5.6):

Das Plasma wird auf die Energie

$$\epsilon_{th} = \frac{3}{2}(n_i n_e) k_B T \quad (5.11)$$

aufgeheizt, die mit dem Wirkungsgrad η_{th} aus elektrischer Energie ϵ_{el} gewonnen wird. Im Plasma erzeugt man zusätzlich zu ϵ_{th} die Fusionsenergie

$$\epsilon_{fus} = P_f \tau_b \quad \left| \quad P_f = \int_V p_f d^3x \quad . \quad (5.12)$$

Der Gesamtwärmeinhalt wird via Dampferzeuger und Turbine mit dem Wirkungsgrad η_e in elektrische Energie ϵ_{el} umgesetzt. Um selbsterhaltend zu arbeiten, muß die Energiebilanz mindestens ausgeglichen sein, also genauso viel Energie von dem System erzeugt werden, wie zur Heizung verbraucht wird (Abb. 5.6). Zur Energiegewinnung muß entsprechend viel Überschuß-

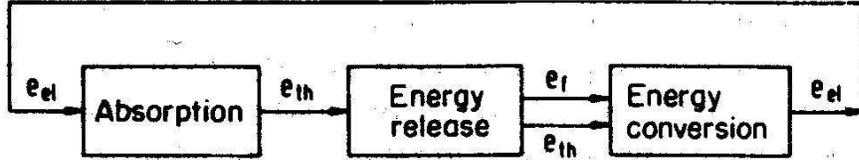


Abbildung 5.6: Ist das Lawson Kriterium erfüllt, wird im Mittel genauso viel Energie erzeugt wie verbraucht und die Fusion ist selbsterhaltend[Raed86]

energie erzeugt werden (Energieverstärkung):

$$(\epsilon_{fus} + \epsilon_{th})\eta_e = \epsilon_{el} = \frac{\epsilon_{th}}{\eta_{th}} \quad (5.13)$$

$$\Rightarrow (P_f + \tau_b + \epsilon_{th}) = \frac{\epsilon_{th}}{\eta_e \eta_{th}} \quad (5.14)$$

$$\Rightarrow P_f \tau_b = \epsilon_{th} \left(\frac{1}{\eta_e \eta_{th}} - 1 \right) \simeq \frac{\epsilon_{th}}{\eta_e \eta_{th}} \quad \left| \eta_{th} = 0.7, \eta_e = 0.3 \right. \quad (5.15)$$

Unter der Annahme $n_1 = n_2 = \frac{n_i}{2}$ (gleiche Anzahldichte D und T) und der Elektronendichte $n_e = Z_1 n_1 + Z_2 n_2 = \frac{n_i}{2}(Z_1 + Z_2)$ folgt:

$$p_f = \frac{n_i^2}{4} \langle \sigma v \rangle E_f \tau_B \stackrel{!}{=} \frac{1}{\eta_e \eta_{th}} \cdot \frac{3}{2} \left(1 + \frac{Z_1}{2} + \frac{Z_2}{2} \right) n_i k_B T \quad (5.16)$$

und somit das Lawson Kriterium:

$$n \tau_B = \frac{1}{\eta_e \eta_{th}} \cdot \frac{[6 + 3(Z_1 + Z_2)] k_B T}{E_{fus} \langle \sigma v \rangle} \quad (5.17)$$

Für die D-T Fusion ist $Z_1 = Z_2 = 1$, $E_{fus} = 17.6 \text{ MeV}$, $\eta_e \simeq 0.3$, $\eta_{th} \simeq 0.7$ und $\langle \sigma v \rangle = 2.65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 15 \text{ keV}$. Das Lawson Kriterium ist also für

$$n \tau_b \stackrel{!}{\geq} 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^1 \quad (5.18)$$

erfüllt. Bei kleinerem $n \tau_b$ wird mehr Energie zum Aufheizen und Verdichten des Plasmas benötigt als durch Fusion gewonnen wird. Abb. 5.7 zeigt die Zündkurve des Plasmas, also die Abhängigkeit von $n \tau_b$ von der Temperatur: Die Realisierung ist auf zwei Arten möglich, die im Folgenden besprochen werden:

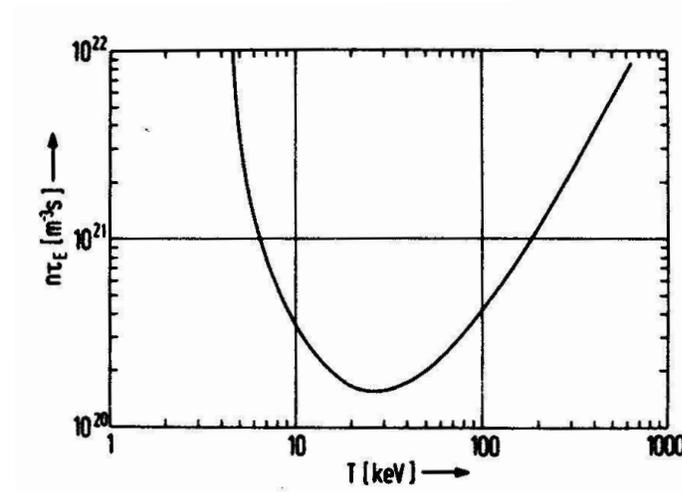


Abbildung 5.7: Plasma Zündkurve abhängig von der Plasmatemperatur [Raed86]

- Der magnetische Einschluß des Plasmas. Hier liegen die Ladungsträgerdichten in der Größenordnung von $n \simeq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, was Einschlußzeiten von $\tau_b \simeq 1 \text{ s}$ bedingt (Gase bei Normaldruck haben eine Teilchendichte von ca. $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Das Plasmavolumen liegt im Bereich einiger Kubikmeter.
- Der Trägheitseinschluß. (Abschnitt 5.1.2) Der Brennstoff wird mittels Laser- oder Ionenstrahlen verdichtet und aufgeheizt. Die Einschlußzeiten liegen nur bei ca. 10^{-11} s und deshalb sind Dichten $n > 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ erforderlich (normale kondensierte Materie hat $n \leq 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). Das Plasmavolumen beträgt hier nur einige mm^3 .

5.1.2 Der Trägheitseinschluß

Beim magnetischen Einschluß wird das Lawson Kriterium ($n\tau_b \geq 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^1$) durch relativ langen (Sekunden) Einschluß eines dünnen Plasmas erfüllt. Beim *Trägheitseinschluß* hingegen komprimiert man für sehr kurze Zeiten kondensierte Materie auf ein Vielfaches ihrer normalen Dichte. Bei einer Erhöhung der Dichte um den Faktor 100 ($n > 10^{25} \text{ cm}^{-3}$) benötigt man Einschlußzeiten von (10^{-11} s).

Man stellt den Brennstoff in Form kleiner Kugeln bereit, die isotrop, d.h. gleichmäßig aus allen Raumwinkeln mit Lasern oder Ionenstrahlen aufgeheizt werden. Erforderliche Leistungen liegen im Bereich von 0.1 MW innerhalb einiger ns. Entsprechende Hochleistungslaser (Nd:Glas) gibt es im Wellenlängenbereich um $1 \mu\text{m}$ in dem aber leider die Reflexionsverluste

5.1. GRUNDLAGEN DER PLASMAERZEUGUNG UND DER TRÄGHEITSFUSION 155

gängiger Materialien recht hoch sind. Abhilfe schafft die Frequenzvervielfachung (nur ca 20% Reflexion bei 300 nm).

Um eine hinreichende Nutzung des Brennstoffs zu erzielen, sollte die Einschlußzeit des Plasmas τ_B mindestens der Fusionsdauer eines Großteils des Brennstoffs entsprechen (τ_{fus}):

$$\tau_B \geq \tau_{fus} \quad (5.19)$$

τ_B wird durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_P einer sich im Medium fortpflanzenden Schockwelle bestimmt (\sim Schallgeschwindigkeit)

$$v_{Schall} \simeq v_P = \sqrt{2k_B T / m_{ion}} \quad (5.20)$$

v_P ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Maxwell Verteilung.

$$\Rightarrow \tau_B \simeq \frac{r_{Pellet}}{\sqrt{2k_B T / m_{ion}}} \quad (5.21)$$

Die Fusionsdauer läßt sich abschätzen aus

$$\langle R_{12} \rangle = \frac{n_1}{\tau_{fus}} = n_1 n_2 \langle \sigma v \rangle \quad (5.22)$$

$$\simeq \tau_{fus} = \frac{1}{n_2 \langle \sigma v \rangle} = \frac{2}{n \langle \sigma v \rangle} \quad \left| n_2 = n_1 = n/2 \right. \quad (5.23)$$

Aus $\tau_b \geq \tau_{fus}$ folgt

$$\frac{r_{Pellet}}{\sqrt{2k_B T / m_{ion}}} \geq \frac{2}{n \langle \sigma v \rangle} \quad (5.24)$$

und mit $\rho = nm$ (m ist die reduzierte Masse der Fusionspartner)

$$\rho r_P \geq \frac{2}{n \langle \sigma v \rangle} \sqrt{2k_B T m_i} = f(T) \quad (5.25)$$

Für eine DT Fusion ist $m = 2.5m_p$, $T = 15$ keV: $\rho r \geq 3.4$ g cm⁻² Ein gefrorenes DT Gemisch hat eine Dichte von ca. $\rho = 0.2$ g cm⁻³ woraus ein Kugelradius von 15 cm folgt. Bei einem solchen Pellet würden 10¹⁴ J frei (=2.5·10⁴ t TNT), was unrealistisch groß ist.

Der Ausweg ist die Pelletkompression. Eine Erhöhung der Dichte um 1000 ermöglicht eine Verkleinerung des Kugelradius um den gleichen Faktor und reduziert die freigesetzte Energie auf eine handhabbares Maß (10⁸ J). Zur Heizung benötigt man in diesem Fall 10⁶ J, erzielt also eine Energieverstärkung von 100.

Die Heizenergie kann verringert werden, wenn man ein Anregungsschema wählt, in dem die Fusion nur im Pelletzentrum initiiert wird und sich dann erst in die Randbereiche ausbreitet. Das Pellet besteht aus mehreren Lagen (Abb.5.8). Außen ein gut Licht-absorbierendes Material darunter ein sogenannter ‘pusher’, ein Material hoher Kernladungszahl, dann das D-T Gemisch und in der Mitte ein Hohlraum in den die Kompression erfolgt. Das Pellet wird in 4π -Geometrie bestrahlt und aus dem äußersten Layer Materie ablatiert. Das ausströmende Material erzeugt durch seinen Rückstoß eine Druckwelle, die sich ins Innere ausbreitet. Die Fusion im Pelletzentrum setzt α -Kerne frei, die die umgebenden Schichten aufheizen und auch dort Fusion initiieren. Mit *einer* solchen Stoßwelle läßt sich eine Verdichtung um einen Faktor 30 erreichen.

Höhere Dichten können erzielt werden, indem man eine Folge von Heizpulsen zunehmender Energie verwendet: Die erzeugten Stoßwellen breiten sich nach Gl. 5.20 desto schneller aus, je höher die mittlere Temperatur ist ($v_P \propto \sqrt{T}$), die wiederum mit steigender Pulsenergie wächst. Durch geschickte Wahl der Pulsenergien kann man erreichen, daß später erzeugte Druckwellen früher erzeugte einholen und somit alle Wellen gleichzeitig im Zentrum ankommen und sich verstärken. Auf diese Weise erreicht man Verdichtungsfaktoren zwischen 1000 und 10 000 und Energieverstärkungen über 5000. Typische Parameter sind Energiepulse im Bereich von ns, ein Druck des abströmenden Plasmas auf das Pelletzentrum von bis zu 10^9 bar und eine Brenndauer des Plasmas von 10 ps.

Der Trägheitseinfluß benötigt kein aufwendiges Magnetfeld. Man muß aber Hochleistungslaser zur Verfügung stellen. Außerdem wird die Energie gepulst frei (ca. 100 MJ, mit 7 Hz).

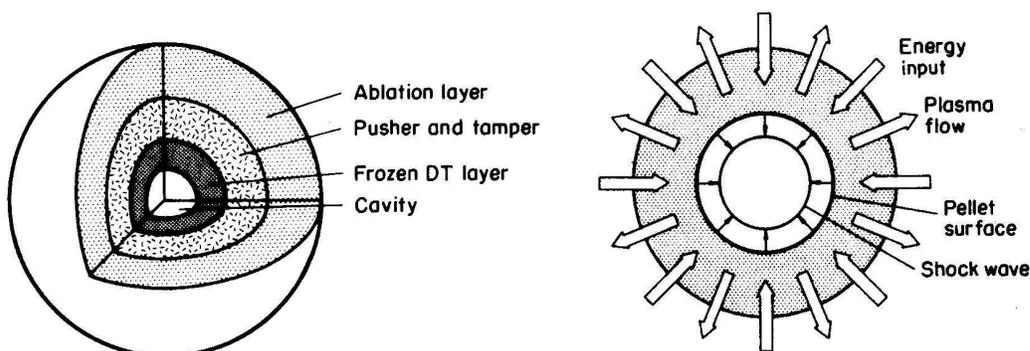


Abbildung 5.8: Links: Multilayer-Pellet wie es bei der Trägheitsfusion zum Einsatz kommt. Rechts: Das Pellet wird gleichmäßig aus 4π bestrahlt. Heiße Materie dampft in alle Richtungen ab und bewirkt eine zusätzliche Kompression [Raed86]

Dies entspricht Explosionsdrücken von 30 kg Dynamit, die abgefangen werden müssen. Insbesondere die empfindliche Laseranlage muß gegen Erschütterungen abgeschirmt werden. Das große Interesse der USA an der Trägheitsfusion liegt nicht nur in der möglichen Stromerzeugung sondern auch in der Anwendbarkeit hinsichtlich thermonuklearer Waffen begründet. Die Wasserstoffbombe beruht auf einem ähnlichen Prinzip, hier wird die Verdichtung mittels einer konventionellen Kernwaffe erreicht. Der kleine Pelletdurchmesser legt aber auch die Möglichkeit nuklearer Kleinwaffen nahe. Insgesamt hat diese Zielsetzung im Bereich der Trägheitsfusion viele Jahre lang für einen sehr geringen Informationsfluß gesorgt. Auch heute noch sind nicht alle Forschungen und Erkenntnisse auf diesem Gebiet frei zugänglich.

5.2 DER ND:YAG LASER

Quasi als Vorbetrachtung zur Beschreibung des Fusionsprojekts 'NIF' (§ 5.3) wird in diesem Abschnitt der *Neodym-Laser* behandelt. Bei Nd handelt es sich um das gängigste Material für Hochenergie Festkörper-Laser sowohl in Industrie (Materialbearbeitung) als auch in der Forschung (Pumplaser für Farbstofflaser, OPO's) und Analytik (Ablation, Plasmaerzeugung). Nd wird in eine Matrix eingebaut, sehr gängig ist Nd:YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Yttrium Aluminium Granat) oder auch in spezielle Phosphat Gläser. Wichtig für die Matrix ist

- optische Transparenz
- hohe Zerstörschwelle
- gute mechanische Stabilität
- gute thermische Leifähigkeit und
- die Möglichkeit, große fehlerfreie Einkristalle züchten zu können

Typischerweise beträgt der relative Anteil von Nd in der Matrix 0.5-2%. Die Grundzustandskonfigurationen des neutralen Atoms und des trivalenten Ions Nd^{3+} sind

Ion/Atom	Elektronische Konfiguration	Zustand
Nd^0	$4d^{10}4f^45s^25p^66s^2$	$^5\text{I}_4$
Nd^{3+}	$4d^{10}4f^35s^25p^6$	$^4\text{I}_{9/2}$

Eingebaut wird stets das Nd^{3+} . Dessen Gesamtdrehimpuls ist $L = 6$, der Gesamtspin $S = 3/2$. Daraus folgen in Russel Saunders Näherung für den Gesamtdrehimpuls die Werte $J = 15/2; 13/2; 11/2; 9/2$. Prinzipiell ist Lasing auf den ersten drei der vier möglichen Übergänge entsprechend Abbildung 5.9b sinnvoll:

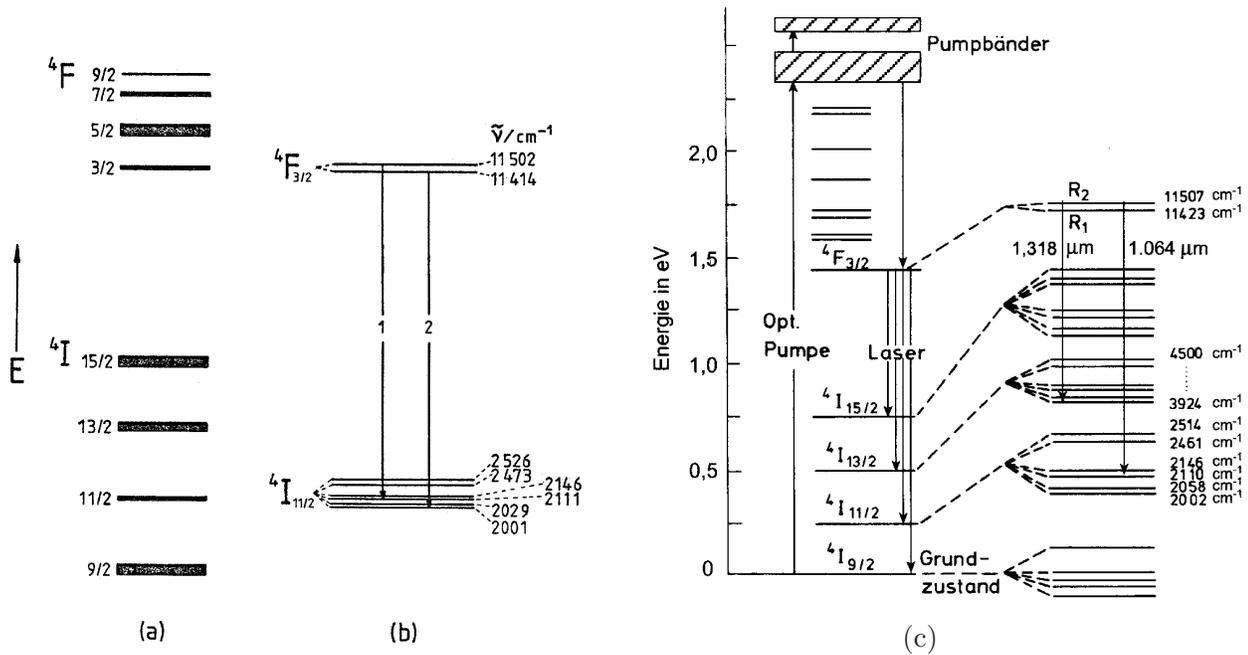


Abbildung 5.9: Energieniveaus (a) im freien Nd^{3+} -Ion und (b) Kristallfeldsplitting im eingebauten Nd^{3+} (Glas) [Holl98], sowie (c) ausführliches Schema des Nd:YAG Lasers [Eich02]

1. ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ bei $0.91 \mu\text{m}$, rel. Intensität 0.25
2. ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ bei $1.06 \mu\text{m}$, rel. Intensität 0.60
3. ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ bei $1.35 \mu\text{m}$, rel. Intensität 0.14
4. ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ bei $1.7 - 2.1 \mu\text{m}$, rel. Intensität < 0.01

Im freien Ion wären alle obigen Übergänge doppelt verboten wegen $\Delta L = 0, \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$. Ist das Ion aber in eine Matrix eingebettet, kommt es zur Kristallfeldaufspaltung (analog zum behandelten Fall des $f\bar{f}$ -Übergangs im Cm^{3+} -Ion § 4.6, S. 119). Beim Nd^{3+} -Ion spalten die I-Zustände sechsfach, die F-Zustände zweifach auf, und die Auswahlregeln sind aufgehoben. Durch diese Aufspaltung ergeben sich sogar acht Übergänge die das Fluoreszenzspektrum in Abbildung 5.10, rechts erzeugen. Die beiden Übergänge der Möglichkeit '2' (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) sind am leichtesten zu pumpen und werden daher fast ausschließlich benutzt. Ihre genaue Energie hängt von der Temperatur ab. Bei Raumtemperatur ist das obere Niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ bei $\nu = 11507\text{cm}^{-1}$ stärker populiert und es erfolgt der Übergang bei $\lambda = 1.0648 \mu\text{m}$ (Abb. 5.9). Bei tiefen Temperaturen (77 K) ist das untere Niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ bei $\nu = 11423\text{cm}^{-1}$ stärker populiert und es erfolgt der Übergang bei $\lambda = 1.0612 \mu\text{m}$. In beiden Fällen ist das

untere Lasing Niveau ${}^4I_{11/2}$ nicht der Grundzustand, da ja ${}^4I_{9/2}$ der energetisch niedrigste Zustand ist. Das Ion geht jedoch rasch in den Grundzustand über, und es handelt sich daher bei dem Nd-Laser um ein 4-Niveau System.

Gepumpt wird der Nd-Laser mit Wolfram-Lampen im Falle des cw-Betriebs und mit Blitzlampen im Pulsbetrieb. Hierbei werden neben dem ${}^4F_{3/2}$ Niveau auch die Niveaus ${}^4F_{5/2}$ und ${}^4F_{7/2}$ angeregt, die schnell nach ${}^4F_{3/2}$ relaxieren (Abb. 5.9c). Seit einigen Jahren mehren sich Systeme mit Diodenlasern als Pumpquelle (§ 8.1), die sehr scharf auf der Absorption um 810 nm einstrahlen (Abbildung 5.10,links). Typische Energien bewegen sich im Bereich von 1 J

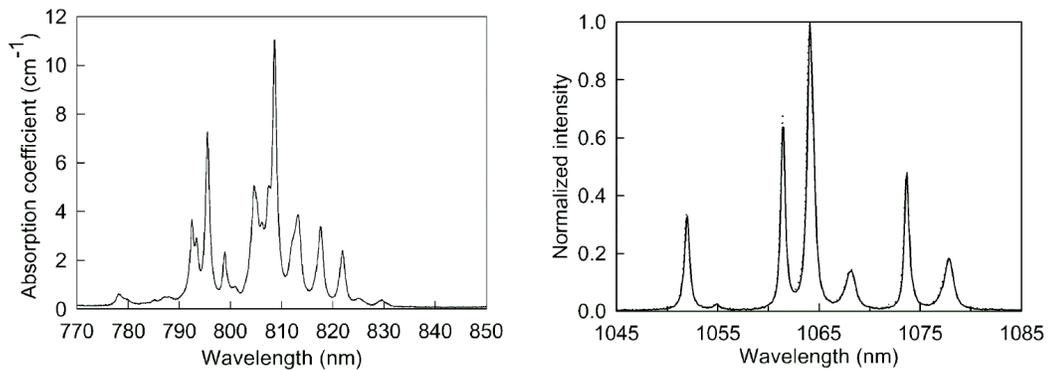


Abbildung 5.10: (a) Absorptions- und (b) Fluoreszenz-Emissionsspektrum einer mit 1% Nd^{3+} -Ionen dotierten Keramik [Lu00]

pro Puls bei Repetitionsraten von 10-50 Hz. Die Pulsbreite eines gütegeschalteten Nd:YAG bewegt sich um 15 ns, seine Linienbreite im günstigen Fall bei ca. 0.01 cm^{-1} (300 MHz). Frequenzvervielfachung ist wegen des guten Strahlprofils und der geringen Divergenz sehr effizient und wird standardmäßig verwendet. Die Verdopplung (535 nm) erreicht typischerweise 500 mJ, die Verdreifachung (THG:SHG+Mischung mit Grundwelle) typ. 350 mJ die Vervierfachung (FHG:SHG der Verdoppelten) 120 mJ. In wenigen Fällen wird eine weitere Mischung mit der Grundwelle, die Verfünfachung zu 213 nm angeboten, die aber wenig Leistung bietet. Nd:YAG Laser mit Repetitionsraten über 25 kHz sind kommerziell erhältlich mit Leistungen bis 100 W und Pulslängen zwischen 10 ns und 100 ns. Auch diese werden frequenzvervielfacht gebaut.

Ein besonders gutes Profil erreicht man mit der sogenannten ‚Fountain cavity‘. Dieser Resonator wird von einem konkaven und einem konvexen(!) Spiegel begrenzt. Eine Verzögerungsplatte dreht die Polarisationssebene des Lichts so, daß mit Hilfe einer Polarisationsplatte die vertikale Komponente senkrecht zur Resonatorachse ausgekoppelt wird.

5.3 DAS TRÄGHEITSFUSIONSPROJEKT AM LLNL

Das wohl bedeutendste Projekt zur Trägheitsfusion ist das NIF-Projekt (Nuclear inertial confined fusion laser) am LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory, USA). Dort werden seit mehr als 30 Jahren Laser für die Fusion entwickelt. Bereits 1978 wurden mit dem System 'Shiva' Pulse mit 20 kJ Energie erzeugt, die es erlaubten ein Plasma auf 10 Mio. K zu heizen. Ziel des derzeitigen Projects 'Nova' ist die Erzeugung von 100 kJ-Pulsen mit Pulslängen um 1 ns, also 10^{14} W mit Nd:Glas Lasern.

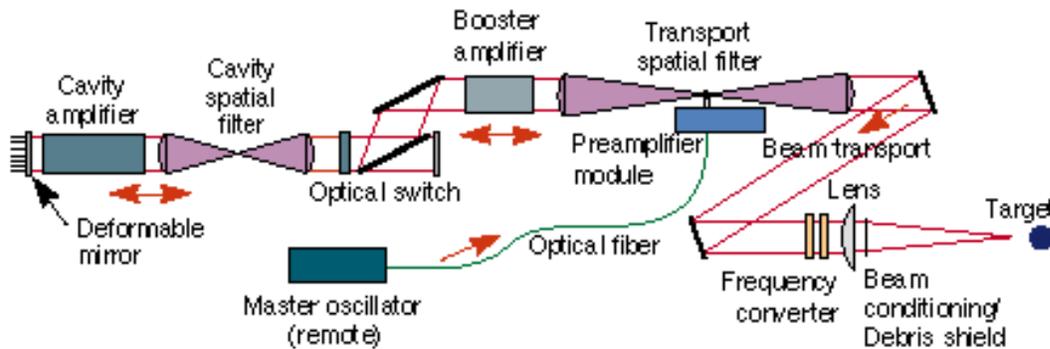


Abbildung 5.11: Layout der Hauptkomponenten des NIF, von der Injektion des seed-Lichts bis zum Target [www.llnl.gov/inf]

192 Laserstrahlen sollen das Deuterium-Tritium Target gleichmäßig von allen Seiten bestrahlen, um eine homogene Verdichtung des Materials von allen Seiten zu erzielen. Laser dieser Leistungsdichten müssen aus mehreren Verstärkerstufen zusammengesetzt sein. Abbildung 5.11 zeigt eine Schemazeichnung der Komponenten des NIF-Lasersystems. Ein niedrig-Energie Puls einer Ytterbium dotierten Faser (nJ, einige μm Durchmesser) wird nach Pulsformung und Glättung (Raumfilter) in einem Nd:Glas-Vorverstärker um den Faktor 10^6 auf Energien im mJ-Bereich verstärkt. In einer zweiten, Blitzlampen-gepumpten, Verstärkerstufe werden bereits 22 J pro Puls erreicht. Hierbei verstärkt ein Verstärker je vier Strahlen. Für 192 Laserstrahlen sind dann 48 Verstärker notwendig. Spezielle Pulsformtechniken gewährleisten das gewünschte Pulsprofil (Abb. 5.12). Räumlich wird ein ‚flat-top‘ Profil erzeugt, zeitlich wird die Abfolge stärker werdender ps-Pulse durch einen anwachsenden ns-Puls angenähert (§ 5.1.2, S. 5.1.2). Der Hauptverstärker schließlich besteht aus Nd dotiertem Phosphat Glas, das von 180 cm langen Blitzlampen gepumpt wird. Diese sind N_2 gekühlt und versorgen Einheiten von jeweils 8 Strahlen. Die elektrische Versorgung der Lampen stellen Kondensatorbatterien mit einer Gesamtkapazität von 330 MJ sicher. Diese nehmen 15×76 m Raum ein! Die Kapazität entspricht ‚nur‘ ca. 80 Bleiakkumulatoren. Während man allerdings mit einer standardgesicherten 220 V

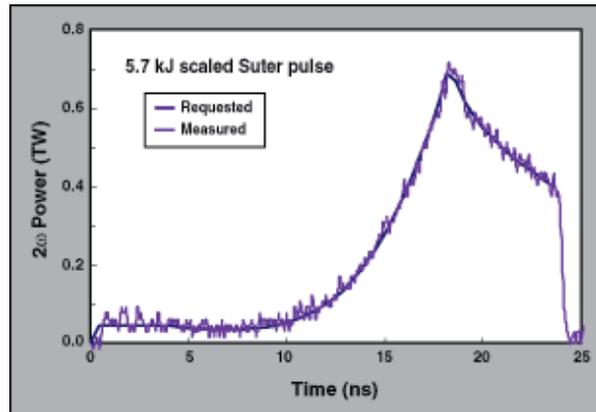


Abbildung 5.12: Angestrebtes und realisiertes zeitliches Profil des NIF-Lasers
[www.llnl.ov/inf]

Versorgung (16 A) 100.000 s (≈ 1 Tag) bräuchte um diese aufzuladen, muß dies am NIF sieben Mal in der Sekunde passieren. Daher werden die Kondensatoren mit 500.000 A geladen. Als Pockelszelle kommen speziell entwickelte KDP-Dünnschicht Plasmaelektroden (PEPC) zum Einsatz. Zur Kompensation von Wellenfrontverzerrungen sind die Endspiegel der Resonatoren deformierbar (sogenannte *adaptive Optiken*), die mithilfe von Aktuatoren geringfügig verformt werden können und so thermische Linseneffekte der aktiven Lasermedien ausgleichen. Insgesamt benötigt der NIF über 12.000 Verstellmotoren. Anschließend folgen die Kristalle zur Frequenzverdopplung und Verdreifachung sowie die fokussierenden Optiken. Bisher (Stand 30.5.2003) wurden in einem Strahl bei 355 nm (THG) 10.4 kJ erreicht. In der Fundamentalen (bei 1060 nm waren es 21 kJ, in der Verdoppelten 11.4 kJ. Die 192 Strahlen würden nach diesem Stand also ca. 2 MJ Energie deponieren. Damit kann die Fusion noch nicht gezündet werden. Zur Zeit fehlt noch eine knappe Größenordnung Energie.

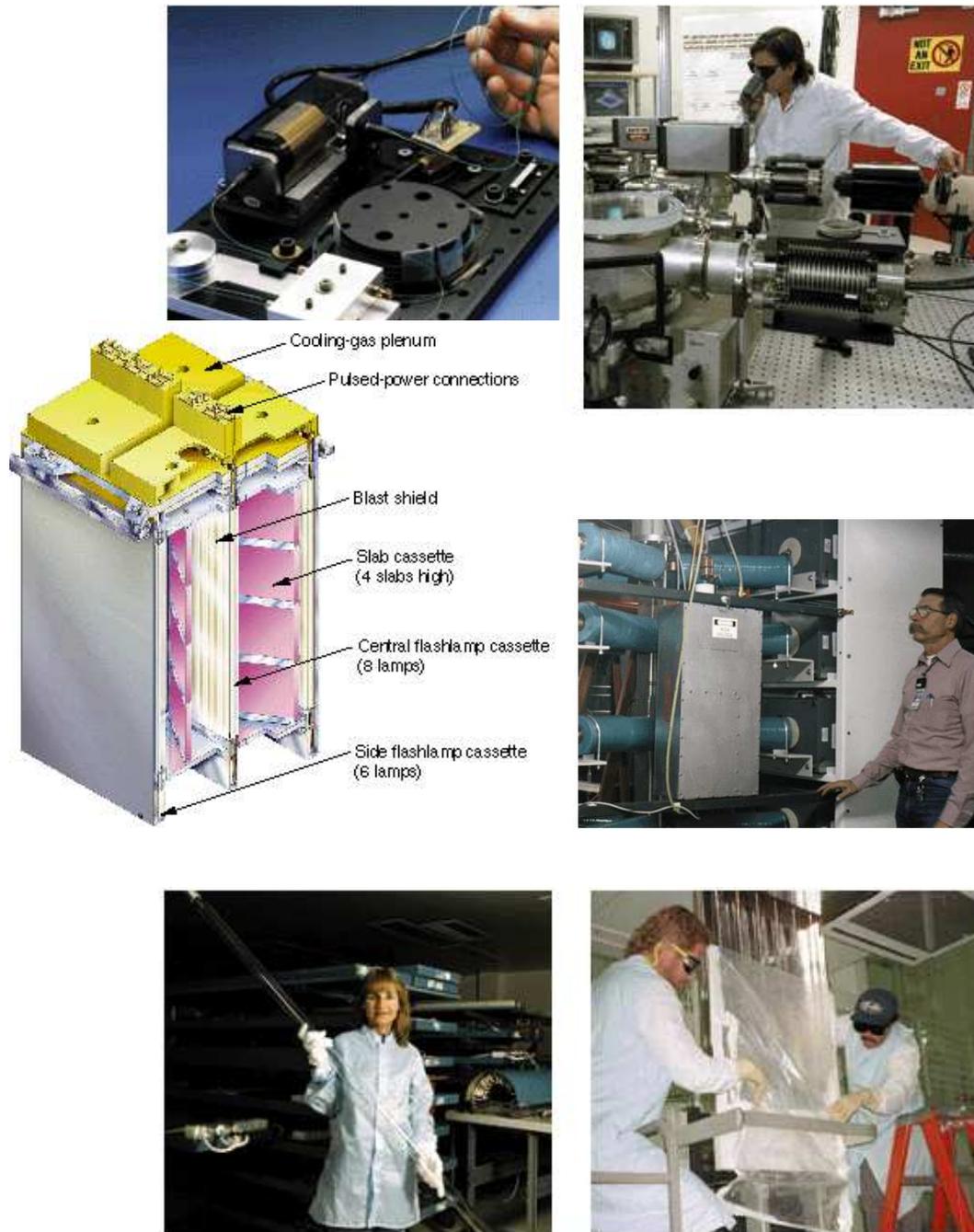


Abbildung 5.13: Einige Impressionen vom NIF. Von links oben nach rechts unten: Faser seed-Laser; Vorverstärker; NIF Verstärker Modul, jeder Strahl passiert 16 dieser Module; 1.7 MJ Power Modul mit 20 Kondensatoren; 180 cm lange Blitzlampen; in 'Cassette'. [www.llnl.gov/inf]



Abbildung 5.14: Einige Impressionen vom NIF. Von links oben nach rechts unten: Plasma Pockelszellen; Adaptive Endspiegel; Hauptverstärker mit Kühlsystem; Raumfiltereinheit; Fokussierungsoptik; Targetkammer. [www.llnl.gov/inf]

5.4 ISOTOPENTRENNUNG

Die Erdkruste enthält ca. 1-5 ppm Uran und 3-20 ppm Thorium. Hauptsächlich kommt Uran als U_3O_8 (Pechblende, niedrig-temperatur Phase), Uraninit(hoch-Temperatur Phase), Yellow Cake(nach Bearbeitung) oder KUO_2VO_4 (Carnotit) vor. Das abgebaute Gestein wird 6-12 h mit H_2SO_4 ausgelaugt und mittels Anionenaustauschersäule gereinigt. Nach Eluation wird $Fe(OH)_3$ ausgefällt und abgetrennt, danach $(NH_4)_2U_2O_7$ ausgefällt. Mittels HF erfolgt die stufenweise Konversion (Hydrofluorierung) erst zu UF_4 , dann zu UF_6 . Dies ist das Ausgangsprodukt der gängigen Anreicherungsverfahren. Das erste und wichtigste Verfahren ist die *Gasdiffusion*. Hierbei wird das UF_6 unter Druck durch eine poröse Membran gepreßt. Die Gasmoleküle unterliegen der Brownschen Bewegung und bei gleicher Energie ist das leichtere ^{235}U -Molekül schneller als das ^{238}U Gegenstück. ($E = \frac{1}{2}Mv^2 = kT = const$). Deshalb wandert mehr ^{235}U durch die Membran. Der *Trennfaktor* TF also das Verhältnis des ^{235}U in der angereicherten Fraktion gegenüber dem Ursprungsgemisch ist proportional der Wurzel des Massenverhältnisses

$$TF \approx \sqrt{\frac{238}{235}} = 1.0043 \quad (5.26)$$

Für die Anreicherung von 0.7% auf 3% benötigt man etwa 1000 Trennschritte. Da nach jeder Stufe das Gas neu verdichtet werden muß, ergibt dies einen Energieaufwand von ca. 2400 kWh/kg Uran (also den halben Jahres-Stromverbrauch eines 2-Personenhaushaltes oder ca. 250 EUR). Auch das 95% angereicherte Uran der Hiroshima Bombe wurde nach diesem Verfahren gewonnen. Ein neueres Verfahren ist die *Gaszentrifugation*. Ein Molekül der Masse M in einer Zentrifuge der Kreisfrequenz ω erfährt die Zentrifugalkraft $F_Z = M\omega^2 r$. Schwerere Moleküle werden also stärker nach außen gedrängt als leichte, d.h. es baut sich ein Druckgradient auf:

$$p(r) = p_0 \exp \left[\frac{M\omega^2 r}{nkt} \right] \quad (5.27)$$

Speist man das Ausgangsgemisch im Zentrum ($r=0$) ein und entnimmt die angereicherte Fraktion bei etwas größerem Abstand r , die abgereicherte am äußeren Rand der Zentrifuge, so erhält man für $r = 6.5$ cm und $\omega = 7000$ s $^{-1}$ einen Trennfaktor von $TF = 1.16$. Bei diesem Verfahren muß die Trennung weniger häufig wiederholt werden und außerdem muß zwischen zwei Schritten keine erneute Kompression erfolgen. Entsprechend sind für eine Anreicherung von 0.7% auf 3% nur etwa 10 Trennschritte und 200 kWh/kg Uran nötig. Nahe verwandt ist das im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte *Trenndüsenverfahren*. Hier erfahren Moleküle verschiedener Masse eine unterschiedliche Ablenkung in einem gekrümmten Gasstrom und können durch eine Abschälkante separiert werden. Man arbeitet mit einem Gasgemisch aus 95 Mol% Helium und 5 Mol% UF_6 . Erreichbare Trennfaktoren liegen bei $TF \sim 1.01$.

Einen grundsätzlich anderen Weg gehen *Laserverfahren*, bei denen in einer oder wenigen Stufen mit sehr hohen Trennfaktoren Molekül für Molekül separiert werden. Zum einen ist

dies das bis 1999 in den USA und Frankreich vorangetriebene atomare Verfahren (§5.8), zum anderen das von der URENCO GmbH in Jülich entwickelte molekulare Verfahren (§5.7). Um diese Techniken detailliert besprechen zu können, muß aber noch der in diesem Zusammenhang wichtige CO₂-Laser sowie der Raman-Shiftter behandelt werden.

5.5 DER CO₂ LASER

Der *Kohlendioxid Laser* gehört zur Gruppe der Gaslaser, erzeugt Licht im mittleren Infrarot ($\lambda \approx 10\mu\text{m}$) und zeichnet sich durch eine recht hohe Effizienz von ca. 20% aus. Das aktive Lasingsmedium ist CO₂ Gas. Im CO₂-Molekül unterscheidet man drei Schwingungsmoden (*c.f.* Na₃ in §4.9):

die symmetrische Streckschwingung ν_1
 die Biegeschwingung ν_2
 die antisymmetrische Streckschwingung ν_3

mit Symmetriespezies σ_g^+ , π_u , σ_u^+ und fundamentalen Vibrationswellenzahlen 1354, 673 und 2396 cm⁻¹ Abbildung 5.15 zeigt einige der Vibrationszustände. Die Nomenklatur erklärt sich wie folgt: Ist lediglich Schwingung '3', also die antisymmetrische Streckschwingung angeregt und das Molekül geht über in den Grundzustand, so notiert man:

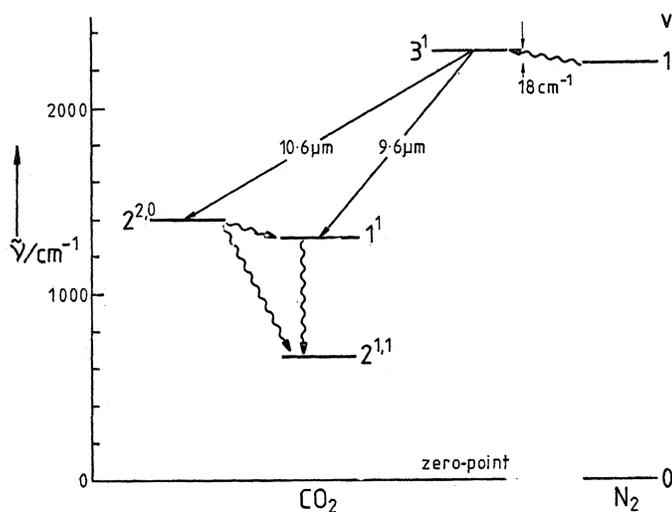


Abbildung 5.15: Vibrationsniveaus des N₂ und des CO₂ beim CO₂ Laser [Holl98]

$$\begin{array}{ccccccc} \nu_1 & \nu_2 & \nu_3 & \rightarrow & \nu'_1 & \nu'_2 & \nu'_3 \\ 0 & 0 & 1 & & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad 3_0^1$$

also der Übergang in Zustand '3' von einem Anregungsquant zu 'null' Quanten. Übergänge aus einem kombinierten Zustand, also z.B. (110)-(000) schreibt man sinngemäß $1_0^1 2_0^1$. Ist der Zustand 'l-entartet', so erweitert man die Notation durch den Wert von |l| durch Komma getrennt hinter dem Vibrationsquantum, also z.B. $2_0^{0,0}$.

Die genutzten Übergang im CO₂-Laser sind

$$\begin{array}{l} 3_0^1 2_{2,0}^{0,0}\text{-Übergang mit } \lambda = 10.6 \mu\text{m,} \\ 3_0^1 1_1^0\text{-Übergang mit } \lambda = 9.6 \mu\text{m.} \end{array}$$

Die Besetzungsinversion erfolgt durch Elektronenstoß des Stickstoffmoleküls und nachfolgendem Energieübertrag $\text{N}_2^* - \text{CO}_2$. Vom niedrigeren Niveau erfolgt ein schneller Strahlungszersfall zum $2^{1,1}$ Niveau, und dieses wird durch Stöße mit He entvölkert. Man benutzt daher beim CO₂ Laser eine Mischung der drei Gase CO₂, N₂ und He, typischerweise im Verhältnis 3 mbar : 5 mbar : 14 mbar. Der Energieeintrag erfolgt durch Brennen einer elektrischen Entladung. Um Verluste durch entstehendes CO auszugleichen, wird entweder H₂O beigemischt oder der Laser im Durchfluß betrieben (*TEA-Prinzip*, siehe Abb. 5.16). Mit letzterer Technik sind Repetitionsraten im kHz Bereich möglich. Im Falle hoher Drücke im Bereich einer Atmosphäre liegt die Druckverbreiterung der Linie bei ca $\Delta\nu \sim 0.1\text{cm}^{-1}$ (3 GHz).

Jede der Lasing Linien hat eine Rotationsfeinstruktur, typisch für lineare Moleküle.

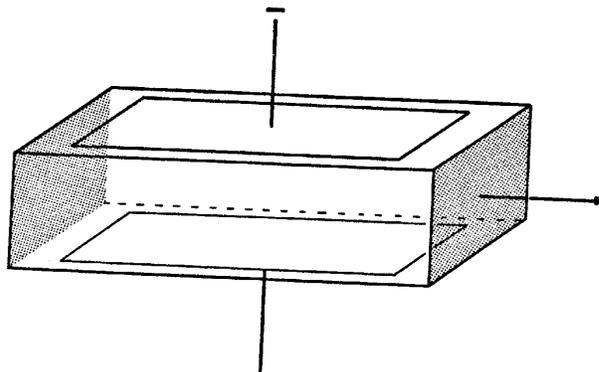


Abbildung 5.16: Bei der transversalen Anregung im Resonator eines CO₂ Lasers wird ein Gasfluß zwischen den Elektroden erzeugt (TEA Laser: transverse excited atmosphere) [Holl98]

Sowohl $3_0^1 2_{2,0}^{0,0}$ -Übergang als auch $3_0^1 1_1^0$ -Übergang sind $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$ -Übergänge (§ A.3) mit den jeweiligen P- und R-Zweigen, für die ja $\Delta J = -1$ und $+1$ sind. Die höchste Übergangsrate hat der P-Zweig der den Unterzustand des $3_0^1 1_1^0$ mit der höchsten Population einbezieht. Bei normaler Betriebstemperatur des Lasers ist das $P(22) = J''=22 \rightarrow J'=21$. Die Dominanz dieses Übergangs kommt daher, daß die thermische Umverteilung der Rotationslevel untereinander viel schneller erfolgt als die Entvölkerung durch Laseremission. Während Q- und R-Zweig Emission eine Besetzungsinversion voraussetzen, kann ein P-Zweig Lasing sogar in Gang gebracht werden, wenn die Besetzungsdichte im unteren Zustand etwas höher ist als im oberen (!). In dieser Hinsicht zeigt der CO_2 Laser Parallelen zum N_2 -Laser (§ 3.7).

Wird einer der Endspiegel durch ein Gitter ersetzt, ist der CO_2 Laser *Linien-abstimmbar*. Die Stärke der Linien ist allerdings sehr unterschiedlich. Typischerweise stehen sowohl im $3_0^1 2_{2,0}^{0,0}$ -Übergang als auch im $3_0^1 1_1^0$ -Übergang je knapp 50 Linien zur Verfügung. Mehr Linien erhält man durch gezielte Anreicherung der Isotope ^{18}O und/oder ^{13}C . Die Vibrationsfrequenzen des $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ Moleküls bzw. des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ unterscheiden sich von der der am häufigsten natürlich vorkommenden Isotopenkombination $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und erlauben die Erzeugung weiterer Linien.

5.6 DER RAMAN SHIFTER

Der *Raman Shifter* nutzt den Raman Effekt (§3.9) aus, um, ausgehend von einem starken gepulsten Festfrequenzlaser, mehrere diskrete Linien zu erzeugen. In einem Gas (seltener auch einer Flüssigkeit oder einem Festkörper) wird ein Teil der Photonenenergie des eingehenden Lichts auf Molekülschwingungen oder auch -rotation übertragen, das Licht also inelastisch gestreut. Das austretende Licht hat eine geringere Energie als das einlaufende. Im Gegensatz zu konventioneller Ramanstreuung ist bei hohen Intensitäten das austretende Licht kohärent, da es sich um stimulierte Emission handelt, analog zu dem beim CARS-Verfahren (§3.9.3) beschriebenen Vorgang. Aufgrund von Impuls- und Energieerhaltung erfolgt die Streuung unter einem bestimmten Winkel und es tritt ein Lichtkegel aus. Die höchste Intensität des Ramanlichts besitzt die 1. Stokes Linie, aber auch Stokes Linien höherer Ordnung sowie Antistokes-Licht (also austretendes Licht *höherer* Energie) können erzeugt werden.

Im Zusammenhang mit der Urananreicherung wird Licht mit einer Wellenlänge von ca. $\lambda = 16 \mu\text{m}$ (genauer 627 cm^{-1}) benötigt (§5.7). Mitte der 1970er Jahre schlugen mehrere Autoren unabhängig voneinander die Verwendung einer Kombination aus CO_2 -Laser als Pumpquelle und Wasserstoff-Ramanshifter vor [Byer76], analog zu Raman-geshiftetem Licht eines Rubinlasers (1966, Minck, Ford Motor Company). Die Rotationsenergie des Wasserstoffmoleküls beträgt $S(0)=354.33 \text{ cm}^{-1}$, und somit kann die geforderte Energie durch Rotations-Stokes Shift einer geeigneten Linie des CO_2 -Lasers erzeugt werden. Typischerweise arbeiten Raman-Zellen im Bereich optimaler Konversionseffizienz im 'Single-pass' (also Einfach-Durchgang)

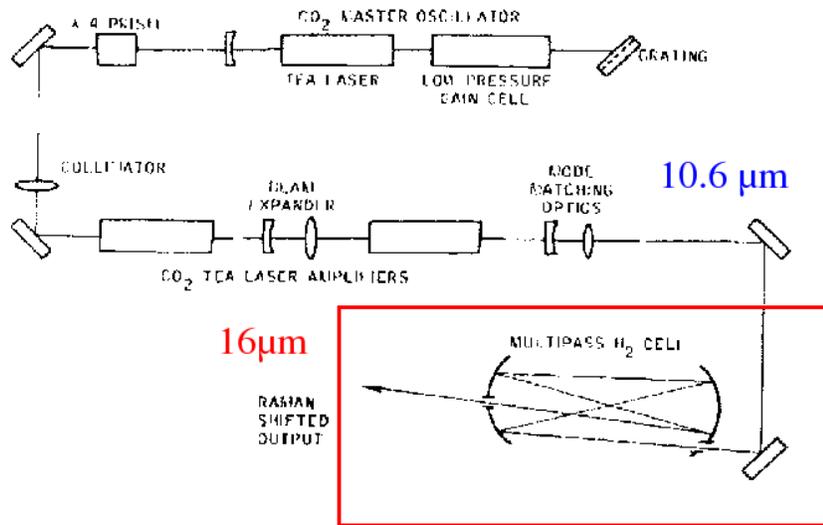


Abbildung 5.17: Prinzip eines para H₂ (Rotations-) Raman Shifters, der eingehendes 10.6 μm Licht in 16 μm Licht konvertiert [Rabi79].

Betrieb unter Superfluoreszenz Bedingungen, beim CO₂ Laser entspricht das ca. 3 J pro Puls (≈ 100 ns). Durch mehrfachen Durchgang (z.B. mittels Resonator) kann die Einsatzschwelle für den Raman-Konversionsprozeß aber deutlich gesenkt werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 5.17 einen entsprechenden Aufbau aus [Rabi79] mit dem 85% Quanteneffizienz erreicht wurden. Die Ausgangspulsleistung betrug über 1 J bei 623 cm^{-1} .

Der stimulierte Raman Prozeß setzt ab einer bestimmten Schwellenenergie schlagartig ein, wie anhand von Abb. 5.18(links) gezeigt wird. Wenn der $10.2\text{ }\mu\text{m}$ Pumpimpuls eine gewisse Leistungsdichte erreicht hat, setzt das Raman-Licht ein und führt zu einer Entvölkerung (depletion) des Pumpimpulses. Sinkt die Intensität des Pumplichtes gegen Ende des Pulses wieder ab, endet die stimulierte Erzeugung des Raman-Lichts.

Auch in der Leistungsabhängigkeit der Ausgangsenergie spiegelt sich dieses Verhalten wider. Erst ab ca. 2.5 J Pumpenergie steigt die Energie des Raman Lichts stark an (Abb. 5.18(rechts), [Mido85]), wobei eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zu erkennen ist aufgrund unterschiedlicher Schwellen- und Fokusbedingungen. Auch mit diesem Aufbau wurden Ausgangsenergien von knapp 1 J erreicht.

5.7. ISOTOPENANREICHERUNG MITTELS MULTIPHOTONEN-MOLEKÜLDISSOZIATION VON

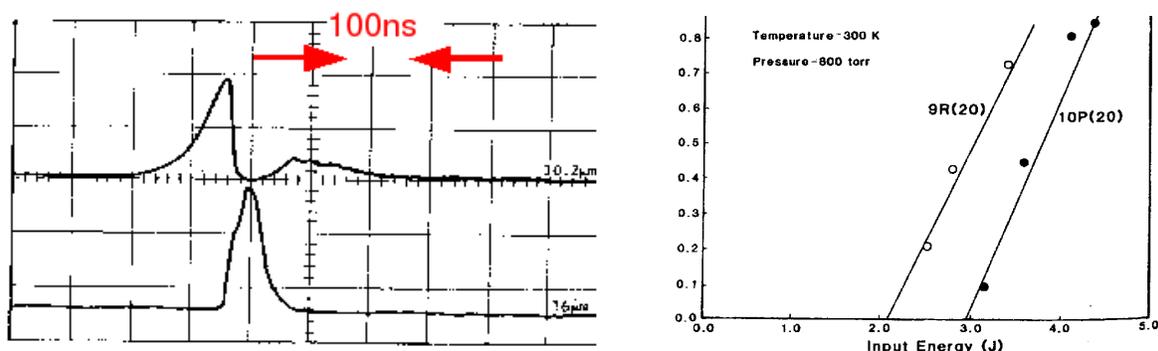


Abbildung 5.18: Links: Zeitlicher Pulsverlauf des Stokes Lichts (unten) und des entvölkerten Pumplichts (oben) beim Raman-Shifter [Rabi79]. Rechts: Pumpenergieabhängigkeit der Konversionseffizienz der ersten Stokeswelle für 9R(20) und 10P(20) Pumplicht eines CO₂ Lasers [Mido85].

5.7 ISOTOPENANREICHERUNG MITTELS MULTIPHOTONEN-MOLEKÜLDISSOZIATION VON UF₆

Die Frequenz von Molekülschwingungen ändert sich mit der Masse der beteiligten Partner (reduzierte Masse des Oszillators) und daraus resultiert eine Isotopie-Abhängigkeit des Molekül-Vibrations- (und -Rotations-) Spektrums. Durch Einstrahlen von Licht geeigneter Frequenz kann die Molekülschwingung angeregt werden, und durch Absorption mehrerer Photonen wird so viel Energie im Molekül deponiert, daß es dissoziiert. Man spricht von Multiphotonen-Dissoziation, z.T. unter Absorption von bis zu 50 Photonen; ein Photon des CO₂-Lasers hat ja nur eine Energie von 0.1 eV. Die gleichzeitige Absorption vieler Photonen skaliert natürlich stark mit dem Absorptionsquerschnitt und an diesem Punkt nutzt man die Isotopieverschiebung der Molekülbanden zur Isotopentrennung: Die Anregungswellenlänge wird so gewählt, daß sich nur Moleküle mit dem gewünschten Isotop in Resonanz mit dem Laser befinden. Diese werden dann bevorzugt dissoziiert. Oftmals werden im folgenden unterschiedliche chemische Eigenschaften des intakten und dissoziierten Moleküls für den eigentlichen Trennschritt ausgenutzt. Entwickelt wurde das Verfahren an ^{32,33,34,36}SF₆, ^{10,11}BCl₃, ^{12,13}CF₂Cl₂ (Freon) und ^{28,29,30}SiF₄ unter Benutzung der 9.6 bzw. 10.6 μm Banden des CO₂-Lasers. Man erreichte Trennfaktoren von bis zu 1.6 im Falle des SF₆. Wichtig hierbei ist das Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse [Lyma75]. Die Selektivität des Verfahrens rührt von der Resonanzüberhöhung der Photoabsorption für ein bestimmtes Isotop her. Nun benötigt das Molekül zur Dissoziation aber mehrere Photonen, die nicht alle mit dem gleichen Absorptionsquerschnitt absorbiert werden: Ein Oszillator ist in den niedrigen Schwingungsniveaus meist

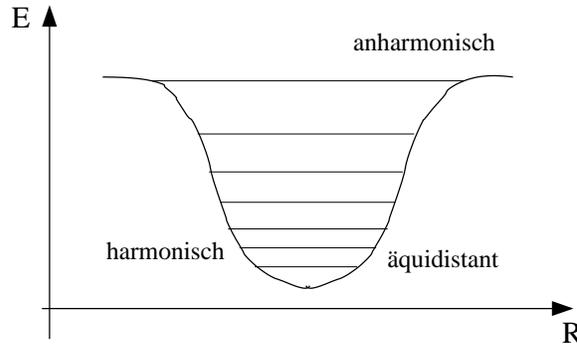


Abbildung 5.19: Bei höherer Anregung eines Moleküls führen Anharmonizitäten im Potentialverlauf zu nicht mehr äquidistanten Niveaubständen und somit zu Verschiebungen der Resonanzfrequenz.

annähernd harmonisch. Je höher man ihn anregt, desto stärker tragen anharmonische Anteile bei und die Resonanzfrequenz verschiebt sich (Abb.5.19). Erfolgt die Photonenabsorption sequentiell - und das ist bei Pulslängen > 100 ns immer der Fall - führt das zu einer Änderung des Absorptionsspektrums im angeregten Molekül gegenüber dem Grundzustand. Hoch angeregte Moleküle geraten also ‚außer Resonanz‘. Teilweise kompensiert wird dieser Effekt durch die höhere Zustandsdichte der angeregten Moleküle. Es ist plausibel, daß aufgrund dieser Prozesse die maximale Effizienz der Multiphotonen Dissoziation nicht unbedingt mit dem Maximum der linearen Absorption bei Raumtemperatur zusammenfällt (siehe Abb. 5.20). Bei ungünstigem Verlauf kann dieser Effekt sogar die Isotopieverschiebung überdecken. Speziell bei Anregung im IR benötigt das Molekül die Energie vieler Photonen um zu dissoziieren



Intuitiv könnte man vermuten, daß ein Molekül dissoziiert, wenn es $N_D = E_D/h\nu$ Photonen absorbiert hat, die innere Energie E_M also die Dissoziationsenergie E_D übersteigt. Im allgemeinen ist dies aber nicht der Fall, da die Photonen bei langen Pulsen ($> ns$) sequentiell absorbiert werden und zwischen den Absorptionen die Energie in ps (Zeitskala der Molekülvibration) in Vibration und Rotation des Moleküls umgewandelt wird. Das Molekül wird also sukzessive heißer, aber die Energie akkumuliert nicht ausschließlich in einer einzigen Bindung wie es für die Dissoziation nötig wäre. Man kann die Dissoziation eines heißen Moleküls gemäß der RRK Theorie (benannt nach Rice, Ramsperger und Kassel [Rice27], [Rice28], [Kass28a], [Kass28b]) beschreiben: Ein Molekül wird durch ein System $s = 3N - 6$ gekoppelter harmonischer Oszillatoren beschrieben². Bei gegebener Temperatur T ist die Energie statistisch

²Ein Molekül bestehend aus N_M Atomen besitzt $s = 3N_M - 6$ Freiheitsgrade; es werden von der Gesamtzahl der Freiheitsgrade drei für die Rotation und drei für die Translation des Moleküls als ganzes abgezogen.

5.7. ISOTOPENANREICHERUNG MITTELS MULTIPHOTONEN-MOLEKÜLDISSOZIATION VON

auf alle Freiheitsgrade verteilt. Im Mittel enthält jeder Freiheitsgrad $E_F = k_B T$, kurzzeitig kann aber auf Kosten der restlichen Freiheitsgrade einmal mehr Energie in diesem einen deponiert sein. Sobald in einem geeigneten Freiheitsgrad die zur Evaporation nötige Separationsenergie überschritten ist, spaltet sich ein Atom ab. Die Akkumulation der Energie beruht auf rein statistischen Vorgängen. Die Umverteilung erfolgt mit der Vibrationsfrequenz des Freiheitsgrades ν_F . Dieses kombinatorische Problem wurde zum Beispiel in [Robi71] gelöst und führt zu der Abdampftrate

$$\tau^{-1} = k_N^{RRK}(E) = \alpha \nu_D \left(\frac{E - E_D}{E} \right)^{(s-1)} . \quad (5.28)$$

E ist die thermische Energie des ganzen Moleküls, α ist eine Reaktionswegentartung (z.B. die Anzahl der Oberflächenatome) und ν_D die Umverteilungsfrequenz der Schwingungsquanten. Sie wird im Allgemeinen angenähert durch die Debye-Frequenz Θ_D des entsprechenden Materials [Kitt89]. Diese Formel kann quantenmechanisch umformuliert werden, indem die Energien als Vielfache eines Schwingungsquants $h\nu_D$ ausgedrückt werden: $E = n \cdot h\nu_D$ und $D = m \cdot h\nu_D$

$$k_N^{QRRK}(n) = \alpha \nu_D \frac{n! \cdot (n - m + s - 1)!}{(n - m)! \cdot (n + s - 1)!} \quad (5.29)$$

Auch diese Formel beschreibt die Wahrscheinlichkeit, die zur Dissoziation erforderlichen m Quanten in einem Freiheitsgrad zu akkumulieren. Bei sonst gleichen Parametern führt diese Rechnung auf eine um 5-10% höhere Dissoziationsenergie als nach Gl. (5.28). Für große Systeme gehen Gl. (5.28) und (5.29) in die Arrhenius-Formel [Ashc76] für die Abdampfung von Atomen (Aktivierungsenergie E_A) aus einer Festkörperoberfläche über

$$k^{ARR}(T) = \nu_D e^{-E_A/k_B T} . \quad (5.30)$$

Eine Erweiterung stellt das RRKM-Modell [Marc52] (auch *quasi equilibrium theory* QET [Rose52] genannt) dar. Die eigentliche Barriere für den Abdampfprozeß ist das Durchschreiten eines Übergangszustandes (man spricht deshalb auch von *transition state theory*), was eine Aktivierungsenergie D_A erfordert und mit der Vibrationsfrequenz ν_o ‚versucht wird‘. In diesem Übergangszustand hat das System nur noch die Energie $\tilde{E} = E - D_A$ und entsprechend niedriger ist die Anregung der vibratorischen Freiheitsgrade. Soll es zur Evaporation eines Atoms kommen, muß die Energie eines solchen Freiheitsgrades in translatorische Energie umgewandelt werden. Dies führt zu einer Abdampftrate

$$k^{RRKM}(E) = \alpha \frac{N(\tilde{E})}{hp(E)} , \quad (5.31)$$

wobei $N(\tilde{E})$ die Summe der Zustände im Übergangssystem und $p(E)$ die Zustandsdichte des stabilen Clusters darstellt.

Aus allen drei Beschreibungen erkennt man, daß für eine schnelle Dissoziation ($< \mu s$) das Molekül weit über seine Dissoziationsschwelle angeregt werden muß. Dies erklärt auch die

experimentelle Beobachtung, daß die Dissoziationsrate mancher Moleküle nur schwach von der Anzahl der absorbierten Photonen abhängt (SF_6 , [Lyma75]).

Betrachten wir nun den Fall des für die *Urananreicherung* interessanten Moleküls UF_6 . Es besitzt eine Schwingungsbande bei ca. $16 \mu\text{m}$ die mittels Raman-verschobenen Lichts eines CO_2 Lasers angeregt werden kann. Deutlich sichtbar ist in Abb. 5.20 die Rotverschiebung der Multiphotonenabsorption (gestrichelt) gegenüber dem Verlauf des linearen Absorptionsquerschnitts des ν_3Q -Zweigs für Einphotonenabsorption (durchgezogene Linie). Durch Multiphotonenabsorption wird die U-F Schwingung im Molekül angeregt und ein F-Atom abgedampft. Das entstehende UF_5 fällt aus und wird abgetrennt. Da sich die Schwingungsfrequenz des $^{238}\text{UF}_6$ von der des leichteren $^{235}\text{UF}_6$ unterscheidet (Isotopieverschiebung) kann durch Wahl der Laserfrequenz ein Isotop bevorzugt angeregt und dissoziiert werden. Allerdings ist die Bande bei Raumtemperatur ca. 20 cm^{-1} Wellenzahlen breit, die Isotopieverschiebung beträgt aber nur 0.65 cm^{-1} [Okad93]. Man kühlt daher das Gas durch adiabatische Expansion auf ca. 100 K ab und erreicht Trennfaktoren im Bereich 0.1 . Die Firma URENCO entwickelte dieses Verfahren in Deutschland. Da es gegenüber der Zentrifuge aber keine entscheidenden Vorteile bringt wurde es 1994 eingestellt.

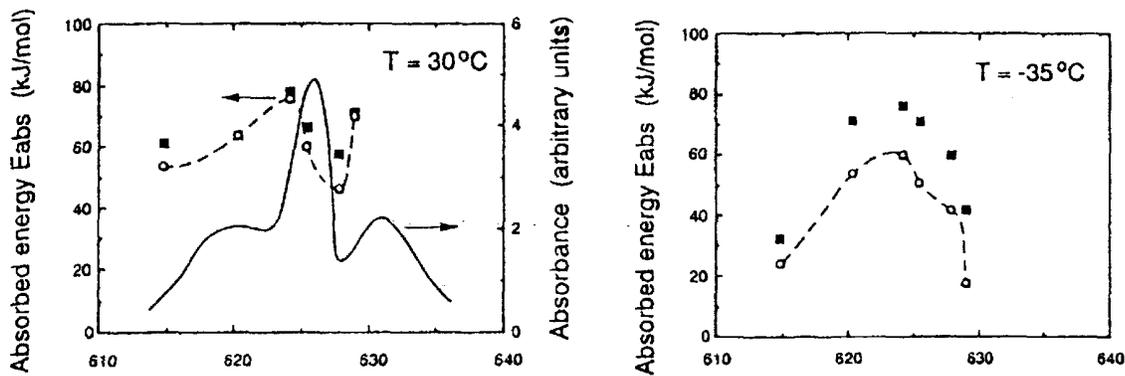


Abbildung 5.20: Absorbierte Energie pro 1 mol UF_6 bei $T=30^\circ\text{C}$ (links) und $T=-35^\circ\text{C}$ (rechts) als Funktion der Laser Frequenz (cm^{-1}). Offene Symbole 0.4 Torr, gefüllte Symbole 10 Torr. Zum Vergleich ist der Verlauf des linearen Absorptionsquerschnitts für die Absorption eines Photons bei Raumtemperatur als durchgezogene Linie im linken Teil eingetragen. Aus [Okad93].

5.8 ISOTOPENANREICHERUNG MITTELS RESONANTER MULTIPHOTONEN-IONISATION ATOMAREN URANS

Das atomare Verfahren nutzt das Prinzip der *resonanten Multiphotonen-Ionisation*, das auch zur hochselektiven Detektion von Actiniden Anwendung findet und in § 6.2 (RIMS) ausführlich beschrieben ist. URe_2 wird bei 2500 K verdampft und dissoziiert beim Erhitzen. Mittels vierer hochrepletierender Farbstofflaser wird das ^{235}U *resonant* ionisiert. In Abb. 5.21 ist das Anregungsschema gezeigt. In drei selektiven Schritten (1,2,3) wird das Atom bis zur Ionisation angeregt. Bei 2500 K populiert ein recht großer Anteil von Atomen schon thermisch den ersten angeregten Zustand. Um von dort ins Niveau (2) zu gelangen wird ein vierter Laser benutzt (4) der gegenüber Laser (1) um 0.077 eV rotverschoben ist. Durch diesen Trick können auch bei 2500 K 75% der Atome ionisiert werden. Die Ionen werden im elektrischen Feld abgelenkt und anschließend aufgefangen. Das nicht ionisierte, atomare ^{238}U wird vom elektrischen Feld nicht beeinflußt und fliegt im Strahl geradeaus weiter. Die Trennfaktoren sind so gut, daß ein Schritt ausreicht, hoch angereichertes Uran zu erzeugen. Allerdings erfordert die geringe Isotopieverschiebung von nur 0.005 nm eine sehr gute Laserabstimmung. In den USA wurde diese Verfahren unter dem Namen AVLIS (atomic vapor laser isotope separation) unter Aufwendung von fast 2 Mrd. US\$ erprobt aber im Juli 1999 aufgegeben. Frankreich zog sich etwa zeitgleich aus einem ähnlichen Projekt zurück. Heute betreibt eine australische (zivile) Gesellschaft das Verfahren unter dem Namen SILEX.

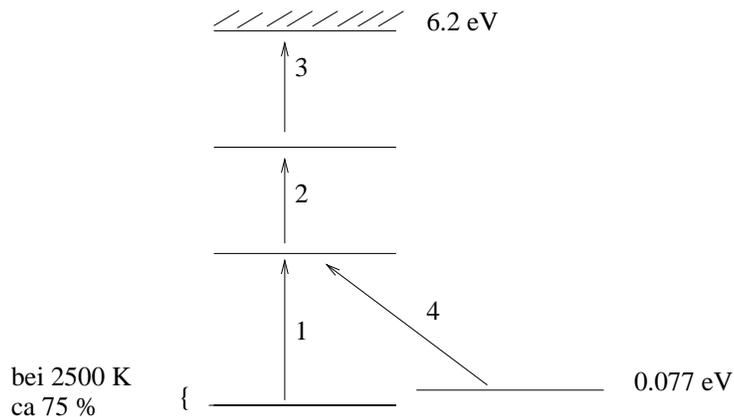


Abbildung 5.21: Anregungsschema für die Multiphotonenionisation atomaren Urans.

6 Kopplung von Laserspektroskopischen Methoden mit Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Methoden sind weit verbreitete analytische Routineverfahren und ermöglichen in vielen Fällen Analysen von Elementen und Isotopen im Spuren- oder Ultraspurenbereich. Im allgemeinen werden einzelne Ionen mittels micro-channel plates nachgewiesen. Die Meßgröße ist hierbei das Masse zu Ladungsverhältnis m/q der Ionen. Ionen eines anderen Elements (oder Moleküle) mit im Rahmen der Massenauflösung gleichem m/q ¹ können nicht getrennt werden - man nennt dies *Isobaren-*, bzw. *Molekülinterferenz*. Auch Ionen doppelter Masse und gleichzeitig doppelter Ladung ($2m/2q$) können höchstens anhand ihrer Isotopenverteilung vom gewünschten einfach geladenen Ionen unterschieden werden. Eine Verbesserung der Sensitivität und Selektivität kann unter anderem durch Kopplung mit Laser-spektroskopischen Verfahren erreicht werden. Einen guten Überblick über einige dieser Kopplungen gibt [Beck03]. In § 6.2 wird als Beispiel die Element (Isotopen-)selektive resonante Mehrphotonenionisation im Quellenbereich des Massenspektrometers besprochen. Man nennt dieses Verfahren Resonanzionisations (RI)-MS. Die Kopplung der Laserablation mit ICP-MS wird erst im nächsten Kapitel §7.2 behandelt, da es sich hier um die Kopplung der Plasma-desorption mit einer weit verbreiteten kommerziellen Methode handelt. Zunächst jedoch eine kurze Beschreibung des Prinzips der Flugzeitmassenspektrometrie.

6.1 DAS FLUGZEITMASSENSPEKTROMETER

Wie aus dem Namen hervorgeht, bestimmt man bei der *Flugzeitmassenspektrometrie* die Masse eines Ions aus der Zeit die dieses zum Durchlaufen einer Driftstrecke benötigt. Da einzelne Ionen detektiert werden, ist der Experimentablauf immer gepulst. Ionen mit Masse m und Ladung q werden erzeugt, gewinnen beim Durchlaufen einer elektrischen Potentialdifferenz U die *Energie*

$$E_{kin} = qU \quad (6.1)$$

und fliegen dann durch eine feldfreie Driftstrecke. Ionen großer Masse haben bei gleicher kinetischer Energie aber gemäß

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \sqrt{2E\frac{q}{m}} \quad (6.2)$$

¹Typische Massenaufösungen einfacher Geräte liegen im Bereich $m/\Delta m = 1000$, hochauflösende Flugzeit-spektrometer mit Reflektron erreichen bis $m/\Delta m = 30.000$, Sektorfeldgeräte eine Größenordnung mehr bei allerdings schlechter Transmission

eine geringere Geschwindigkeit als leichte und die Flugzeit für eine Strecke der Länge l_{TOF} beträgt demnach

$$t_{TOF} = \frac{l_{TOF}}{v} = \frac{l}{\sqrt{2E}} \frac{m}{q} \quad (6.3)$$

Die Ionen werden mit einem MCP-Detektor nachgewiesen und aus ihrer Flugzeit wird gemäß Gl. (6.3) das Masse-zu-Ladungs Verhältnis bestimmt.

Zur Kompensation von Energieunschärfe der Ionen in der Quellenregion (bedingt durch das thermische Abdampfen der Atome von der Filamentoberfläche) durchlaufen die Ionen in der Driftregion einen Reflektor². Elektrostatische Linsen und Ablenkplattenpaare dienen zur Strahlführung und verringern so Verluste in der Transmission.

Der Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. In diesem Fall dient als Ionenquelle ein heißes Filament, das einen Atomstrahl erzeugt. Die Atome werden mittels Laserlicht ionisiert.

6.2 RESONANZIONISATIONSMASSENSPEKTROMETRIE (RIMS)

³ Die *Resonanzionisationsmassenspektrometrie* (RIMS) wurde von R. V. AMBARTZUMIAN und V. S. LETOKHOV in den siebziger Jahren zur Spurenanalytik vorgeschlagen [Amba72], [Payn94]. Die RIMS hat sich zusammen mit der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) [Tuni04] und der thermal ionisation (TI) Massenspektrometrie [Hube03] zu den leistungsfähigsten Methoden zum Nachweis von langlebigen Radionukliden entwickelt. Die RIMS erzeugt durch resonante Photoionisation fast ausschließlich Ionen eines Elements und unterdrückt somit Isobareninterferenzen fast vollständig [Pass97], [Trau04]. Die Selektivität auf ein Isotop eines Elements wird vom Massenspektrometer geliefert, kann aber durch Verwendung schmalbandiger Anregungslaser über die Isotopieverschiebung optischer Übergänge noch verbessert werden (siehe unten).

6.2.1 Prinzip der RIMS

Als Ionisationsverfahren nutzt die Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) die resonante Absorption von Laserlicht bei Atomen oder Molekülen. Die Wellenlängen des Laserlichts

²Schnelle Ionen dringen tiefer in das elektrische Gegenfeld des Reflektors ein und durchlaufen somit eine längere Strecke. Durch geschickte Wahl der Felder kann so die Energie (und -Geschwindigkeits-)unschärfe von Ionen gleicher Masse kompensiert werden

³Große Teile dieses Kapitels stammen aus [Bürg05a]. Vielen Dank für die Genehmigung!

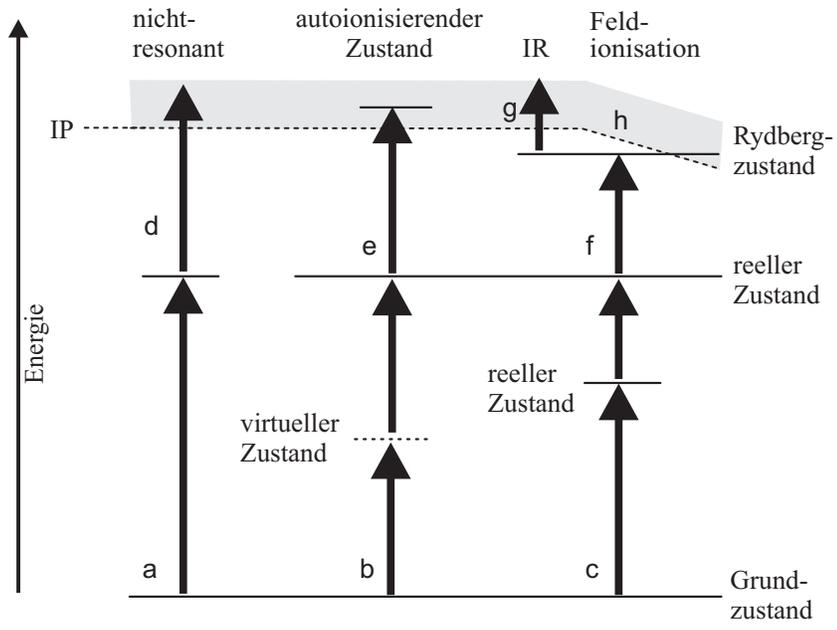


Abbildung 6.1: Verschiedene Anregungsschemata für die Resonanzionisation. IP Ionisationspotential, IR Infrarot [Bürg05a]

sind dabei auf die energetischen Niveaus des in der Regel äußersten Elektrons (Valenzelektron) der Elektronenhülle abzustimmen. Die Anregung und anschließende Ionisation erfolgen in der Regel in mehreren Schritten, wobei verschiedene Anregungsschemata gewählt werden können, um die Ionisationsgrenze von ca. 5 – 10 eV zu überschreiten (siehe Abbildung 6.1).

Im Fall (a) wird ein Valenzelektron in der Elektronenhülle des Atoms oder Moleküls aus seinem Grundzustand durch ein energiereiches Photon in ein höherliegendes Niveau angeregt, im Fall (b) durch die Absorption zweier Photonen über einen virtuellen (nicht reellen) Zwischenzustand. Die Anregung über einen virtuellen Zustand besitzt einen vergleichsweise niedrigen Wirkungsquerschnitt, wohingegen die Anregung (c) über einen reellen Zustand in das höherliegende Niveau einen größeren Wirkungsquerschnitt bietet. Zudem verbessern mehrere Anregungsschritte die Element- und Isotopenselektivität, erhöhen aber im Gegenzug den experimentellen Aufwand. Der optische Wirkungsquerschnitt für resonante Anregungen zwischen gebundenen atomaren Zuständen liegt im Bereich $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2$. Diese Übergänge können leicht mit gepulsten oder continuous wave Lasern (cw-Laser) gesättigt werden [Trau04].

Für die Effizienz der Ionisation ausschlaggebend, und damit auch für die Effizienz der RIMS Methode selbst, ist der Wirkungsquerschnitt für den letzten ionisierenden Schritt. Für die nichtresonante (d) Absorption eines Photons mit ausreichender Energie kann das Elektron zwar ins Kontinuum angeregt werden, der Wirkungsquerschnitt ist aber um mehrere Größen-

ordnungen kleiner als der für die resonante Ionisation wie im Fall (e) – (h) (siehe Tabelle 6.1). Im Fall (e) wird aus dem reellen Zustand in einen *autoionisierenden Zustand* (AI) durch resonante Absorption eines Photons angeregt. Ein AI ist ein angeregter Zustand mit mehreren Valenzelektronen, dessen Gesamtenergie oberhalb der Ionisationsgrenze liegt. Dieser zerfällt effizient in ein freies Elektron und das ionisierte Atom. Die Anregung eines AI erhöht zudem die Selektivität. Alternativ kann vom höherliegenden reellen Zustand eine Anregung in einen Rydberg-Zustand nur wenig unterhalb der Ionisationsgrenze erfolgen (f), bei dem anschließend nichtresonant durch einen Infrarotlaser (IR-Laser) (g) oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes (h) die Ionisation durchgeführt wird.

Tabelle 6.1: Mögliche Ionisationsschritte für die RIMS mit Wirkungsquerschnitten [Leth87]

Art der Ionisation	Wirkungsquerschnitt [cm ²]
Nichtresonant	$10^{-17} - 10^{-19}$
Autoionisierender Zustand	$\approx 10^{-15}$
IR-Ionisation eines Rydbergzustandes	$\approx 10^{-16}$
Feldionisation eines Rydbergzustandes	$\approx 10^{-14}$

Die herausragende Eigenschaft der RIMS ist die hohe Elementselektivität. Die Dichte der durch elektrische Dipolübergänge zugänglichen Elektronenniveaus in einem Atom liegt im Bereich 1 pro 1 eV für tiefliegende Niveaus und ≈ 100 pro 1 eV für höherliegende ($n = 20$) bei einer typischen Linienbreite von ca. 7×10^{-8} eV (für 10 ns Lebensdauer). Die Bandbreite z.B. eines gewöhnlichen Farbstofflasers ohne Etalon liegt in der Größenordnung 10^{-5} eV, für cw-Laser ist dieser Wert noch kleiner, wodurch die Wahrscheinlichkeit, einen elektronischen Übergang ungewollt anzuregen, gering ist, insbesondere für zwei- oder dreistufige Anregung [Trau04]. Beiträge durch thermische Ionisation von anderen Elementen oder Molekülen oder durch nichtresonante Ionisation, insbesondere durch energiereiches ultraviolettes Licht, können jedoch zu einer Erhöhung des Untergrunds und Verringerung der Selektivität führen.

Die Wahl des Anregungsschemas hängt von der Aufgabenstellung, der benötigten und erreichbaren Ionisationseffizienz und Element- und Isotopenselektivität ab. Der Nachweis der durch die Resonanzionisation erzeugten Ionen erfolgt bei der RIMS durch ein Massenspektrometer, wodurch eine gute Massenselektivität und zusätzliche Untergrundunterdrückung erreicht wird. Bei cw-Lasern bietet sich die Verwendung von Quadrupol-Massenspektrometern (QMS) an, für gepulste Laser wird die Flugzeitmassenspektrometrie (time-of-flight TOF) eingesetzt. Ein Beispiel eines experimentellen Aufbaus des in dieser Arbeit verwendeten Lasersystems und Flugzeitmassenspektrometers wird im folgenden Abschnitt (§ 6.2.2) beschrieben.

Die Resonanzionisation lässt sich durch den Dichtematrixformalismus im allgemeinen Fall, sowie für gepulste breitbandige Laser mit einigen Gigahertz Linienbreite durch den Raten-gleichungsformalismus beschreiben [Leth87].

6.2.2 Anwendung: RIMS an Actiniden

Ein Beispiel für den experimentellen Aufbau einer RIMS Apparatur ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Hier werden drei Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa, § 8.4) von einem gepulsten Nd:YAG-Laser (§ 5.2) gepumpt. Die Ionen werden dann in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF) nachgewiesen.

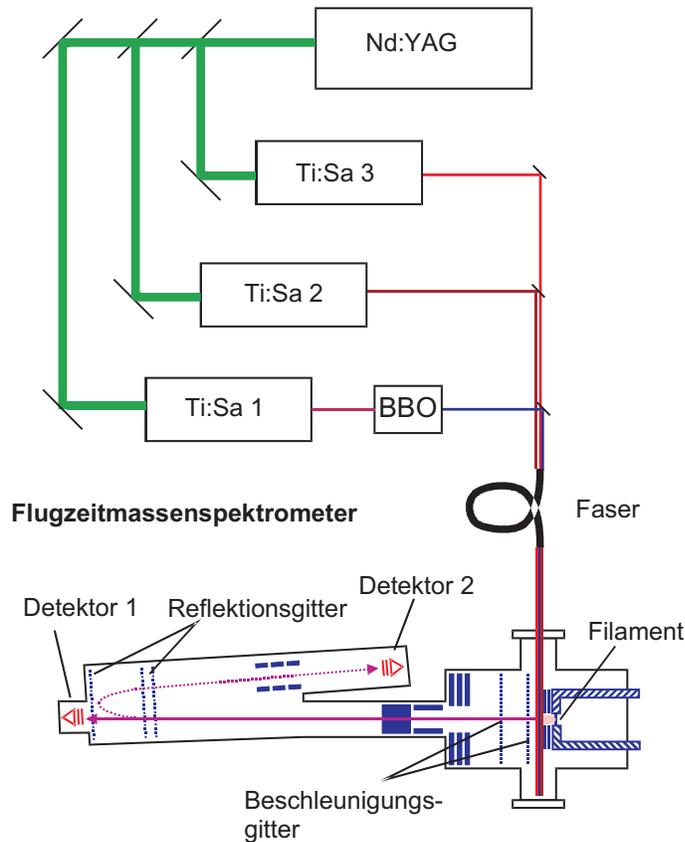


Abbildung 6.2: Experimenteller Aufbau der RIMS mit Nd:YAG / Titan-Saphir-Lasersystem und Flugzeitmassenspektrometer [Grün01]

Das Titan-Saphir-Lasersystem [Grün01], [Klop97] muß die atomaren Übergänge aller Anregungsschritte möglichst gut sättigen, d.h. hinreichende Pulsenergie besitzen, um eine hohe Effizienz des Gesamtsystems zu erreichen. Zudem ist eine hohe Repetitionsrate wünschenswert, um einen großen Anteil der kontinuierlich abdampfenden Atome mit dem Laser zu ionisieren. Ein 20 Hz Laser mit 10 ns Pulslänge leuchtet nur einen sehr geringen Bruchteil der Zeit, man spricht von einem ‚duty cycle‘ von $20 \text{ Hz} \times 10^{-8} \text{ s} = 2 \times 10^{-7}$ und viele Atome würden aus dem Wechselwirkungsvolumen herausdiffundieren ohne den Laser ‚gesehen‘ zu haben. Ein solcher

Laser wäre für RIMS ungeeignet. Das hier verwendete hochrepetierende System mit 6.6 kHz bei 70 ns (siehe unten) hat einen dutycycle von immerhin $6600 \text{ Hz} \times 7 \times 10^{-8} \text{ s} = 4.6 \times 10^{-4}$

Als Pumplaser kommt ein intern frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser zum Einsatz [Grün01], [Klop97] (6.6 kHz, 50 W bei 532 nm, Die Pulslänge 200 ns bis 600 ns). Die große Pulslänge erlaubt nicht das Pumpen von Farbstofflasern, die sich vor allem in Verbindung mit KupferdampfLasern für spurenanalytische Untersuchungen bewährt haben. Statt dessen kommen die bereits erwähnten drei baugleichen durchstimmbaren Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa) zum Einsatz, die durch die lange Fluoreszenzlebensdauer des Kristalls die gesamte Pulsenergie des Pumplasers speichern können. Der Titan-Saphir-Kristall zeigt ein breites Fluoreszenzspektrum im Bereich von ca. 700 – 1100 nm mit einer hohen Zerstörschwelle, die den Einsatz mit hohen Pulsleistungen ermöglicht.

Die Ti:Sa-Laser sind in Z-Resonatorform aufgebaut. Der Kristall ist zwischen Hohlspiegeln angebracht und der Pumpstrahl des Pumplasers wird mit Hilfe einer Linse in den Kristall fokussiert. Die Wellenlänge wird mittels doppelbrechender Kristalle (Birefringent-Filter) und eines darauf abgestimmten Etalons auf ca. (2 – 3) GHz verringert. Über Pockelszellen werden alle drei Laser synchronisiert. Der verfügbare freie Spektralbereich der Ti:Sa-Laser liegt abhängig von den wellenlängenselektiven Elementen typisch zwischen 730 und 880 nm. Die Pulslänge der Ti:Sa-Laser beträgt typischerweise 70 ns, die Ausgangsleistung zwischen 1.5 und 3 W ($\hat{=} 0.5 \text{ mJ}$ pro Puls).

Für das Element Plutonium, wie auch für viele weitere Actinide, ist die Ionisationsenergie ca. 6 eV. Somit bietet sich ein dreistufiges Anregungsschema im sichtbaren Wellenlängenbereich an. Tabelle 6.2 zeigt eine mögliche Anregungsleiter und verdeutlicht gleichzeitig wie gering die Isotopieverschiebung der Übergänge, insbesondere beim dritten Schritt, ist.

Tabelle 6.2: Für das Titan-Saphir-Lasersystem verwendete Wellenlängen der Anregungsleiter für alle relevanten Plutoniumisotope, sowie Linienbreiten und Sättigungsleistungen [Grün01]

Isotop	λ_1 [cm^{-1}]	λ_2 [cm^{-1}]	λ_3 [cm^{-1}]
^{238}Pu	23766,40(2)	11802,45(2)	13028,80(2)
^{239}Pu	23766,32(2)	11802,52(2)	13028,80(2)
^{240}Pu	23766,16(2)	11802,59(2)	13028,81(2)
^{241}Pu	23766,11(4)	11802,64(4)	13028,79(4)
^{242}Pu	23765,98(2)	11802,72(2)	13028,81(2)
^{244}Pu	23765,75(2)	11802,84(2)	13028,81(2)
Linienbreite [cm^{-1}]	$\approx 0,18$	$\approx 0,12$	$\approx 0,57$
Sättigungsleistung [mW]	2	30	400

Der erste Schritt liegt im UV-Bereich der nur durch Verdopplung eines Ti:Sa-Lasers mit einem BBO-Kristall (§ 4.4) zugänglich ist. Bedingt durch die große Pulsdauer und vergleichsweise hohe Divergenz der Laser ist die Effizienz recht gering (ca. 8%). Übergänge zu niedrigen atomaren Energieniveaus benötigen im allgemeinen geringe Sättigungsenergien, weshalb für die Verdopplung der erste Anregungsschritt gewählt wurde.

Ein kleiner Teil des Lichts jedes Ti:Sa-Lasers wird am Ausgang des Lasers für die Bestimmung der Wellenlänge (Wavemeter) sowie des zeitlichen Überlapps der drei Laserstrahlen zueinander (Photodioden) ausgekoppelt. Die drei Ti:Sa-Laserstrahlen werden überlagert und in eine Multimodefaser eingekoppelt, die das Laserlicht zur Quellenregion des Flugzeitmassenspektrometers transportiert.

Für die Ionisation ist es wichtig, daß das Plutonium atomar und nicht als Molekül (z.B. Oxid) vorliegt. Eine effiziente, Methode zur Erzeugung eines Atomstrahls für Actiniden ist das Sandwichfilament [Eich96]. Plutonium wird durch Elektrolyse als $\text{Pu}(\text{OH})_4$ auf eine Tantalunterlage abgeschieden und mit einer Sputteranlage mit einer Titanschicht von ca. $1 \mu\text{m}$ überzogen. Beim Heizen des Filaments wird das $\text{Pu}(\text{OH})_4$ zu Plutoniumoxid umgewandelt, im Titan zu atomarem Plutonium reduziert und von der heißen Oberfläche des Filamentes abgedampft. Bei der Überlagerung des Atomstrahls mit den eingekoppelten Laserstrahlen kommt es zur resonanten Ionisation. Die Masse der erzeugten Ionen wird dann in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF) bestimmt (Abb. 6.2).

Die hohe Selektivität der RIMS führte zu vielfältigen Anwendungen. In der Grundlagenforschung wurde die RIMS unter anderem zur Bestimmung der Isotopieverschiebung und des Kernmoments von kurzlebigen Radionukliden [Hube03], [Klug04], der Messung der Ionisationsenergie, von Sm [Schm04], Gd [Bush03], oder von Actinium ($Z = 89$) bis Einsteinium ($Z = 99$) [Köhl97], [Erdm98] genutzt. Spezielle Anwendungsbereich der RIMS sind die Analytik langlebiger Radionuklide im Ultraspurenbereich mit Nachweisgrenzen von $\approx 10^6$ Atomen pro Probe (Übersichtsartikel [Wend99]) Zu nennen sind hier Uran [Dono84], Neptunium [Trau92, Rieg93] oder Plutonium [Pass97, Nunn98, Trau04, Grün04, Bürg05b] sowie $^{135,137}\text{Cs}$ [Pibi04], $^{89,90}\text{Sr}$, ^{99}Tc [Pass97, Wend99, Trau04], Gadolinium [Blau02] oder ^{41}Ca [Wend00, Müll00, Bush01], die zum Teil für kosmochemische, chronometrische oder medizinische Studien eingesetzt werden. Ebenso ist die Bestimmung von Spuren Mengen von Edelmetallen wie Gold, Platin, Rhodium, Paladium möglich [Payn94, Dimo03].

6.2.3 Ultraspurenanalyse von Plutonium

Eine wichtige Anwendung der RIMS ist die *Spurenanalyse von Plutonium*. In der Natur kommt Plutonium in Ultraspuren Mengen hauptsächlich als ^{239}Pu und ^{240}Pu vor, resultierend

aus dem weltweiten Fallout der oberirdischen Kernwaffentests [Hard73, Perk80]. Typische Konzentrationen für Plutonium sind für Böden $(0,6 - 3,2) \times 10^{-13}$ g/g [Watt80], ca. $3,8 \times 10^{-18}$ g/g für die Ozeane [Baxt95, Hiro01], ca. $10^{-17} - 10^{-18}$ g/g für Süßwasser (Nordamerika) [Corn95] und durch Anreicherung über die Nahrungskette durchschnittlich ca. $10^{-14} - 10^{-16}$ g/g im Menschen [Tayl95]. Desweiteren kommt es als nichtanthropogener Eintrag in kleinsten Mengen in uranhaltigen Mineralen, wie Pechblende vor [Katz86a]. Durch die Spontanspaltung des Urans und Neutronenemission, Neutroneneinfang des ^{238}U und anschließendem β -Zerfall wird es als ^{239}Pu gebildet und findet sich dadurch durchschnittlich im Konzentrationsbereich $(6 - 15) \times 10^{-18}$ g/g [Alla84] in der Erdkruste. Kleine Mengen an primordiales ^{244}Pu konnten in terrestrischen Proben nachgewiesen werden [Hoff71, Faes99].

Die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums ist je nach Verwendungszeck, Alter oder dem Neutronenfluss bei der Herstellung, Zusammensetzung der Brennelemente (MOX) unterschiedlich und daher kann von dieser Isotopensignatur auf die Herkunft des Plutoniums geschlossen werden, z.B. Fallout der Kernwaffentests, verschiedene Reaktoren oder Waffenplutonium. Man nennt dies *nukleare Forensik*. Mit deren Standardmethode, der α -Spektrometrie, kann jedoch aufgrund der sehr ähnlichen α -Energien des ^{239}Pu und ^{240}Pu nicht zwischen diesen beiden gerade für die nukleare Forensik wichtigen Isotope unterschieden werden. Gleiches gilt für die Nuklide ^{238}Pu und ^{241}Am , dem Zerfallsprodukt des ^{241}Pu . Hier leistet die RIMS wertvolle Dienste, die durch ihre extrem hohe Sensitivität und Isotopenselektivität Isotopenverhältnisse auch in Spuren Mengen bestimmen kann.

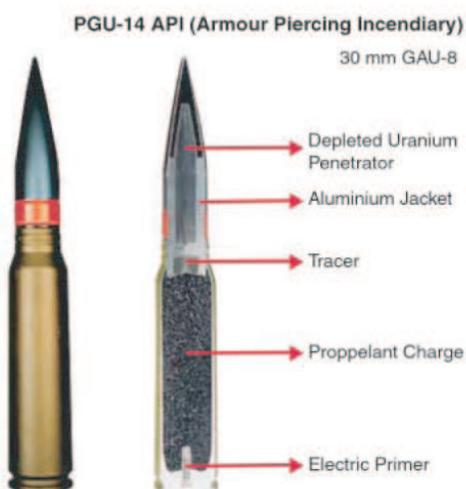


Abbildung 6.3: Darstellung eines panzerbrechenden Urangeschosses [Uni01]. Zu sehen ist der Kern aus DU (depleted uranium penetrator), der die panzerbrechende Wirkung erzeugt. [Bürg05a]

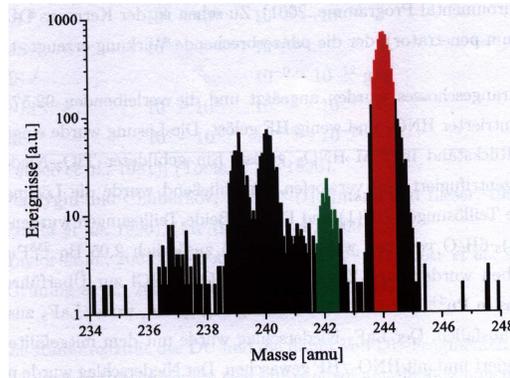


Abbildung 6.4: RIMS-Massenspektrum einer Isotopenverhältnismessung Pu-242/Pu-244. Die anderen Isotope sind unterdrückt, aber im Massenspektrum noch zu sehen. [Bürg05a]

Ein Beispiel ist die Bestimmung der Herkunft des in panzerbrechender Munition im Kosovo gefundenen Plutoniums (siehe Abbildung 6.3). Der Hauptbestandteil ist abgereichertes Uran (depleted uranium, DU) (Irak-Krieg 1991 (ca. 321 t DU), Bosnien-Herzegovina (ca. 3 t DU) und im Kosovo-Konflikt 1999 (ca. 10 t DU) [Blei03]). Verschiedene Studien an DU-Munition zeigen, daß $^{239+240}\text{Pu}$ und ^{236}U im verwendeten DU vorhanden ist. Dies ist ein Indikator dafür, daß das abgereicherte Uran wenigstens teilweise aus nuklearem Material stammt, welches bereits einem hohen Neutronenfluss ausgesetzt war und danach wiederaufgearbeitet wurde [Dane03, McLa03, Pöll01, Burg01, Boul01]. Die Radiotoxizität des DU und die damit von DU-Fragmenten oder DU-Staub ausgehende Gefahr könnte sich durch einen anteilmäßig höheren Gehalt an Plutonium erhöhen.

Proben eines DU-Geschosses wurden auf den Plutoniumgehalt und die Isotopenzusammensetzung untersucht. Nach chemischer Abtrennung des Plutoniums aus der Uranmatrix [Remm02] wurde ein Filament hergestellt, dem das normalerweise nicht vorkommende Isotop ^{244}Pu als Tracer zugegeben wurde und mit RIMS gemessen. Dabei wird jedes Isotop einzeln gegen den Tracer ^{244}Pu gemessen. Abbildung 6.4 zeigt das Massenspektrum für eine Isotopenverhältnismessung $^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$. Die anderen Isotope ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{241}Pu sind unterdrückt durch die Isotopieverschiebung der Anregung aber im Massenspektrum noch sichtbar. Die Isotopenverhältnismessungen der einzelnen Aliquote sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Die Isotopenzusammensetzung errechnet sich aus den in Tabelle 6.3 angegebenen Verhältnissen zu ^{239}Pu : 93,6(5,9)%, ^{240}Pu : 6,2(0,7)%, ^{241}Pu : 0,09(0,03)% und ^{242}Pu : 0,06(0,01)% . Sie

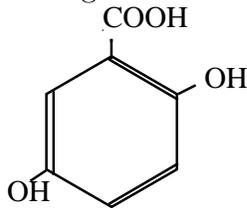
Tabelle 6.3: Mittels RIMS bestimmte Isotopenverhältnisse des Plutoniums in dem untersuchten Urangeschoss

Aliquot	$^{239}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$
1	9,9(1,2)	0,70(11)	–	0,008(2)

stimmen innerhalb der Messunsicherheit für ^{239}Pu und ^{240}Pu mit Daten für Plutonium in Nuklearwaffen überein. Aus der Abweichung des ^{241}Pu Anteils vom ‚Soll‘ von 0.44-0.6% kann sogar das Alter bestimmt werden: ^{241}Pu hat eine relativ kurze Halbwertszeit von $T_{1/2} = 14,35$ a. Für eine Abnahme von 0.44% auf 0.09% also um den Faktor 4.89 sind $\log_{10} 4.89 / \log_{10} 2 = 2.28$ Halbwertszeiten oder 32.7 Jahre nötig. In guter Übereinstimmung gibt [Fett90] für das durchschnittliche Alter für Waffenplutonium im U.S. Waffenarsenal 33 Jahre an (datiert 2002). Der Gehalt an ^{239}Pu , bestimmt mittels RIMS, beträgt 15 pg pro g Uran, d.h. 15 ppt, das entspricht 43 mBq $^{239+240}\text{Pu}/\text{g}$ [Bürg05b]. [McLa03] berichtet von Plutoniumanalysen an Urangeschossen aus dem südlichen Serbien. Die Aktivität für $^{239+240}\text{Pu}$ wird mit 45,5(7) mBq/g angegeben. Der Gehalt an $^{239+240}\text{Pu}$, bestimmt mit α -Spektrometrie an einem Urangeschoss aus dem Kosovo, beträgt nach [Boul01] 70 mBq/g.

6.3 MALDI-TOF

Bei der *matrix assisted laser desorption ionisation* (MALDI) wird die Probe auf eine Matrix aufgebracht, aus der heraus die Desorption mittels Laser erfolgt. Im Gegensatz zu den Laserablationsmethoden, die in Kapitel § 7.1 besprochen werden, wird hier kein extrem heißes Plasma durch den Laser erzeugt. Vielmehr dient die Methode hauptsächlich der ‚sanften‘ Ionisation. Ein verbreitetes Anwendungsgebiet ist die Untersuchung großer Biomoleküle, die homogen mit der Matrix (z.B. Dithranol oder Dihydroxobenzoesäure: DHB)



kokristallisiert sein müssen, um durch den Laserpuls zusammen mit der Matrix evaporiert zu werden. Probe und Matrix werden hierbei entweder vermischt oder eine gelöste Probe wird auf eine dünne homogene Kristallschicht der Matrix aufgebracht. Diese Methode wird auch im Bereich der Radiochemie angewandt (§6.3.1)

Typischerweise werden die Moleküle dann in ein Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight mass-spectrometer) überführt (MALDI-TOF-MS). Wie auf Seite 175 beschrieben, ergibt sich aus der Flugzeit der durch eine elektrische Potentialdifferenz U beschleunigten Ionen das Masse-zu-Ladungs Verhältnis $t \propto \sqrt{m/q}$. In obiger Betrachtung waren wir davon ausgegangen, daß die Ionen vor der Beschleunigung still an einem wohldefinierten Punkt im Raum stehen, also keine kinetische Energie besitzen. Dies ist für den Laser-Ionisierungsprozeß aber nicht gegeben, da bei der Laserdesorption Ionen mit erheblicher kinetischer Energie (ΔE) in einem Raumgebiet ($\Delta \vec{x}$) von typischerweise einigen Kubikmillimeter Volumen erzeugt werden. Zusätzlich verschmieren Raumladungseffekte und Stöße der Ionen untereinander die Anfangsbedingungen. Dies verschlechtert die Massenaufösung der TOF und muß durch die Technik der ‚delayed extraction‘ kompensiert werden.

Schnelle Ionen (mit hoher Energie) entfernen sich in einer vorgegebenen Zeit t weiter von der

Oberfläche als langsame. Schaltet man das Beschleunigungsfeld erst nach dieser („delayed“) Zeit t an, so fliegen die langsameren Ionen die noch näher an der Oberfläche sind länger durch das Feld und werden auch stärker beschleunigt. Durch geschickte Wahl der Zeit t und der Beschleunigungsspannung U kann die Unschärfe der Ionen genau kompensiert werden. Hochauflösende Geräte verwenden zusätzlich sogenannte Reflektoren. Hier dringen die Ionen in ein elektrisches Feld ein und zwar um so tiefer je mehr Energie sie haben. Dann werden sie, bildlich gesprochen wie durch ein Gummiband, fast 180° zurückreflektiert. Schnelle Ionen verweilen länger im Feld, langsamere dringen nicht so tief ein und fliegen eher wieder heraus. Dadurch werden Energiedifferenzen kompensiert und man erreicht Massenauflösungen $\frac{m}{\Delta m} > 20.000$.

6.3.1 Anwendung der MALDI auf Uran-haltige Proben

Uran(VI)-Salze wurden in eine organische Matrix eingebracht und mit einem N_2 -Laser bei 337 nm und 250 mJ Pulsenergie ionisiert. Bei der Laserablation ohne Matrix wurden wie auch bei der Ablation mittels schneller Atome (fast atom bombardment, FAB) vor allem Uran Cluster beobachtet. Mit MALDI gelang es, die Cluster zu unterdrücken und die Ionen U^+ , UO^+ und UO_2^+ nachzuweisen. Deren relative Verhältnisse hängen allerdings von der Natur der Matrix ab [Soto01]. Daß die MALDI auch zum *Spurennachweis* von Uran geeignet ist, geht aus einer jüngeren Arbeit hervor [Have05]. Die Autoren benutzten Fullerene (das sind hohle, kugelförmige Cluster aus in diesem Fall 60 C-Atomen, C_{60}) als Matrix. In Uranylнитrat-Lösungen konnte das Uran noch bis in den Bereich von 5×10^{-8} M nachgewiesen werden. Das ist mehr als zwei Größenordnungen empfindlicher als mit herkömmlichen Matrizen. Es wurde lediglich ein Probenvolumen von $1 \mu l$ benötigt, was einer Gesamtanzahl von ca. 5×10^9 Uran-Atomen entspricht. Im direkten Vergleich mit Routinemethoden wie der ICP-MS

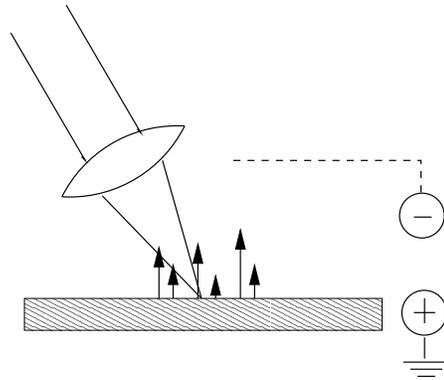


Abbildung 6.5: MALDI Ablationsprozeß und Prinzip der ‚delayed extraction‘

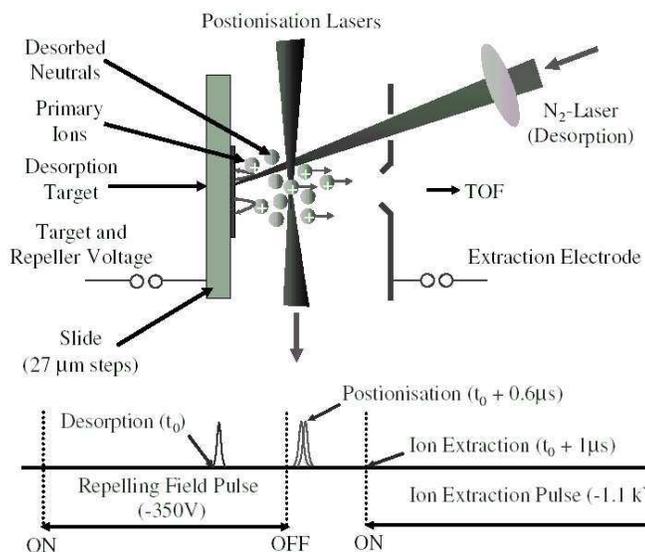


Abbildung 6.6: MALDI Ablation mit nachfolgender resonanter Postionisation.
Aus [Maul04]

oder ultrasensitiven Methoden wie der RIMS (§ 6.2) ist die MALDI von der Empfindlichkeit deutlich unterlegen. Allerdings kann sie zur Aufklärung von schwach gebundenen Molekülen benutzt werden, die durch die sanfte Ionisation (Aufheizung im Bereich einiger eV) nicht zerstört werden und massenspektrometrisch detektiert werden.

Ein weiterer Vorteil der MALDI ist die Möglichkeit orts aufgelöst zu messen. Analog zur Laserablation (§ 7.2) kann der Laserfokus über die Probe verfahren werden und man erhält Spektren an verschiedenen Stellen. Die Empfindlichkeit und Selektivität kann durch resonante Nachionisation noch erhöht werden. Im Prinzip stellt dies eine Kombination der MALDI mit der RIMS dar. Abb. 6.6 zeigt schematisch einen solchen Aufbau [Maul04] bei dem die Postionisation zeitlich verzögert zur Desorption erfolgt. Es wurde eine räumliche Auflösung von 20 µm erreicht. 2×10^9 Gd Atome wurden mit einer Effizienz von $\approx 10^{-4}$ nachgewiesen. Die Methode soll zur Bestimmung von Spuren Mengen toxischer Substanzen wie zum Beispiel von Actiniden in einzelnen mikrometer-großen Partikeln (Umweltproben) benutzt werden.

7 Laserplasmen und Spektroskopie

7.1 DIE LASERABLATION UND PLASMAERZEUGUNG

Wir hatten bereits in den Anfangskapiteln darüber gesprochen, daß sich gepulste Laser gut zur gezielten *Ablation* von Material eignen und daß schon der Rubinlaser im Jahr 1963 zu diesem Zweck benutzt wurde. Die Laserablation (LA) ist um so effizienter und die Abtragung um so sauberer, je höher die Photonenenergie des verwendeten Lichts und je kürzer die Pulslänge ist. Während infrarote ns Pulse eher zu einem Aufschmelzen der Probe und diffusen Kratern führen, können mit dem UV Licht feine Strukturen sauber erzeugt werden. Als Laser eignen sich im Prinzip alle gepulsten Systeme mit Pulsenergien von mindestens 10 mJ, also z.B. der Stickstoff-Laser (§ 3.7), der Kohlendioxid-Laser (§ 5.5), der Rubin Laser, oder auch der Titan:Saphir Laser (§ 8.4). Die gängigsten Typen sind allerdings zur Zeit wegen seiner Robustheit der Nd:YAG-Laser (§ 5.2) (1064 nm) ggf. mit Frequenzvervielfachung (SHG: 532 nm, THG: 355 nm und FHG: 266 nm) und wegen der Vorteile der UV-Ablation der Excimer-Laser (§ 3.8: ArF: 193 nm, F₂: 157 nm). UV Licht bietet zudem den Vorteil besserer Fokussierbarkeit, also kleineren Fokusradius' r_0 gemäß der Beugungsbegrenzung

$$r_0 = \frac{\lambda f}{\pi R} \quad (7.1)$$

R Strahlradius, λ Wellenlänge und f Brennweite der Linse. Auch Ultrakurzpulssysteme finden trotz höherer Kosten eine zunehmende Verbreitung. Statt großer flacher Krater bei Langpuls-lasern entstehen kleine, scharf begrenzte ‚Löcher‘.

Analytische Methoden für die diese Art des ‚sampling‘ angewendet wird sind z.B. die AES (Atom Emissions Spektroskopie), die ICP MS (Inductively- coupled-plasma mass-spectrometry), MALDI (siehe § 6.3), und natürlich die Spektroskopie im Ablationsplasma selbst, die LIBS (Laser-induzierte Breakdown spectroscopy: § 7.3). Bei der Laserablation erübrigt sich in den meisten Fällen eine Probenvorbereitung, und es sind Materialien zugänglich, die chemisch schwer handhabbar oder sehr gefährlich sind. Z.B. ist mit der LIBS eine berührungslose Elementspeziation radioaktiven Materials möglich, ohne dieses aus Sicherheitsbehältern bzw. sogenannten ‚heißen Boxenlinien‘ ausschleusen zu müssen. Außerdem kann durch feine Fokussierung des Lasers eine räumliche Auflösung der ‚Probennahme‘ im μm Bereich erzielt werden.

7.1.1 Der Ablationsprozeß und Plasmabildung

Intuitiv könnte man sich den *Ablationsprozeß* als Absorption optischer Energie im Target vorstellen, die zu Erwärmung, dem Aufschmelzen und bei genügend hoher Energie zu Vaporisation und Evaporation führt. Abhängig von der Pulslänge und Wellenlänge des Lasers können sich allerdings starke Abweichungen von diesem Schema ergeben [Sned97].

Der Prozeß der *Plasmabildung* soll im Folgenden etwas genauer beschrieben werden (nach [Piep86]). Das Plasma wird häufig auch vierter Aggregatzustand der Materie genannt und bezeichnet ein Gemisch positiv geladener Ionenrümpfe und freier Elektronen bei meist sehr hoher Temperatur (siehe auch §5.1.1). Im Fall der Laserablation bildet sich das Plasma an der Oberfläche bei vergleichsweise hoher Dichte und niedriger Temperatur (einige 10.000 K).

Schon bevor die Oberfläche auf Temperaturen gebracht wurde, die Vaporisation des Materials erlaubt, können durch das Laserlicht Photoelektronen erzeugt werden. Zumeist liegt die *Elektronenaustrittsarbeit* E_W (work function) deutlich über der Energie der verwendeten Photonen und deshalb müssen mehrere (n) Photonen gleichzeitig absorbiert werden. Man spricht von nichtresonanter multi (oder n -) Photonen Ionisation (NREMPI) im Gegensatz zur resonanten Methode RIMS (§6.2). Die Effizienz der NREMPI ist recht gering und sinkt mit der Ordnung n . Für Laser hoher Photonenenergie und hoher Flußdichte (z.B. Stickstofflaser oder THG Nd:YAG) spielt sie jedoch eine wichtige Rolle. Die so erzeugten Photonen sind ‚prompt‘, entstehen also ohne zeitliche Verzögerung im Laserpuls.

Es gibt noch zwei weitere Mechanismen zur Erzeugung freier Ladungsträger: Während der Aufheizung der Oberfläche durch den Laser, also mit zunehmender Temperatur, sinkt nach dem Drude-Zener Modell freier Elektronen die Reflexivität - z.B. bei Metallen - was zu einer verbesserten Energiekopplung und weiter steigender Temperatur führt. Zunehmende Temperatur führt zu *thermischer Elektronenemission*. Aus einem Festkörper mit Elektronenaustrittsarbeit E_W kann bei einer Temperatur T eine Elektronenstromdichte j gewonnen werden

$$j = C_A T^2 e^{-E_W/k_B T} \quad C_A = 60 \text{Acm}^{-2} \quad (\text{Richardson Gleichung}) \quad (7.2)$$

Ein zweiter Prozeß baut auf der beobachteten Emission von Atomen von der Oberfläche schon vor der eigentlichen Vaporisation auf. Es entsteht ein Gas neutraler Atome und abhängig von der Temperatur ionisiert ein Teil der Atome und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Ionen und Atomen aus, das durch die *Langmuir-Saha Gleichung* beschrieben wird

$$\frac{j_+}{j_o} = \frac{g_+}{g_o} e^{-(E_W - E_{IP})/k_B T} \quad (7.3)$$

In dieser Notation stehen j_+ und j_o für die Ströme ionischer bzw. neutraler Spezies mit jeweiligem statistischen Gewicht g und E_{IP} ist die Ionisationsenergie (ehemals Ionisationspotential) des freien Atoms. Diese Prozesse, die vor der eigentlichen Ablation ablaufen, erhöhen die

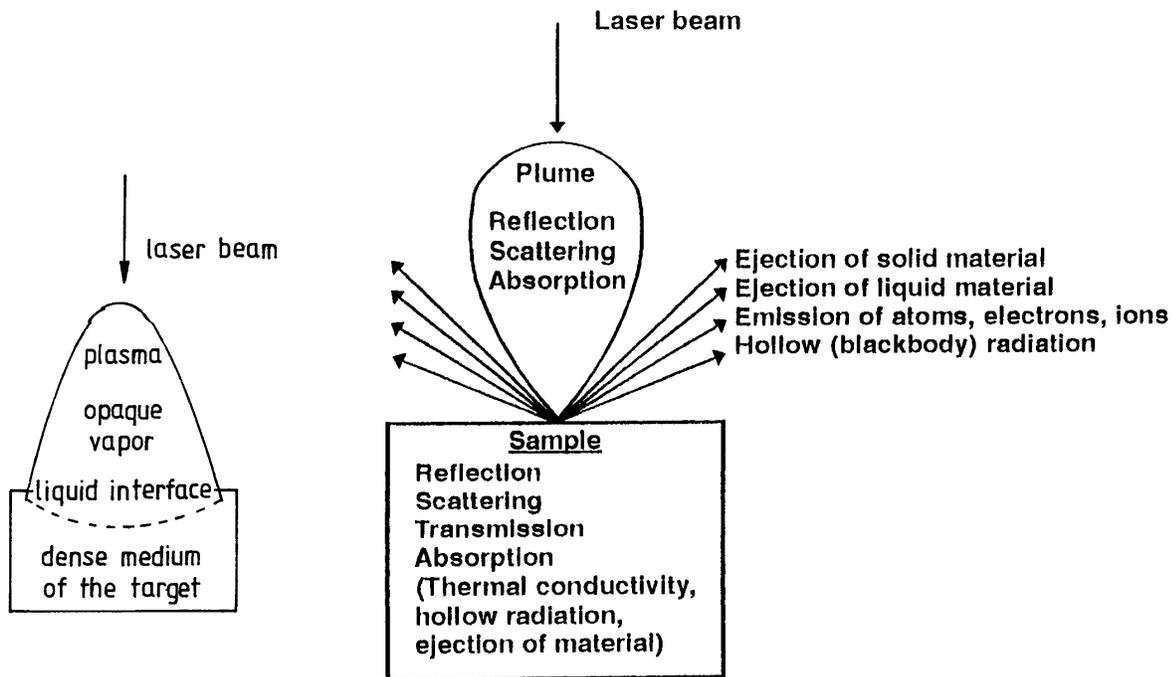


Abbildung 7.1: Links: Der Laser erhitzt die Probenoberfläche bis zum Aufschmelzen und Vaporisation. Durch weiteres Erhitzen im Dampf kann dieser ionisiert werden und das Laserlicht noch effizienter absorbieren. Rechts: Das heiße Plasma absorbiert, streut und reflektiert das Licht emittiert aber auch Schwarzkörperstrahlung und atomare bzw. ionische Linien. Gleichzeitig wird flüssiges und festes Material emittiert. [Sned97]

Komplexität der Wechselwirkung des Lasers mit der Oberfläche. Thermisch emittierte Elektronen bilden ein freies Elektronengas schon vor dem Aufschmelzen der Oberfläche, also sehr früh im Laserpuls. Die so entstandenen Ladungsträger können durch inverse Bremsstrahlung viel Licht absorbieren und lawinenartig vermehrt werden. Es entsteht ein dielektrischer Zusammenbruch (Breakdown) des umgebenden Gases, das sich in einer Schockwelle ausbreitet und der Expansion des ablatierten Materials vorausgeht.

Der eigentliche *Vaporisationsprozess* wird von der Aufheizung der Oberfläche initiiert (Abb. 7.1). Elektrisch leitende Festkörper werden durch den Laser thermisch geheizt - zumindest für Pulse von mindestens Nanosekunden Länge. Die Photonen werden von Elektronen im Leitungsband absorbiert und über Stöße (sub-ps) wird die Energie über Phonenanregung in Wärme dissipiert. Innerhalb weniger Nanosekunden wird der Festkörper an der Oberfläche um mehr als 500K und in einer Tiefe von bis zu einem Mikrometer um ca 300K aufgeheizt. Ab einer materialabhängigen Temperatur setzt die Phasenumwandlung ein (zunächst fest - flüssig) und ein Teil der Laserenergie wird für die latente Wärme benötigt. Die Wärmeleitfähigkeit in

der flüssigen Phase ist meist geringer als in der festen und somit kann die nun folgende Energie schlechter abtransportiert werden. Das erhitzte Volumen verkleinert sich, die erreichbaren Temperaturen steigen aber. Ist der Siedepunkt erreicht, setzt Vaporisation ein. Bei Langpuls-lasern ist auch in dieser Phase der Verlust von Energie durch Wärmeleitung der begrenzende Faktor, während bei Nanosekundenpulsen die Energie schneller zu- als abgeführt wird. Hier spielt die latente Wärme bei der Vaporisation des Materials die dominierende Rolle. Nehmen wir zunächst einmal an, der Laserpuls sei sehr viel länger als die Zeit, die zum Abtransport der erzeugten Wärme benötigt wird (Wärmefluß). Dann stellt sich ein lokales Gleichgewicht ein. Sei S die Leistungsdichte (W/m^2), und t die Zeit, so ist die übertragene Energie

$$E = St \quad (7.4)$$

Die spezifische Energie (J/kg) bestimmt sich mittels der thermischen Leitfähigkeit a (m^2/s) und der Dichte des Targets ρ (kg/m^3) zu

$$E_\rho = \frac{Ft}{\rho\sqrt{at}} \quad (7.5)$$

Vaporisation setzt ein, wenn die latente Wärme für Vaporisation L_V überschritten wird:

$$S \geq L_V \frac{\rho\sqrt{a}}{\sqrt{t}} \quad (7.6)$$

Im Falle eines KurzpulsLasers ($\tau < \text{ns}$) oder auch bei starker Fokussierung kurzwelliges Licht mit Leistungsdichten $> 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$ ist der Wärmetransport zu langsam für die Ausbildung eines Gleichgewichts. Man spricht hier von einem Nichtgleichgewicht durch Überhitzung. Statt eines Aufschmelzens kommt es zu direkten Ionisationsprozessen, teilweiser Reflektion des Laserlichts (*Thomson Streuung*) und Plasmabildung.

Die Zeit, die benötigt wird die Oberfläche auf Siedetemperatur zu erhitzen, kann mittels der Wärmekapazität c_P abgeschätzt werden

$$t_v = \frac{\pi a \rho c_P}{4S^2} \Delta T \quad (7.7)$$

wobei ρ die Dichte des Festkörpers ist und ΔT der zur Vaporisation nötige Temperaturanstieg. Wird innerhalb des Laserpulses ein Gleichgewichtszustand erreicht, so folgt die Vaporisationsrate k_V ($[\text{V}] = \text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) der Gleichung

$$k_V = \frac{S}{c\Delta T + L_V} \quad (7.8)$$

Der erste Term beschreibt die Energie zur Erwärmung auf die Siedetemperatur, der zweite die Energie zur Vaporisation.

Der so entstandene ‚Materialdampf‘ spielt für den späten Teil des Laserpulses eine wichtige Rolle. So wird der Dampf für Laserleistungsdichten $> 10^8 \text{W cm}^{-2}$ zum Teil ionisiert und kann dann Strahlung effizient absorbieren und zu einer weiteren Schockfront führen, die sich über die Oberfläche ausdehnt. Bei noch höheren Flüssen kann das vaporisierte Material nicht so schnell abtransportiert werden (ca. 10^4m s^{-1}), wie es erzeugt wird, was zu einer Erhöhung des lokalen Drucks und zu einer weiteren Temperaturerhöhung führt. Diese höheren Temperaturen führen aber nicht notwendigerweise zu einer größeren Ausbeute ablatierten Materials. So zeigen Vergleiche mit Lasern verschiedener Pulslänge, daß Langpulslaser durch den stärkeren Wärmetransport ein größeres Volumen erhitzen und mehr Material vaporisieren als Nanosekunden Laser.

Aus der Plasmafackel wird entsprechend der Temperatur Schwarzkörperstrahlung emittiert. Beim Abkühlen führt Rekombination zu ionischen und atomaren Linien (meist I, (also atomar), weniger II (einfach ionisiert), selten III(zweifach ionisiert)). Ausserdem wird aus dem Fokusbereich festes (Partikel) und flüssiges Material emittiert. (Abb. 7.1).

In den folgenden zwei Kapiteln werden analytische Methoden behandelt, die auf Laserablation basieren. Zunächst in § 7.2 die Kopplung mit nicht Laser-basierten Methoden wie zum Beispiel der ICP MS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry). In § 7.3 werden dann Beispiele zur Analytik im Laserplasma besprochen.

7.2 KOPPLUNG DER LASERABLATION MIT ANALYTISCHEN METHODEN

Die *Laserablation* (LA) wird vielfach als eine besonders elegante Form der Probennahme angewandt und bietet in dieser Hinsicht mannigfaltige Vorteile. Zum einen entfällt in den meisten Fällen die Vorbehandlung der Probe komplett. Zum anderen erlaubt die LA die Entnahme kleinster Probenmengen (quasi nicht-destruktiv) und weiterhin ist bei stark fokussiertem Laser eine transversale Ortsauflösung durch Abrastern der Probe mit Auflösungen zwischen 1 und 100 μm im Linien- oder 2-dimensionalen Scan möglich. Analysen von Flächen bis zu 10-100 mm^2 sind praktikabel. Vergleicht man Material das beim ersten Laserpuls vaporisiert wurde mit dem nachfolgender Pulse an der gleicher Stelle der Probe, so kann man sogar ein Tiefenprofil gewinnen. Historisch folgte der bereits erwähnten Kopplung eines Rubinlasers mit einem Massenspektrometer (1963) die Kopplung von LA und RIMS (§ 6.2) (1977 [Hurs77]) und 1985 die heute weit verbreitete Kopplung LA ICP MS durch Gray et al. [Gray85], die im folgenden etwas ausführlich besprochen wird, da sie auch zur Analyse radioaktiven Materials eingesetzt wird.

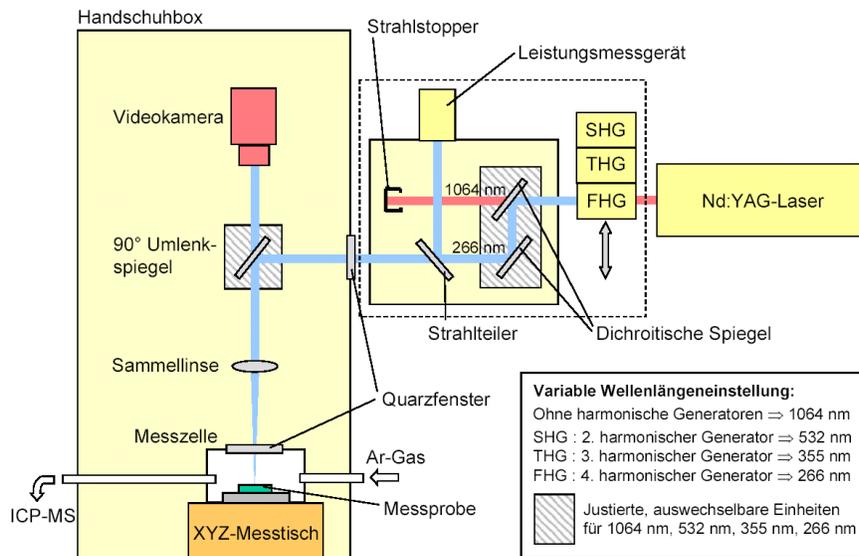


Abbildung 7.2: Aufbau einer gekoppelten Laserablations ICP MS. Ablationszelle und ICP MS befinden sich in Handschuhboxen, um die Untersuchung radioaktiver Proben zu erlauben. Der Laser und die Frequenzvervielfachungseinheit befinden sich außerhalb. Das Laser-ablatierte Material wird in einem Argonstrom zur ICP MS geführt. [Fang00]

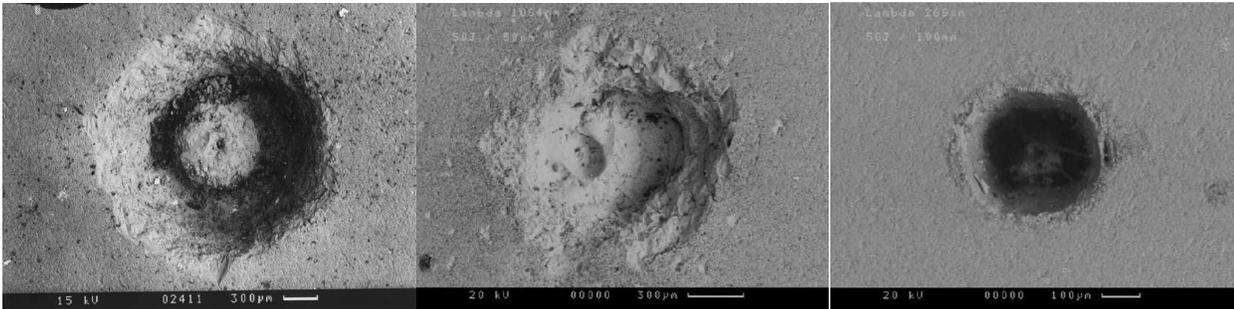


Abbildung 7.3: Links: Ablationskrater bei Verwendung infraroten Lichts (1064 nm) mit TEM_{01} -profil („Donut“) Mitte: wie links, aber mit Gauss-förmigem ($\approx TEM_{00}$ -profil) Rechts: Ablationskrater durch UV-Licht (266 nm) [Fang00]

Verwendet man zur Detektion die ICP AES oder ICP MS, ist die gleichzeitige Detektion von bis zu 60 Elementen möglich. Wir betrachten das Beispiel einer Kopplung eines Nd:YAG Lasers mit einer ICP MS (Abb.7.2), die zusätzlich eine Isotopen-Separation erlaubt ([Fang00]). Die Probe wird auf einem ‚xyz-Tisch‘, also einem Verstelltisch, der in allen drei Raumrichtungen beweglich ist, befestigt. Dabei kann die Oberfläche der Probe durch ein Mikroskop beobachtet werden. Der gepulste Laserstrahl wird durch eine Linse mittlerer Brennweite (100-200 mm) auf die Probe fokussiert. Die Verstellelemente der Probenhalterung erlauben nun, die Probe unter dem Laserstrahl zu bewegen und so auf verschiedenen Stellen der Probe zu ablatieren. Die Menge ablatierten Materials bewegt sich im ng-mg Bereich, abhängig von Materialeigenschaften der Probe, aber auch von der Pulsenergie des Lasers und den Fokusbereingungen. Oft befindet sich die Probenoberfläche vor dem Fokus, um einen größeren Durchmesser des Ablationskraters, somit ein größeres Ablationsvolumen und letztendlich eine höhere Empfindlichkeit und eine bessere Mittelung über Probeninhomogenitäten zu erreichen. Das ablatierte Material wird als Aerosol mit einem ‚Carrier Gas‘ in die Nachweiseinheit (hier ICP) eingebracht.

Der hier beschriebene Aufbau (Abb.7.2) besitzt eine Frequenzvervielfachungseinheit des Nd:YAG Lasers, die neben der Grundwelle bei 1064 nm die Verwendung von SHG (532 nm), THG (355 nm) und FHG (266 nm) erlaubt. Mit deren Hilfe wurde der bereits in § 7.1.1 diskutierte Einfluß der Wellenlänge auf Ablation, aber auch auf die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse untersucht. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der entstandenen Krater (Abb. 7.3) weisen auf deutlich unterschiedliche Ablationsvorgänge hin. Ganz links ist ein Krater gezeigt, der mit der Fundamentalen (1064 nm) und Überlagerung zweier TEM_{01} -Moden (‘Donut,-profil, siehe S.2.3, Abb. 2.7) erzeugt wurde. Der Krater in der Mitte wurde gleichfalls mit 1064 nm erzeugt, aber mit einem annähernd Gauss-förmigen Profil. Beide Krater sind sehr viel größer (Maßstab beachten) mit weich auslaufenden, verschwommenen Rändern was auf ei-

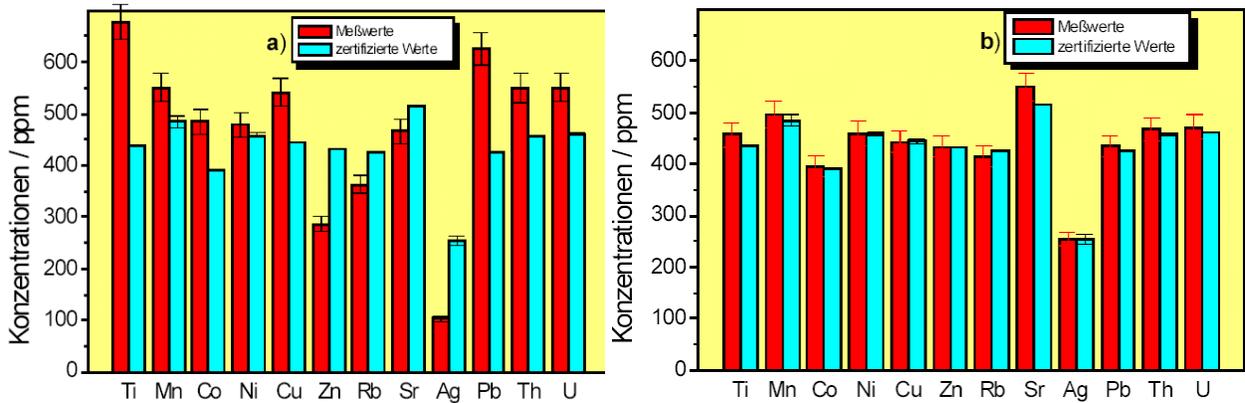


Abbildung 7.4: Quantitative Elementanalyse von zertifizierten Standards (NIST 610) mit der LA ICP MS Links: bei Verwendung infraroten Lichts (1064 nm) Rechts: bei Ablation durch UV-Licht (266 nm) [Fang00]

ne strake Erwärmung und ein Aufschmelzen der Probe hindeutet. Bei Verwendung von 266 nm hingegen entsteht eine kreisförmige Vertiefung mit scharfen, steil abfallenden Rändern. Das Material wurde hier weniger aufgeschmolzen als vielmehr direkt ablatiert. Der Durchmesser ist um fast einen Faktor 6 kleiner, was allerdings auch auf die bessere Fokussierbarkeit des kurzwelligeren Lichts zurückzuführen ist (Gl. 7.1).

Welcher der beiden Ablationsprozesse günstiger ist, hängt von der Anwendung ab. Bei Verwendung von IR-Licht wird mehr Material aus der Probe herausgelöst, hauptsächlich allerdings in flüssiger Form mit nachfolgender Verdampfung. Bei der Kopplung mit der ICP MS muß das Material über einen Gasstrom transportiert werden und hierfür ist die partikuläre Form bei der UV-Ablation deutlich günstiger, auch wenn in der Summe weniger Material aus der Oberfläche gelöst wird. Die bessere Fokussierbarkeit erlaubt eine höhere Ortsauflösung beim Linienscan, gleichzeitig macht sie die Methode aber auch anfälliger für Störungen durch Inhomogenitäten in der Probe. Im Fall der quantitativen Elementanalyse von Glasproben (Simulate hochradioaktiver Verglasungsprodukte der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe) stellte sich die UV-Ablation als die Methode mit deutlich besserer Reproduzierbarkeit heraus (Abb. 7.4 zeigt die Messung eines zertifizierten Standards).

Die Präzision der Messung wird durch mehrere Faktoren limitiert. Zum einen ist dies der bereits erwähnte Einfluß von Probeninhomogenitäten. Weiterhin ist eine veränderte Zusammensetzung des Dampfes über der Probe gegenüber der festen Phase nachgewiesen worden [Piep86], zum Teil sogar Isotopieeffekte. Schließlich spielen auch die bei der Ablation entstehenden Partikel eine Rolle (typisch 0.5 -5 μm), die nicht die Zusammensetzung der Probe reflektieren müssen. Trotz dieser Einschränkungen sind Standardabweichungen im Bereich von $\pm 5\%$ zu erreichen.

7.3 ANALYTIK IM LASERPLASMA

Neben der Kopplung an externe Analysegeräte, ist auch eine direkte Analytik des Laserplasmas möglich, die sogenannte *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS). Einen Überblick der Entwicklung der LIBS und des derzeitigen (2002) Standes gibt einer der Gründer der Methode, L. RADZIEMSKI in [Radz02]. Die Plasmaspektroskopie basiert auf der Rekombination von Elektronen und Ionen bei der Abkühlung des Plasmas, die zu Atomemission führt. Eine spektroskopische Analyse der emittierten Strahlung erlaubt die Bestimmung der Elementverteilung im Plasma. Wichtig hierfür ist ein geeignetes ‚timing‘ von Laser und Spektrometer (siehe Diskussion für Fluoreszenz in § 4.1.3 und § 4.6.4). Würde man zeitgleich mit dem Laserbeschuß spektroskopieren, wäre die Störung durch das Anregungslicht sehr hoch. Weiterhin emittiert das heiße Plasma in den ersten einigen 100 ns bis μ s entsprechend seiner Temperatur von 10 - 20.000 K starke Schwarzkörperstrahlung, die zur Analytik ungeeignet ist und zum Untergrund beiträgt.

Technisch benötigt man ein dispersives Element z.B. Gitterspektrometer in PASCHEN-RUNGE, EBERT-FASTIE oder CZERNY-TURNER Anordnung sowie dahinter zu Detektion des Lichts ein Dioden-Array oder eine CCD-Kamera. Bei geringer Lichtausbeute wird die Kamera intensiviert: Das Licht fällt auf eine Photokathode, schlägt dort Elektronen heraus, die in einem MCP (Mikro-kanal-platten)-Verstärker vervielfacht werden. Der Elektronenstrom bringt anschließend einen Phosphorschirm zum Leuchten, dessen Licht dann von der Kamera oder den Dioden detektiert wird. Neben der höheren Lichtausbeute hat dieses System den Vorteil ‚gegatet‘ betrieben werden zu können. Indem man die Hochspannung am MCP nur für einen gewissen Zeitraum anschaltet, wird auch nur dann das Licht verstärkt und Detektion kann so auf ein bestimmtes Zeitfenster beschränkt werden. Man erreicht auf diese Art Zeitauflösungen im Bereich einiger 10 ps. Für die Plasmaanalytik mit ns Lasern sind Zeitauflösungen im μ s Bereich ausreichend.

Das Prinzip soll wieder anhand zweier Beispiele erläutert werden. Im ersten wird eine komplexe Glasmatrix auf ihren Gehalt an Metallen untersucht, wie schon im Beispiel der LA-ICP MS Analyse verglasten radioaktiven Materials. Im zweiten wird demonstriert, daß mit LIBS sogar Isotopenverhältnisse von Pu bestimmt werden können. Für beide Anwendungen werden Spektrometer mit hoher Auflösung benötigt, für erstere muß gleichzeitig ein weiter Spektralbereich abgedeckt werden. Diesen Anforderungen genügt das inzwischen zum Standardgerät entwickelte ECHELLE Spektrometer:

7.3.1 Das Echelle Spektrometer

Ein gewöhnliches Gitterspektrometer besitzt Gitter mit typisch 100 bis 2400 Strichen pro Millimeter, die eine Auflösung von ca. 0.01 nm/m Fokuslänge ermöglichen. Bildet man ein solches Spektrum auf einen Detektor mit z.B. 1000 Pixeln ab, so kann nur ein Spektralbereich von 10 nm gleichzeitig erfaßt werden. Um die Emissionslinien möglichst vieler Elemente des Periodensystems erfassen zu können, muß bei der LIBS aber ein Spektralbereich von ca. 1100-200 nm überdeckt werden. Das ist mit konventioneller Technik nicht möglich. Das Echelle Spektrometer nutzt ein hochdispersives Gitter (Abb. 7.5), das in mehreren, hohen, Ordnungen betrieben wird. Licht unterschiedlicher Wellenlänge wird in verschiedenen Ordnungen unter ähnlichem Winkel reflektiert. Ein nachfolgendes Prisma, das in seiner Ebene um 90° zum Gitter gedreht ist, bildet ein zweites dispersives Element, das die überlagerten Spektren auftrennt. Dispergiert das Gitter vertikal, so überlagert das Prisma eine horizontale Dispersion, es entfaltet also sozusagen das Spektrum verschiedener Beugungsordnungen des Echelle Gitters aus einer Linie in eine rechteckige Matrix, die auf ein CCD Array abgebildet werden kann. Im optimalen Fall kann mit einer 1000×1000 CCD Kamera ein Spektrum mit 1Mio. Pixeln gewonnen werden. In der Praxis werden in hohen Ordnungen 7-10 Zeilen, in niedrigeren Ordnungen 3-4 Zeilen der Kamera jeweils zusammengefaßt, da die Dispersion des Prismas nicht linear mit der Wellenlänge ist. Man erzielt Auflösungen von $\lambda/\Delta\lambda \geq 20.000$ also ca. 0.02 nm FWHM (full width half maximum) über einen Spektralbereich von bis zu 1000 nm !

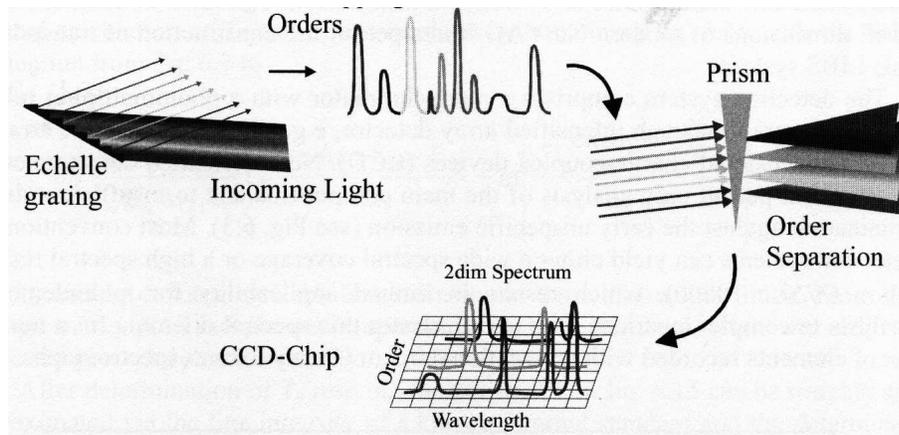


Abbildung 7.5: Aufbau eines Echelle Spektrometers. Das Licht wird von einem speziellen Echelle Gitter unter hohen Ordnungen reflektiert. Mehrere Wellenlängen werden in verschiedenen Ordnungen unter gleichem Winkel reflektiert. Diese Überlagerung wird von einem Prisma wieder getrennt und erzeugt eine Verteilung des Spektrums auf einem rechteckigen Array. [Pann03]

7.3.2 LIBS an hochaktiven Glasschmelzen

Die LIBS ist eine sogenannte ‚remote sensing‘ Methode, da sie erlaubt, Proben berührungsfrei zu untersuchen. Dies ist insbesondere bei toxischen oder radioaktiven Materialien vorteilhaft. Man kann sowohl den Anregungslaser als auch das emittierte Licht des Plasmas über mehrere 10 m [Davi95] oder gar 100 m [Stel04] fokussieren bzw. über Glasfasern leiten. Von Yun *et al.* [Yun02] wurde das Verfahren auf Anwendbarkeit zur online Analyse bei der Verglasung hochradioaktiver Abfalllösungen getestet. Der verwendete Aufbau ist in Abb. 7.6 schematisch gezeigt. Das Licht eines frequenzverdreifachten gepulsten Nd:YAG Lasers wird mit einer langbrennweitigen Linse auf die Oberfläche der Glasschmelze fokussiert und erzeugt das Plasma. Das emittierte Licht wird in eine Faser abgebildet und in einem Echelle Spektrometer analysiert.

Das Glas beinhaltet mehr als 60 Elemente, vor allem Spaltprodukte und Actiniden aus Reaktorbrandstoffen. Daher ergibt sich eine Vielzahl von Spektrallinien, die spektroskopisch getrennt und zur quantitativen Analyse ausgewertet werden müssen. Abb. 7.7 zeigt eindrucksvoll, daß dies von einem gewöhnlichen Gitterspektrographen (Czerny Turner, 1200er Gitter mit einer Auflösung von $\lambda/\Delta\lambda \approx 1000$) nicht geleistet werden kann. Das um einen Faktor 10 höher auflösende Echelle Spektrometer trennt hingegen die meisten Emissionslinien sauber und ermöglicht eine eindeutige Zuordnung. Das Emissionsspektrum umfaßt typischerweise

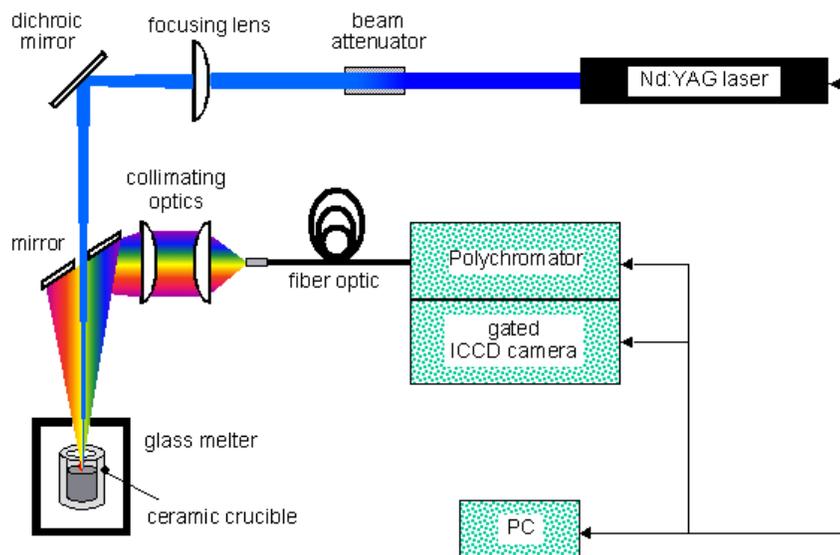


Abbildung 7.6: Aufbau einer LIBS zur Untersuchung hochaktiver Glasschmelzen unter Verwendung eines Echelle Spektrometers. [Yun02]

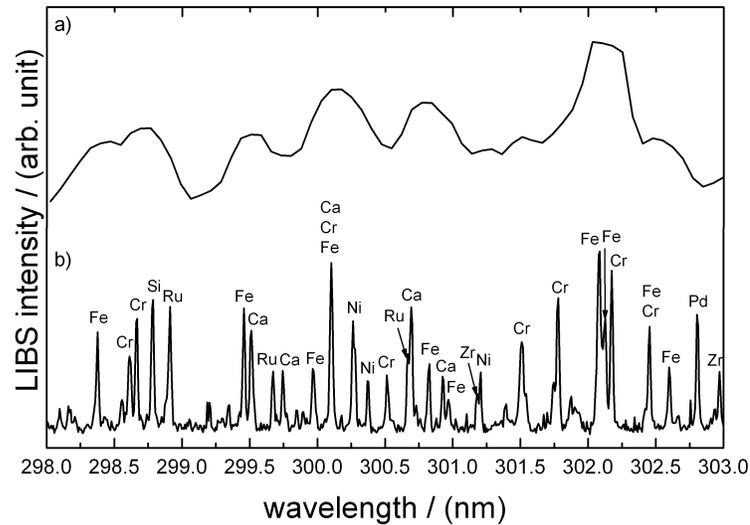


Abbildung 7.7: Emissionsspektrum eines Abfallsimulatglases. Die Auflösung eines gewöhnlichen Gitterspektrometers (oben) reicht nicht aus. Mit Hilfe eines Echelle Spektrometers können die vielen Emissionslinien eindeutig zugeordnet werden [Yun02]

um die 700 einzelne Linien. Dies stellt einerseits eine besondere Herausforderung bei der Auswertung dar, erlaubt aber zum anderen eine gute Kompensation verschiedener Störfaktoren wie Schwankungen von Laserparametern, Überlappung von Linien und Selbstabsorption sehr starker Linien bei hoher Elementkonzentration. Zuerst werden alle Linien durch Vergleich mit einer Datenbank den Elementen zugeordnet, die Peakflächen berechnet und auf ein Referenzelement normiert. Danach werden die Intensitäten aller beobachteten Linien aller Elemente gleichzeitig an Kalibrationsfunktionen angepaßt und dadurch gleichzeitig alle Elementkonzentrationen gefittet. Dieses Verfahren heißt *multivariate Regressionsbestimmung* und wird im folgenden Schritt für Schritt abgeleitet:

Für mehrere Konzentration eines Elements y_i wird die Meßgröße x_i (z.B. Peakfläche) bestimmt und ein linearer Zusammenhang postuliert, d.h. je höher die Konzentration desto stärker sollte auch die Linie im Spektrum erscheinen

$$y_i = b_0 + b_1 x_i + \epsilon_i \quad (7.9)$$

mit jeweiliger Abweichung ϵ_i der Meßwerte vom Erwartungswert. Dies ist eine gewöhnliche lineare Regression. In Vektorschreibweise sieht das so aus

$$\vec{y} = b_0 \mathbf{1} + b_1 \vec{x} + \vec{\epsilon} \quad (7.10)$$

$\mathbf{1}$ ist der Einheitsvektor. Durch Minimierung der Fehlerquadratsumme $\chi^2 = \sum(\epsilon_i)^2$ werden die Werte für b_0 und b_1 bestimmt.

Werden gleichzeitig mehrere Linien für die Konzentrationsbestimmung eines Elements benutzt, so arbeitet man ganz analog mit einer Messdatenmatrix \mathbf{X} , die durch den Regressionsvektor \vec{b} auf \vec{y} projiziert wird.

$$\vec{y} = \mathbf{X}\vec{b} + \vec{e} \quad (7.11)$$

Schließlich gehen wir über zu vielen Elementen, die jeweils mehrere Spektrallinien enthalten: Aus dem Regressionsvektor \vec{b} wird eine Regressionsmatrix \mathbf{B} und die Gleichung ändert sich zu

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{E} \quad (7.12)$$

Ganz analog dem einfachen Fall der linearen Regression wird \mathbf{B} aus der Minimierung der Fehlerquadratsumme $\chi^2 = \sum(\epsilon_{ij})^2$ bestimmt ($\frac{\partial \chi^2}{\partial b_{ij}} = 0 \forall i, j$).

Mit Hilfe dieser Methode gelang es Yun *et al.* [Yun02] die Elementzusammensetzung flüssigen Glases bei 1200°C mit einer Genauigkeit von typisch 6% zu bestimmen, bezogen auf Referenzmessungen mit Röntgenfluoreszenz und ICP MS. Die größten Abweichungen ergaben sich im Falle inhomogener Verteilungen der Elemente. Dies ist immer dann der Fall, wenn sich das Element nicht im Glas löst, sondern Partikel bildet wie zum Beispiel RuO₂ oder PdO. Ähnliche Komplikationen sind auch für die vierwertigen Actiniden zu erwarten (zum Beispiel könnte Pu(VI)-nitrat zu Pu(IV) reduziert werden) und sich dann wie das vierwertige homologe Zr oder Mo verhalten, das ebenfalls eine starke Partikelbildung zeigt. Die dreiwertigen Actiniden sollten dagegen gut bestimmbar sein, wie sich aus der homogenen Verteilung der Lantaniden Ln und Nd erwarten läßt.

7.3.3 Bestimmung von Pu-Isotopenverhältnissen mittels LIBS

Das kleine Probenvolumen, das bei Spektroskopie mittels LIBS benötigt wird, macht sie besonders geeignet zum Arbeiten mit radioaktivem Material. Ein weiterer Vorteil hier ist die Vermeidung der Probenvorbereitung. In §6.2 hatten wir bereits gesehen, daß nicht nur eine eindeutige Bestimmung von Elementen, sondern sogar von Isotopen im Ultraspurenbereich möglich ist. Neuerdings ist dies auch mit der LIBS gelungen. Gegenüber klassischen Methoden wie der γ -Spektroskopie oder der thermischen Ionisations Spektroskopie, für die Probenmengen im Bereich von 0.5 g aufgelöst werden müssen, bedeutet dies eine deutliche Vereinfachung.

In Frankreich (CEA Saclay) wurde mittels LIBS das Isotopenverhältnis ²³⁸U/²³⁵U anhand der U(II) Linie bei 424.437 nm bestimmt. Man nutzte hier die Isotopieverschiebung aufgrund des Volumeneffekts aus, die bei diesen beiden Isotopen 1.39 cm⁻¹ (0.025 nm) bei Linienbreiten von 0.67 cm⁻¹ beträgt. Dies verdeutlicht die Schwierigkeit: Man benötigt hochauflösende und gleichzeitig empfindliche Spektrometer. Um die erforderliche Intensität zu erreichen, wurde

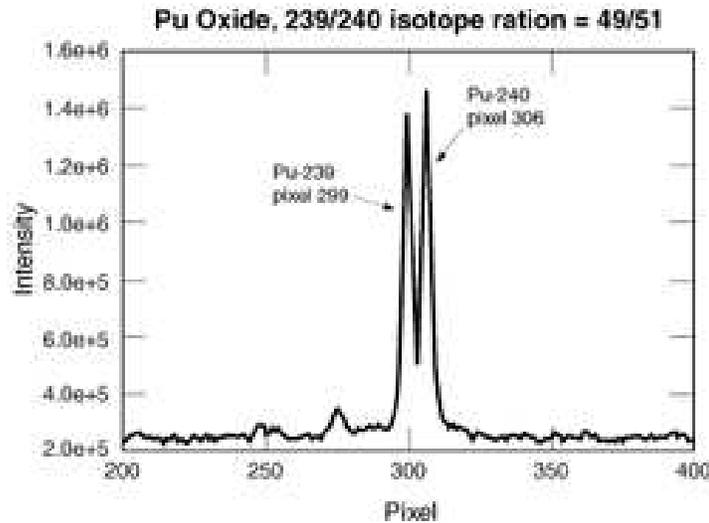


Abbildung 7.8: LIBS Emissionsspektrum zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses von $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$. Der Abstand der Peaks beträgt 1.39 cm^{-1} [Smit00]

ein XeCl- Excimer Laser (308 nm) auf $\approx 0.5 \text{ GW cm}^{-2}$ fokussiert und das Emissionssignal nach 500 ns detektiert. Die Ablation erfolgte zur Reduzierung der Linienbreite in einer Puffergasatmosphäre von 3 Pa.

Plutonium gestaltet sich (wie meistens) noch etwas anspruchsvoller. Eine der stärksten Isotopieverschiebungen des Paares $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ bei der 594.522 nm Linie des Pu(I) beträgt gerade einmal 0.355 cm^{-1} , also nur ein Viertel der Verschiebung des Uran. Ursache hierfür ist, daß beide Isotope nur eine Masseneinheit trennt und folglich der Volumenunterschied der beiden Kerne sehr gering ist. Insbesondere fällt auf, daß die Verschiebung kleiner ist als die Linienbreiten der Emissionslinien beim Uran, deren Breite auf Doppler- und Starkverbreiterung zurückzuführen sind. Trotzdem gelang es Smith *et al.* [Smit00], LIBS zur Isotopenverhältnismessung zu nutzen. Zur Plasmaerzeugung diente die Fundamentale eines Nd:YAG Lasers (5 ns, 25 mJ) die auf $100 \mu\text{m}$ fokussiert wurde ($\approx 10 \text{ GW cm}^{-2}$). Zur Vermeidung von Linienverbreiterungen erhöhten Smith *et al.* den He-Puffergasdruck auf 10^4 Pa und benutzten zusätzlich eine sehr viel längere Zeitverzögerung zwischen Laser und Detektion (1 ms). Zu diesem Zeitpunkt ist das Plasma dann schon weit abgekühlt. Eine Beobachtung von ionischen Linien wie beim Uran wäre dann nicht mehr möglich (siehe Saha-Gleichung 7.3), wohl aber der Übergänge bei der Rekombination zum Atom. Die Emission wurde mit einem hochauflösenden Gitterspektrographen mit ICCD Kamera nachgewiesen. Abbildung 7.8 zeigt das Spektrum einer Probe in der die Isotope im Verhältnis $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu} = 49/51$ vorlagen. Dieses Verhältnis deckt sich gut mit dem Verhältnis der Peakflächen. Auch bei Verhältnissen bis zu 93/6 ergab sich eine Übereinstimmung mit γ -spektroskopischen Messungen von besser als $\pm 0.5\%$. Im Prinzip sollte sich dieses Verfahren auf alle Actiniden ausdehnen lassen, da sie

ähnliche Isotopieverschiebungen aufweisen.

7.4 DIE LASER INDUZIERTE BREAKDOWN DETEKTION

Die *Laser-induzierte Breakdown Detektion* (LIBD) ist eine hocheinsensitive Technik zur Detektion von Kolloiden, das heißt Partikeln $< 1 \mu\text{m}$, in aquatischer Umgebung (siehe § 3.5). Möglich ist mit ihr die Bestimmung von Größe und Anzahldichte von inorganischen Kolloiden zwischen $\approx 15 \text{ nm}$ und $1 \mu\text{m}$ im Ultraspurenbereich, d.h ppt (10^{-12}g/g). Anschaulich entspricht das dem Nachweis eines Stecknadelkopf-großen Kügelchens in einem Olympiabecken.

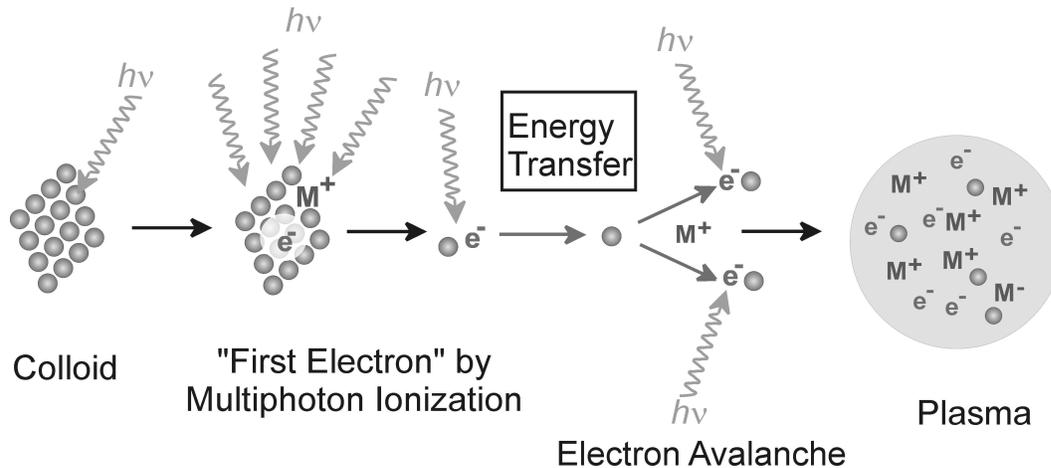
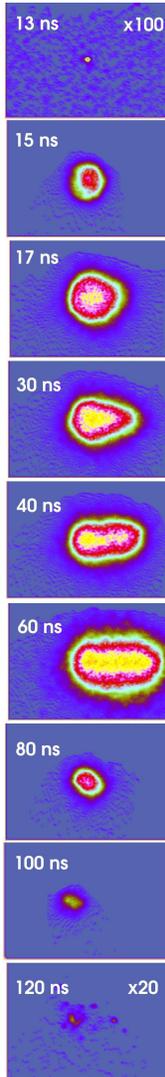


Abbildung 7.9: Nanosekunden-Laser induzierte Plasma Bildung an Kolloiden kann gemäß dem folgenden Modell verstanden werden: Einige ‚erste‘ Elektronen werden während des Laser Pulses durch nicht resonante MPI erzeugt. Diese Elektronen gewinnen im elektrischen Feld des Lasers durch inverse Bremsstrahlung Energie und erzeugen über Kollisionen mit den Bestandteilen des Kolloids (Atome oder Moleküle) weitere Elektronen. Innerhalb einiger Nanosekunden werden mehr als 10^{18} Elektronen cm^{-3} erzeugt und es entsteht ein dichtes Plasma mit ca. 15 000 - 20 000 K. Abbildung aus [Walt03b]

Konventionelle Methoden, wie z.B. die Streulichtdetektion, werden für Teilchen kleiner als die Wellenlänge des gestreuten Lichts zunehmend unempfindlicher (λ^6 -Abhängigkeit des Rayleigh Streulichts, § 3.1, Gl. 3.14), und mikroskopische Methoden erfordern eine zeitaufwändige Probenpräparation. Aus diesem Grunde wurde die Laser Induzierte Breakdown Detektion [Kita88, Sche96] entwickelt, mit der aquatische Kolloide auch in-situ bis in den ng/l-Bereich bestimmt werden können.

7.4.1 Grundlagen der LIBD

LIBD basiert auf der selektiven Erzeugung eines Plasmas im Fokus eines gepulsten Laserstrahls genau dann, wenn sich ein Partikel in der Fokusregion befindet. Das Plasma der LIBD wird in einem Mehrstufenprozeß generiert (Abb. 7.9).



Im Gegensatz zur LA am Festkörper ist in einem Kolloid nur sehr wenig Materie vorhanden, so daß die in § 7.1.1 diskutierten Effekte anders gewichtet werden müssen. Zum Beispiel spielen bei so kleinen Partikeln Aufschmelzprozesse eine geringe Rolle. Meist werden sie vollständig vaporisiert. Gemeinsam ist natürlich die Grundlage, daß die hohe elektrische Feldstärke (hier ca. 100 MV/m) eng gebündelten Lichts, einen Zusammenbruch der dielektrischen Eigenschaften des Mediums zur Folge hat. Quantenphysikalisch heißt das, daß durch Absorption von 4-6 Photonen innerhalb einiger 100 Pikosekunden Atome oder Moleküle ionisiert werden. Es entstehen also einzelne freie Ladungsträger. Dieser Prozess hat eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit – man benötigt 10^{15} Photonen zur Erzeugung eines Elektrons.

Mathematisch läßt sich das Anwachsen der Elektronenanzahl N_e , Gl. (7.13), als Funktion der vorhandenen neutralen Atome/Moleküle N_M [Chin84], der Leistungsdichte I des Lasers und des MPI (Multi-Photonen Ionisations) Wirkungsquerschnitts μ_m ausdrücken. (all diese Größen hängen vom genauen Ort im Laserfokus ab und variieren zeitlich während des Pulses).

$$\left(\frac{\partial N_e}{\partial t}\right)_{\text{MPI}} = -\frac{\partial N_M}{\partial t} = N_M(t)\mu_m I(t)^m \quad (7.13)$$

Für Nanosekunden-Pulse ist dieser Prozeß sehr unwahrscheinlich und erzeugt nur einige wenige Elektronen pro Puls. Die Mehrheit der Ladungsträger muß durch einen zweiten Prozeß erzeugt werden: Die inverse Bremsstrahlung (Abbildung 7.9). Im hohen elektrischen Feld des Lasers werden freie Elektronen auf Energien beschleunigt die ausreichen, durch Stöße weitere Elektronen aus benachbarten Atomen herauszuschlagen und eine ‚Elektronenlawine‘ in Gang zu setzen, die innerhalb weniger ns ein Plasma aus freien Ionen und Elektronen (20000K, 10^{21} Elektronen/m³) aufbaut. Das Anwachsen der Elektronendichte mit der Zeit folgt der Differentialgleichung

Abbildung 7.10:

Zeitliche Plasmaentwickselung.

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \left(\frac{\partial N_e}{\partial t}\right)_{\text{MPI}} + \eta(E)N_e - \left(\frac{\partial N_e}{\partial t}\right)_{\text{loss}} \quad (7.14)$$

$\eta(E)$ ist die Rate für Stoßionisation durch ein Elektron der Energie E .

Der dritte Term trägt dem Verlust der Elektronen durch Diffusion aus dem Medium Rechnung. Die relative Stärke dieser Prozesse hängt stark von der Pulsdauer des Lasers ab [Niem95, Kenn95, Stua96]. Bei Pulsen von \leq ns können Diffusionsverluste vernachlässigt werden und die Elektronendichte steigt exponentiell an nachdem ‚erste Elektronen‘ durch MPI erzeugt wurden. Hieraus folgen zwei wichtige Schlüsse:

- 1) Die Erzeugung erster Elektronen ist das ‚bottleneck‘ der Plasma Bildung im Falle sehr reiner Materialien ohne schwach gebundene oder ‚freie‘ Elektronen bedingt durch die nicht-lineare Form von Gl. (7.13) und des niedrigen Wirkungsquerschnittes μ_m ;
- 2) Der Prozeß der Elektronenvermehrung muß früh genug im Laserpuls einsetzen, um eine ausreichende Anzahl freier Elektronen zu erzeugen. Nur dann absorbiert das Plasma genug Energie um so heiß zu werden, daß es detektiert werden kann.

Beide Effekte zusammen sorgen für die Entstehung einer *Breakdown-Schwelle*. [Noac99]. Unterhalb dieser kleinsten Pulsenergie wird kein Plasma detektiert. Der genaue Wert dieser Schwelle hängt vom Mechanismus und der Effizienz der gewählten Art der Detektion aber auch vom Kolloidmaterial ab.

Die vom heißen Plasma emittierte Schwarzkörperstrahlung, die bei der LIBS stört, kann bei der LIBD zur Detektion dienen (*optische LIBD*): Die Schwarzkörperstrahlung hat ihr Maximum im nahen UV oder im sichtbaren Spektralbereich und lässt sich mit einer gewöhnlichen CCD Kamera nachweisen. Aufgrund der plötzlichen Erhitzung dehnt sich das Plasma mit Überschallgeschwindigkeit aus und generiert eine akustische Schockwelle, die schon mit bloßem Ohr wahrzunehmen ist. Dies führt zur zweiten Detektionsmethode der (*akustischen*

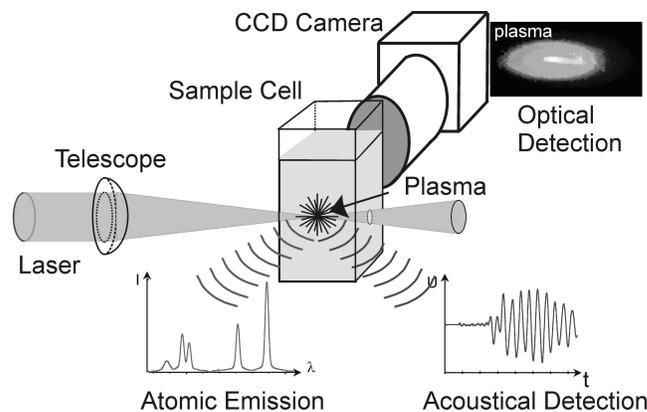


Abbildung 7.11: Das Laser-induzierte Plasma verursacht bei seiner Ausdehnung eine akustische Schockwelle, die mittels eines Piezo-Detektors nachgewiesen werden kann. Zusätzlich kann auch das emittierte Licht mittels eines Spektrometers oder, räumlich aufgelöst, mittels Mikroskopobjektiv und CCD-Kamera detektiert werden. Zeichnung nach [Walt03a]

LIBD) durch eine Art Mikrophon – einen piezoelektrischen Detektor [Haus99]. Da die Kolloidselektivität der LIBD darauf beruht, daß es in einem (festen) Partikel viel leichter ist, freie Elektronen zu erzeugen als im Wasser wird bei geschickt gewählter, niedriger Laserpulsenergie nur dann ein Plasma erzeugt, wenn sich ein Partikel im Fokus befindet [Walt02].

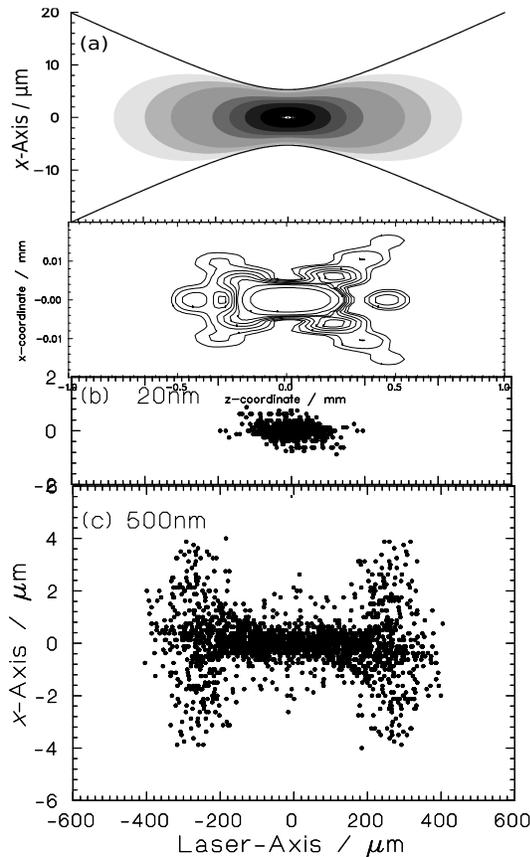


Abbildung 7.12: (a) Photonflussdichteverteilung im Laserfokus eines aberrationsfrei fokussierten Gauss-Profiles und darunter eines Nd:YAG Lasers mit annähernd ‚flat top‘ Profil mittels Planconvexlinse ($f=+60$ mm, \varnothing 25 mm). Die Konturlinien sind 2-dimensionale Schnitte durch die 3-dim. Verteilungen (b): Kleine Kolloide (Latex 20 nm) werden nur in der zentralen Region hohen Flusses detektiert während (c) große Kolloide (Latex 500 nm) auch in Gebieten niedrigerer Leistungsdichte zünden. ([Walt02])

Die Partikelkonzentration ergibt sich aus der Häufigkeit, mit der für eine gegebene Zahl von Laserschüssen Plasmen gezündet wurden (BDP). Detektiert man diese Häufigkeit noch als Funktion der Pulsenergie (s-Kurve), dann lässt sich daraus bei geeigneter Kalibrierung mit Referenzkolloiden auch die Größenverteilung der Kolloidteilchen bestimmen, denn an großen Partikeln zündet das Plasma bereits bei geringerer Flussdichte des Laserlichtes als an kleinen. Diese Abhängigkeit von der Flussdichte nutzt man bei der optischen LIBD aus [Bund01]: Wie in Abb. 7.12(oben) gezeigt, nimmt die Flussdichteverteilung im Fokus des Lasers von der Mitte zu den Rändern in charakteristischer Weise ab. Neben der Annäherung eines aberrationsfrei fokussierten gaussischen Strahls (Abb. 7.12,oben) kann man auch für reale Laser und Linsensysteme die Flussdichteverteilung im Fokus berechnen (Abb. 7.12,2.v.o.) siehe z.B. [Aaro74, Cerv75] ausführlich beschrieben in [Born99] (siehe auch Projektarbeit!). Daher kann das Plasma für kleine Kolloidpartikel nur im Zentrum gezündet werden, für größere dagegen auch in der Randzone. Mithin läßt sich aus dem Ort, an dem das Plasma zündet, auf die Größe der Partikel zurückschließen. Man benötigt dazu lediglich ein Mikroskopobjektiv und eine CCD-Kamera. Abb. 7.12 zeigt unten die räumliche Verteilung der Plasmaschwerpunkte von 4000 Aufnahmen für Latexpartikel unterschiedlicher Größe. Die von den 19 nm Teilchen herrührenden Plasmen konzentrieren sich in der Mitte, während größere Partikel zunehmend auch in den Randbereichen detektiert werden. Man spricht von wachsender Zündlänge. Wie bei der akustischen Detektion ergibt sich die Partikelkonzentration aus

der Breakdownhäufigkeit über eine Kalibrierung mit Latex Partikelstandards. Im Folgenden werden drei aktuelle Anwendungen der LIBD vorgestellt. Einen vollständigeren Überblick über Methode und Anwendung findet sich in [Kim07].

7.4.2 Kolloid-Migration

Nur wenige Wissenschaftler erkannten schon vor über zehn Jahren die Relevanz des kolloidalen Transports von Radionukliden im Grundwasser [Kim88, McCa93, Kim94, Ryan96]. Allgemein anerkannt wurde die Bedeutung erst nach der eher zufälligen Entdeckung der Migration von Plutonium über eine Distanz von 1,3 km im oberflächennahen Grundwasser des nuklearen Testgeländes in der Wüste von Nevada [Kers99]. In den bis dahin ‚gültigen‘ Modellvorstellungen wurde ein schneller Transport von Plutonium nur über wenige Zentimeter prognostiziert. Bei näherer Betrachtung wird deutlich, daß die Migration des Plutoniums kolloidal verursacht sein muss. Durch ihre große und reaktive Oberfläche absorbieren Kolloide Schadstoffe effizient und transportieren sie annähernd unretardiert. Dies gilt insbesondere für polyvalente



Abbildung 7.13: Mobile LIBD Anlage zur *in-situ* Detektion von Kolloiden [Haus02]. Bei der Untersuchung von Tiefenwässern die unter hohem Druck und Sauerstoffausschluß stehen ist eine *in-situ* Messung unumgänglich, da Drucksenkung oder Sauerstoffzufuhr zur Bildung zusätzlicher Kolloide führt. Hier gezeigt ist eine Meßkampagne im Untertagelabor Äspö (Schweden) [Haus03, Walt03b]

Kationen wie die Actiniden, die zusätzlich Eigenkolloide bilden was die Konzentration in der mobilen Phase signifikant erhöht. Bei der Bewertung eines Endlagerstandortes ist daher der kolloidale Transport insbesondere der Elemente mit hoher Radiotoxizität wie der Actiniden Am, Th, Pu, Np und U von grundlegender Bedeutung.

Eine im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte mobile LIBD-Anlage (Abb. 7.13) wurde bei Experimenten im Schweizer Felslabor in Grimsel eingesetzt. Ziel des internationalen Projekts ist die Untersuchung des Kolloideinflusses auf die Radionuklidmigration in einer Grundwasser führenden Scherzone in Granitgestein. Als Verfüllmaterial eines granitischen Endlagers für radioaktive Abfälle wird Bentonit diskutiert, aus dem Tonkolloide herausgewaschen werden können. Für ein möglichst realistisches Experiment wurde daher ein Cocktail aus natürlichem Grundwasser, Bentonit-Kolloiden (20 mg/l) und inaktiven bzw. radioaktiven Tracern (ca. 10^{-8} mol/l) über ein Bohrloch in die Grundwasser führende Scherzone injiziert (Abb. 7.14).

Am Ende der Migrationsstrecke (hier 5m) wird das Grundwasser abgepumpt und kontinuierlich der LIBD-Messzelle zugeführt. Abb. 7.14 zeigt die gemessene Durchbruchkurve von Bentonit Kolloiden, die sich gut mit dem mittels ICP Massenspektrometrie kontinuierlich gemessenen Verlauf der Al-Konzentration deckt, welches als Leitelement für Bentonit dient. Der mittlere Durchmesser der nach 40 Min. im Durchbruch eluierten Kolloide ist mit 116 nm deutlich kleiner als der der injizierten Kolloide (148 nm). Aufgrund dieser Größenabnahme und dem errechneten Kolloidmassenwiedererhalt von nur 55% wird geschlossen, daß eine Frakti-

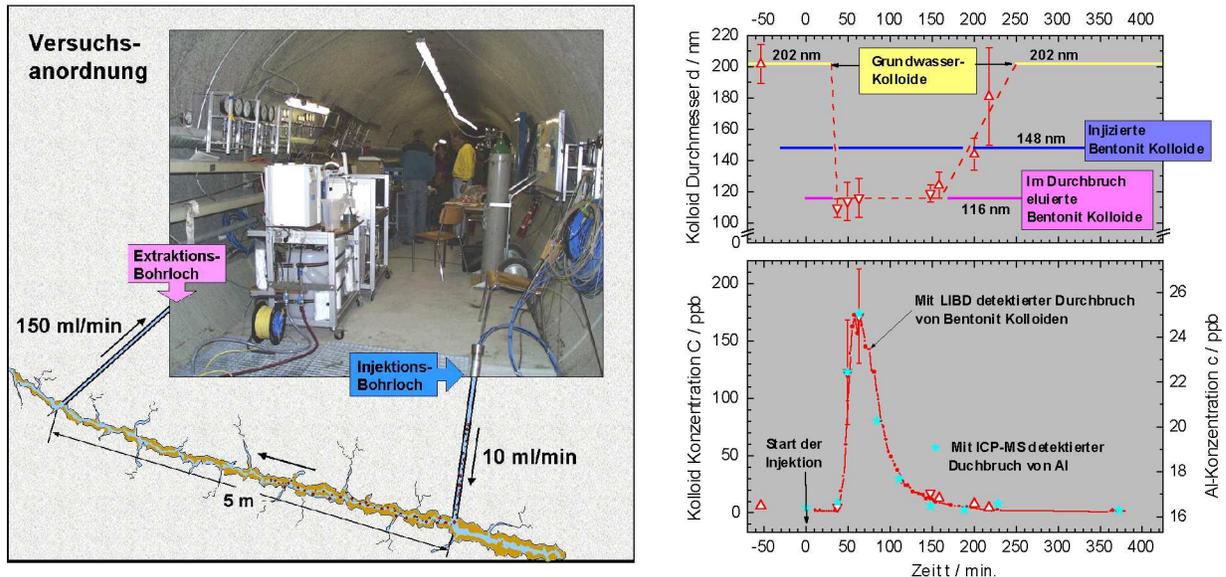


Abbildung 7.14: Direkte Messung der Kolloidmigration mit der LIBD im Felslabor Grimsel (Schweiz). Nach Injektion eines Kolloid-Radionuklid Cocktails in eine granitische Kluft (links) wird der ‚Durchbruch‘ der Kolloide klar detektiert (rechts)

on kleinerer Kolloide nahezu vollständig durch die Scherzone migriert, während die größeren Kolloide herausfiltriert werden. Wegen der vergleichsweise großen spezifischen Oberfläche der kleinen mobilen Kolloidfraktion kommt insbesondere hier die Radionuklidsorption zum tragen. In mehreren derartigen Migrationsexperimenten wurde für die drei- und vierwertigen Actiniden Am, Pu, und Th eine starke Mobilisierung durch Kolloide festgestellt [Haus03].

7.4.3 Kolloidgrößenverteilung

Die bisherige Auswertung der LIBD Daten (Einsatzschwelle der s-Kurven bzw. Zündlänge) ergibt lediglich eine gewichtete mittlere Kolloidgröße, was bei natürlichen Systemen breiter Kolloidgrößenverteilungen (multimodalen Systemen) unbefriedigend ist.

Im Gegensatz zu Streulichtmethoden wird bei der LIBD die Empfindlichkeit für kleine Partikel nur wenig durch die gleichzeitige Präsenz großer Kolloide beeinträchtigt und die s-Kurve (also die Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Laserpulsenergie) beinhaltet gleichzeitig Information aller Größenfraktionen. Jede monomodale Probe ergibt eine s-Kurve mit definierter Einsatzschwelle und Steigung, eine multimodale Suspension, als Summe mehrerer monomodaler Systeme, erzeugt auch eine Art ‚Summensignal‘. Wird in die Auswertung die gesamte Kurvenform einbezogen, ergibt eine Entfaltung die Konzentrationen in den einzelnen Größenfraktionen [Walt04].

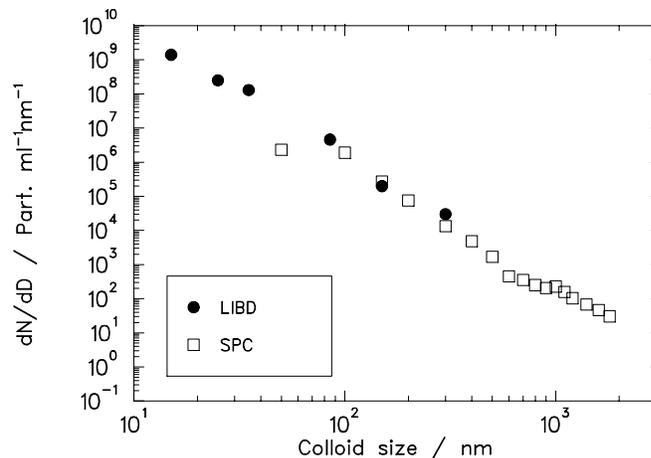


Abbildung 7.15: Natürliches Oberflächenwasser des Pfnz Kanals bei Karlsruhe . Die Größenverteilung die mittels SPC gemessen wurde (\square) wird durch die LIBD Daten gut fortgesetzt (\bullet). Die Zahl größerer Kolloide wird durch die LIBD überschätzt (300 nm) während der SPC kleine Kolloide unterschätzt (50 nm) [Walt06]

Mit Hilfe dieser Technik wurden Oberflächenwässer untersucht und zur Verifizierung der Methode mit einem ‚single particle counter‘ (SPC, § 3.5) kombiniert [Walt06]. Abb. 7.15 zeigt, daß die Größenverteilung mit der LIBD von 15 - 300 nm bestimmt werden kann und die Kombination beider Verfahren diesen Bereich bis zu $2\ \mu\text{m}$ ausdehnt. Ebenfalls angewandt wurde die Methode auf Löslichkeitsuntersuchungen des Zirkonhydroxids [Cho05]

Für die gleiche Zielsetzung, die Messung von Größenverteilungen, wurde die LIBD als Detektor einer Standardmethode zur Charakterisierung von multimodalen Suspensionen eingesetzt: der Fluß-Feldflußfraktionierung (FFFF). Verwendet man die LIBD als Durchflußdetektor [Than00], werden insbesondere kleine Kolloide mit Durchmessern $<100\ \text{nm}$ deutlich empfindlicher nachgewiesen als mit konventionellen Detektoren. Die FFFF-LIBD Kombination eignet sich daher prinzipiell zur Größencharakterisierung verdünnter multimodaler Kolloiddispersionen, ist allerdings invasiv, da die unter Umständen starke Verdünnung in kolloidale Gleichgewichte eingreifen kann.

7.4.4 Kolloidbildung in übersättigten Plutonium(IV) Lösungen

Neben der Untersuchung aquatischer Kolloide läßt sich die LIBD auch zur Ermittlung thermodynamischer Löslichkeitsdaten einsetzen. Plutonium Isotope sind aufgrund der langen Halbwertszeit von spezieller Relevanz für die Langzeitsicherheit der Endlagerung, da nach ca. 1000 Jahren, ^{239}Pu einen Anteil von mehr als 90% an der Radiotoxizität des Abfalls hat. Die Freisetzung von Plutonium wird dabei maßgeblich durch die Löslichkeit der entsprechenden Festphasen unter den gegebenen geochemischen Bedingungen kontrolliert. Klassisch wird die Löslichkeit bestimmt, indem man bei Bildung eines Bodenkörpers die verbleibende Menge Pu in Lösung massenspektrometrisch oder radiochemisch misst. Wichtig ist die Unterscheidung zwischen Kolloiden und echt gelösten ionischen Spezies, da Kolloide schon ‚Festkörper‘ darstellen, nur sind diese so klein, daß sie durch die Brownsche Molekularbewegung in der Schwebelage (in Suspension) gehalten werden. Die Löslichkeit ist also nicht erst überschritten, wenn sich ein Bodenkörper bildet, sondern schon wenn die ersten Kolloide entstehen. Diese Unterscheidung ist mit herkömmlichen Methoden nicht möglich, wohl aber mit der LIBD (Prinzip [Neck02]). Eine $^{242}\text{Pu(IV)}$ Stammlösung in 0.5M Salzsäure wird durch Zugabe von 0.5M NaCl Lösung verdünnt und damit gleichzeitig die Pu Konzentration gesenkt und der pH erhöht (Abb. 7.16, links oben). Ab einem bestimmten pH (hier 1.3) setzt die Kolloidbildung ein, erkennbar an dem stark ansteigenden LIBD Signal (Abb. 7.16, links unten). Den Punkt, an dem die Breakdownhäufigkeit 1% übersteigt, bezeichnen wir als Einsatzschwelle. Verändert man die Pu Konzentration der Stammlösung, erhält man parallelverschobene Verdünnungsreihen, deren jeweilige Einsatzschwellen in Abb. 7.16, rechts doppelt logarithmisch dargestellt sind. Die Datenpunkte folgen einer Geraden mit Steigung 2. Dies zeigt, daß die Pu-Kolloide aus dem zweifach hydrolysierten Pu Ion gebildet werden, die Reaktion folgt also der Reakti-

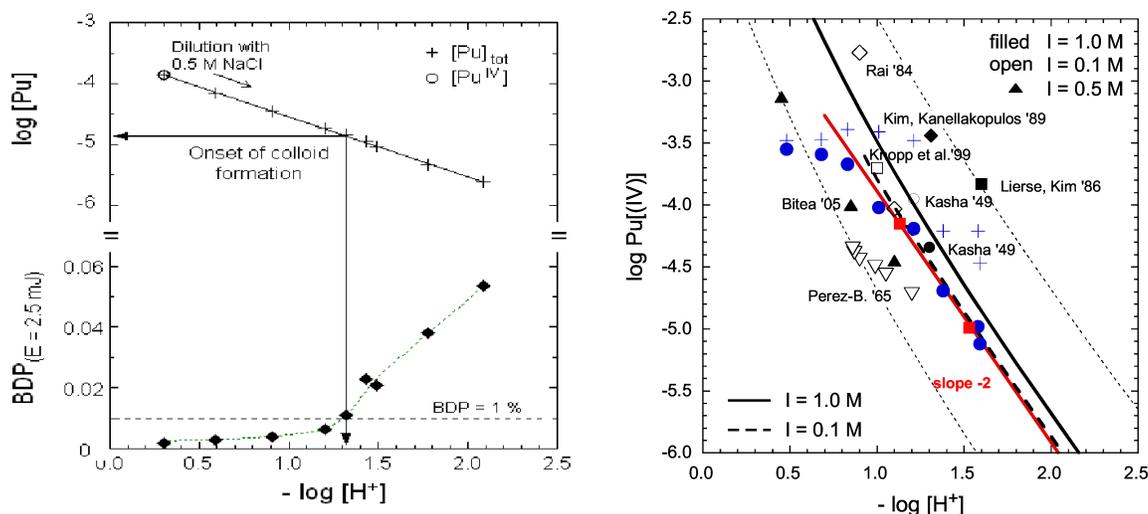


Abbildung 7.16: Plutonium(IV) Löslichkeitsmessung mit der LIBD. Links oben: Durch Verdünnung mit NaCl wird der pH erhöht und gleichzeitig die Pu(IV) Konzentration gesenkt. Unten: Bei Erreichen eines von der Pu-Konzentration abhängigen pH Wertes steigt das LIBD Signal sprunghaft an als Folge der Eigenkolloidbildung. Rechts: Trägt man diese pH Schwellen gegen die Pu(IV) Konzentration auf, so erhält man die Löslichkeitskurve (LIBD: (▲) [?] und (■)). UV-VIS Messungen der Redoxreaktionen des Pu (●) bestätigen die LIBD Daten [Walt07].

ongleichung



und $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ befindet sich im Gleichgewicht mit Pu(IV)oxihydroxo Kolloiden. Aus der bekannten Hydrolysekonstanten lässt sich das gesuchte Löslichkeitsprodukt zu $\log K_{sp} = -59.0$ bestimmen.

8 Infrarot Spektroskopie

Infrarot Spektroskopie ist ein wichtiges und gängiges Verfahren, das die charakteristischen Schwingungsspektren von Molekülen ausnutzt (siehe § A.3). Es findet Anwendung in der Strukturaufklärung unbekannter Moleküle indem theoretische Voraussagen der Vibrationsfrequenzen mit IR Spektren verglichen werden. Sind die Spektren der Moleküle bekannt, kann die IR Spektroskopie zum Nachweis dieser Moleküle genutzt werden. Eine detaillierte Behandlung dieser Methoden findet sich in vielen Lehrbüchern (z.B. [Holl98]) und kann hier nicht in angemessener Breite vertieft werden. Es werden lediglich einige Beispiele herausgegriffen. Zunächst wird der für die IR-Spektroskopie wichtige Halbleiterlaser behandelt (§ 8.1) gefolgt von einer Diskussion verschiedener Absorptionsprofile (§ 8.2) deren Verständnis für die Methoden der *homodyn*en und *heterodyn*en Detektion (§ 8.3) nötig ist. Diese erlauben den Nachweis von molekularen Substanzen in Spurenkonzentrationen. Abschließend wird nach einer Behandlung des Titan Saphir Lasers (§ 8.4) ein weiteres ‚remote sensing‘ Verfahren besprochen: die quantitative Bestimmung von Schadstoffen in der Atmosphäre über weite Entfernungen hinweg (LIDAR: § 8.5) .

8.1 HALBLEITERLASER

Der *Halbleiterlaser* ist einer der ältesten Lasertypen (entwickelt Anfang der 1960er) und inzwischen der gängigste Lasertyp überhaupt. Von seiner ursprünglichen Anwendung als Lichtquelle im Mid-IR (PbSnSe-Laser) entwickelte er sich zum Laser der Wahl für die Nachrichtentechnik und den Alltagsgebrauch (CD/DVD-Player, Laserpointer,...). Inzwischen sind auch Diodenlaser im UV erhältlich, die Mehrzahl der Laser arbeitet allerdings im nahen Infrarot und im Sichtbaren. Im Jahre 2000 wurde der Nobelpreis für Arbeiten an Halbleiterlasern an ALFEROV und KROEMER vergeben.

Das Prinzip nutzt die Bandstruktur des Halbleiters. Diese Leitungsbänder kann man sich vereinfacht als Linearkombination aller Einzelorbitale der beteiligten Atome mit je zwei spingepaarten Elektronen vorstellen, die ein infinitesimal dichtes Zustandskontinuum bilden (Abb. 8.1). Ist das Valenzorbital des einzelnen Atoms nicht vollständig gefüllt, so ist auch das Valenzband nicht voll. Beim Leiter gehen Valenz und Leitungsband ineinander über, beim Isolator sind beide durch eine recht große Energielücke getrennt. Durch ihre *Bandlücke* sind Halbleiter ideal für die Absorption und Emission von Photonen geeignet. Während in einem Metall nach Photonen-Absorption entstandene freie Ladungsträger durch Phononenkopplung sehr schnell (ps) wieder rekombinieren, ist dies in einem Halbleiter nicht möglich. Elektronen, die vom Valenzband ins Leitungsband angeregt wurden, besitzen eine Energie von typischerweise über einem eV (die Energie der Bandlücke) während ein Phonon größenordnungsmäßig

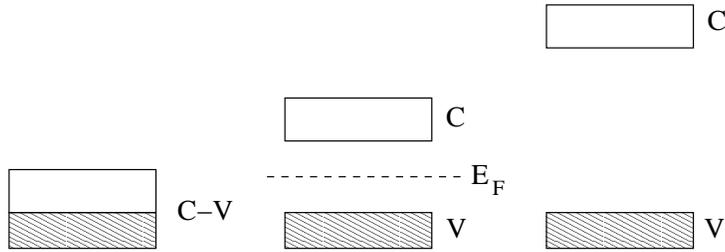


Abbildung 8.1: Bandstruktur eines Leiters (links), Halbleiters (Mitte) und eines Isolators (rechts). C ist das Leitungsband, V das Valenzband, E_F die Fermienergie [Holl98]

0.05 eV Energie besitzt. Deshalb ‚leben‘ angeregte Elektronen im Halbleiter bis zu μs , eine Zeit in der die Ladungsträger gut durch Anlegen eines elektrischen Feldes getrennt werden können. Für ein fundiertes, allgemeinverständliches Studium der Halbleiterphysik sei z.B. [Würf95] empfohlen.

Elektronen sind Fermionen und folgen dem Pauli Prinzip, das besagt, daß jeder Zustand maximal einfach besetzt sein darf. In einem Halbleiter werden deshalb die freien Zustände von unten nach oben bis zur Fermi Energie E_F aufgefüllt. Allerdings ‚schmiert‘ diese Verteilung bei endlicher Temperatur aus, und man erhält die Fermi Verteilung als Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes der Energie E_e :

$$f(E_e) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E_e - E_F}{k_B T}\right] + 1} \quad (8.1)$$

Das Leitungsband beginnt beim Energie-Niveaus E_C (Abb. 8.2) und die Zahl der Elektronen n pro Volumen im Leitungsband ergibt sich durch Integration:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E) N(E) dE \quad (8.2)$$

Bei der *Fermi-Energie* E_F ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand besetzt ist, gerade auf $f(E_F) = \frac{1}{2}$ abgesunken.

$$N(E) \propto \sqrt{E - E_C} \quad (8.3)$$

ist die energetische Verteilungsfunktion der Zustände im Leitungsband. Man erhält

$$n = N_C \exp\left[\frac{E_e - E_C}{k_B T}\right] \quad ; \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (8.4)$$

dabei ist m_e^* die effektive Masse der Elektronen. Durch Streuung am Kristallgitter erhöht sich dieser Wert auf $m_e^* \approx 1.09m_e$. N_C heißt auch die *effektive Zustandsdichte* und hat den Wert $N_C \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Analog gilt für die positiven Ladungsträger, die Löcher im Valenzband¹:

$$p = N_v \exp \left[\frac{E_v - E_C}{k_B T} \right] \quad ; \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_v^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.5)$$

Die effektive Masse der Löcher ist $m_v^* \approx 1.15m_e$. Im Falle von Si ist die Bandlücke $E_G = 1.124 \text{ eV}$ breit (Abb. 8.2, a) und die Fermienergie E_F liegt 0.023 eV oberhalb der Mitte der Lücke (nicht eingezeichnet).

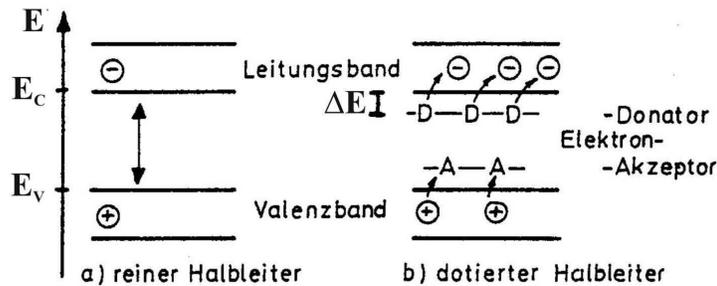


Abbildung 8.2: Potentialschema eines reinen (a) und dotierten (b) Halbleiters [Diek97]

Im thermischen Gleichgewicht muß die Dichte der Löcher der der freien Elektronen gleichen

$$n = p \quad (8.6)$$

Das Produkt beider Dichten ergibt

$$np = n_i^2 = N_C N_v \exp \left[\frac{E_v - E_C}{k_B T} \right] = N_C N_v \left[\frac{-E_G}{k_B T} \right] \quad (8.7)$$

n_i ist die *intrinsische Trägerdichte*, die nur von E_G und T abhängt. Sie ist insbesondere unabhängig von einer Dotierung (siehe unten). Für Si bei 300 K ist $n_i = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. (Zum Vergleich: bei Metallen ist ein typischer Wert dieser Trägerdichte $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)

Die Erhöhung der Leitfähigkeit eines Halbleiters erreicht man durch *Dotierung* mit Fremdatomen: Ersetzt man ein 4-wertiges Si-Atom (KL $3s^2 3p^2$) durch ein 5-wertiges P-Atom (KL

¹Die ins Leitungsband angehobenen Elektronen hinterlassen Fehlstellen im Valenzband, die durch Elektronenaustausch von Atom zu Atom weitergeleitet werden

$3s^23p^3$), so werden nur 4 Valenzelektronen zur Einbindung in das Kristallgitter verwendet und das 5. Elektron ist schwach gebunden. Die Bindungsenergie lässt sich abschätzen, indem man das 4-fach abgesättigte P-Atom (einfach positiv) und sein 5. Elektron als Pseudo-Wasserstoffatom auffasst. Das Elektron eines freien Wasserstoffatoms hat die Bindungsenergie:

$$E_H = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.5 \text{ eV} \quad (8.8)$$

Nun ist das P-Atom aber im Kristallgitter eingebunden und erfährt ein zusätzliches elektrisches Feld, das *Kristallfeld*, das durch Polarisation der Nachbaratome gebildet wird. Es schwächt die Bindung des Elektrons und in Gleichung (8.8) wird dem durch Übergang von der Vakuuminfluenzkonstante ϵ_0 zur Dielektrizitätskonstante in Materie Rechnung getragen

$$\epsilon_0 \rightarrow \epsilon\epsilon_0 \quad , \quad \text{hier } \epsilon \approx 10 \quad (8.9)$$

Da ϵ quadratisch in Gl. (8.8) eingeht, wird die effektive Bindungsenergie auf $E_P \approx 0.13 \text{ eV}$ gesenkt. Die Donatorelektronen befinden sich daher in Zuständen knapp unterhalb der Kante des Leitungsbandes (Abb. 8.2,b) und sind schon ab $T \approx 70 \text{ K}$ größtenteils frei beweglich (die Donatoratome sind ionisiert). Entsprechend kann man zur Erhöhung der p-Leiter (Löcher) das Si mit einem dreiwertigen Element (z.B. Bor oder Aluminium (KL $3s^23p^1$): $E_P \approx 0.08 \text{ eV}$) dotieren. Diese *Akzeptoratome* sitzen energetisch gesehen in Zuständen knapp oberhalb von E_v .

Betrachten wir einen n-dotierten Halbleiter, mit der Dichte der Donatoratome von

$$N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}. \quad (8.10)$$

Wie groß ist dann p, also die Zahl der Löcher? Da n_i nicht von der Dotierung abhängt, gilt

$$n_i^2 = pn \simeq pN_D \quad (8.11)$$

und daraus folgt

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} = 10^4 \text{ cm}^{-3} \quad (8.12)$$

Diesen Zusammenhang veranschaulicht Abbildung 8.3. Die Dichte freier Elektronen bzw. Löcher ändert sich am pn-Übergang (siehe unten) über mehr als 10 Größenordnungen, ihr Produkt bleibt dagegen konstant.

Wie verhält sich das Fermi Niveau bei Dotierung? Im n-Leiter liegt dieses nahe der Kante des Leitungsbandes, im p-Leiter nahe des Valenzbandes:

n-Leiter:

$$N_D \simeq n = N_C \exp \left[\frac{E_F - E_C}{k_B T} \right] \quad (8.13)$$

$$\Leftrightarrow E_F - E_C = kT \ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right) \tag{8.14}$$

Für Si bei 300 K , $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $N_C = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ folgt, daß die Fermi Energie 0.18 eV unterhalb des Leitungsbandes (E_C) zu liegen kommt.

Bringt man n-dotierte und p-dotierte Gebiete in Kontakt, so diffundieren Elektronen über die Berührungsfläche in die p-Schicht und Löcher in die n-Schicht. Die geladenen Akzeptor bzw. Donator-Ionenrümpfe bleiben zurück und bauen an der Grenzschicht ein elektrisches Feld auf. Dieses wirkt der Diffusion entgegen und führt zu einem Gleichgewicht aus Diffusions- und Feldstrom. Die Ausdehnung dieser Raumladungsschicht beträgt ca. 100 nm.

Wie groß ist das *Potential* zwischen n- und p-Schicht? Wir haben gesehen, daß bei einem n-dotierten Halbleiter E_F knapp unterhalb E_C liegt, bei einem p-dotierten Halbleiter knapp oberhalb E_V . Im termischen Gleichgewicht muß das Fermineveau in beiden dieselbe Energie erreichen, da man ansonsten ein *perpetuum mobile* hätte, d.h. es flösse permanent Strom. Abbildung 8.4 illustriert die energetischen Verhältnisse. E_1 und E_2 ergeben sich nach Gl. (8.14).

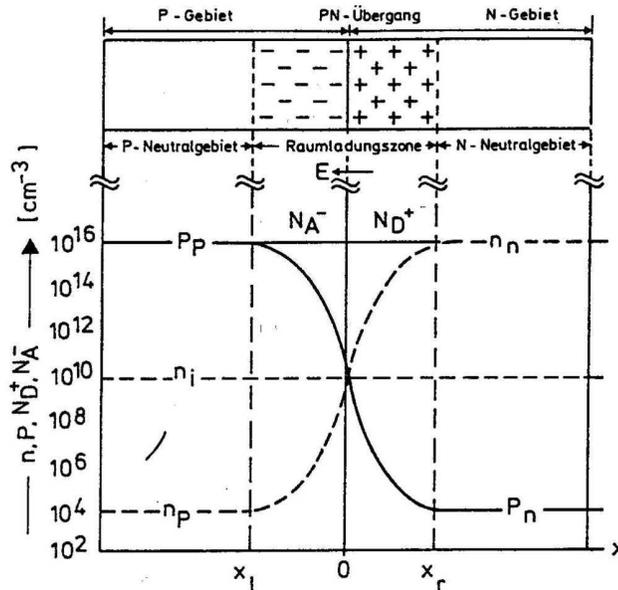


Abbildung 8.3: Dotierungsverlauf und Konzentrationsverlauf der Ladungsträger in einem symmetrischen p-n Übergang im thermischen Gleichgewicht [Goet94]

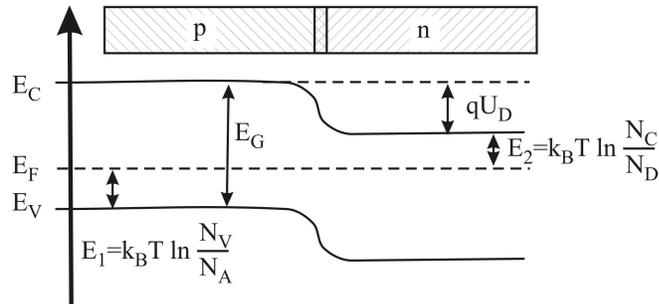


Abbildung 8.4: Potentialverlauf in einem symmetrischen p-n Übergang

Damit folgt:

$$qU_D = E_G - E_1 - E_2 \quad (8.15)$$

$$= E_G - k_B T \ln \left(\frac{N_V N_C}{N_A N_D} \right) \quad (8.16)$$

Das Potential U_D ist demnach proportional der Bandlücke E_G Mit

$$n_i^2 = N_C N_V \exp \left[\frac{-E_G}{k_B T} \right] \quad (8.17)$$

folgt

$$qU_D = E_G - k_B T \ln \left(\frac{n_i^2 \exp [E_G/k_B T]}{N_A N_D} \right) \quad (8.18)$$

und somit

$$qU_D = k_B T \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (8.19)$$

Mit den Werten für Silizium ($N_D = N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$) folgt $U_D = 0.72 \text{ V}$. Betreibt man die Diode als Solarzelle also zur Photonen-Absorption, so ist dies die gelieferte Maximalspannung.

Im Falle des Halbleiterlasers wird eine hohe Dotierung verwendet, die die Fermi Energie auf beiden Seiten ändert (Abb. 8.5). An den p-n Übergang wird von außen in Durchlassrichtung eine Spannung angelegt, was zu einem hohen Fluß von Elektronen und Löchern führt. Am p-n Übergang kombinieren Elektronen mit Löchern und die freiwerdende Energie wird in Form von Photonen emittiert. Bei diesem Lasertyp wird die Besetzungsinversion zwischen dem unteren Teil des Leitungsbandes und den oberen Valenzbandzuständen erzeugt. Es handelt sich hierbei also um einen 2-Niveau Laser.

Typischerweise ist eine Laserdiode einige Millimeter lang mit einer effektiven Dicke von nur ca. $2\ \mu\text{m}$. Die Endflächen sind zur Vermeidung von Reflexionsverlusten poliert, die anderen beiden Flächen rau, um unerwünschte Emission in dieser Richtung zu unterdrücken. Die bereits erwähnte kurze Lebensdauer der Elektron-Loch Paare von 0.1 - 1 ns bedingt einen hohen Strom, um die Besetzungsinversion aufrecht zu erhalten. Typisch sind $5 \times 10^4\ \text{A cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur. Da der erforderliche Strom mit abnehmender Temperatur sinkt (ca. $200\ \text{A cm}^{-2}$ bei 20 K) werden Laserdioden meist gekühlt ($< -40\ ^\circ\text{C}$). Aufgrund der Resonatorgeometrie ist der Strahl einer Laserdiode elliptisch und i.A. divergent. Er kann durch Divergenzreduzierende Optiken parallelisiert und durch ‚Beam shaper‘ sogar rund und gaussförmig gemacht werden. Innerhalb enger Grenzen kann die Wellenlänge durch die Temperatur verändert werden, wobei allerdings Modensprünge des Resonators auftreten. Typische Bandbreiten liegen im Bereich von $\Delta\nu = 10^{-4}\text{cm}^{-1}$. Für Anwendungen im nahen IR kommt als Halbleitermaterial GaAs mit Zn als Akzeptor (p) und Te als Donor (n) zum Einsatz. Typisch ist hierbei eine Ausgangswellenlänge von 840 nm. Diese Laser gehören zu den effizientesten Lasertypen überhaupt und man erreicht Effizienzen von $> 30\%$ im IR bei Lebensdauern von einigen 10000 h. Ein wichtiger Einsatz von Diodenlasern ist das Pumpen anderer Festkörperlaser, wie z.B. des Nd:YAG (§ 5.2), da Nd im Bereich zwischen 790 nm und 820 nm starke Absorptionsbänder besitzt (Abb. 5.10) auf die GaAs Dioden einfach abgestimmt werden können. Mit $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ kann man sichtbares Licht (840 - 640 nm) erzeugen und mit ZnCdSe erreicht man sogar blaues (489 nm) und neuerdings UV Licht. Allerdings liegt im letzteren Fall die Effizienz zur Zeit noch im Bereich von nur 1-2% und auch die Lebensdauer ist drastisch reduziert (nur einige 1000 h). Bleisalzlaser ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$) erschließen den mid-IR Bereich von 2.8 - 30 μm . Historisch waren sie die ersten Halbleiterlaser überhaupt, sind aber immer noch von großem Nutzen in der Spektroskopie (§ 8.3). Ursprünglich wurden Bleisalzlaser bei niedrigen Temperaturen (77 K) betrieben. 0.1-1mW Ausgangsleistung standen bei Linienbreiten von nur $\approx 2 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ zur Verfügung. In Verbindung mit hocheffizienten Detektoren (HgCdTe, eben-

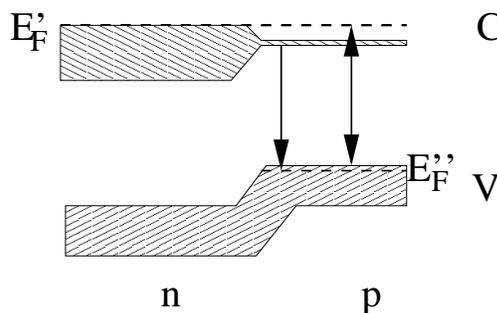


Abbildung 8.5: Bandstruktur eines Halbleiterlasers. C ist das Leitungsband, V das Valenzband, E_F die Fermienergien. Besetzungsinversion wird zwischen den oberen Niveaus des Valenzbandes und dem unteren Teil des Leitungsbandes erreicht, indem eine äußere Spannung angelegt wird. [Holl98]

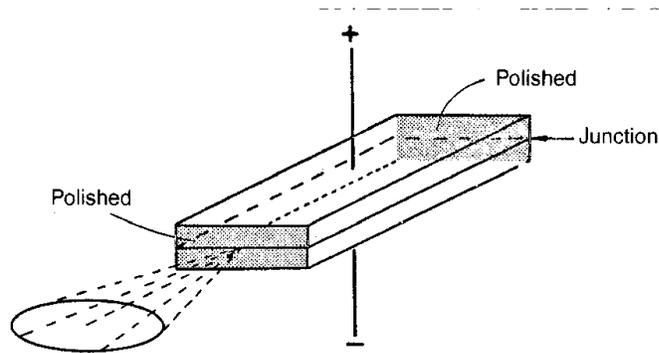


Abbildung 8.6: Aufbau einer Laserdiode [Holl98]

falls bei 77 K) sind nur einige nW Leistung zur Spektroskopie nötig. Mit $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ stehen heute auch Hochtemperatur Bleisalzlaser zur Verfügung. Die Wellenlänge ist wie bei allen Halbleiterlasern in engen Bereichen abstimbar ($\Delta\nu \approx 100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$). Dazu verändert man den Strom, was eine Temperaturerhöhung des p-n Übergangs und somit eine Änderung der Bandlücke zur Folge hat (s. Diskussion ab S. 210 und Abb. 8.5).

8.2 INFRAROT ABSORPTION UND ABSORPTIONSPROFILE

Die im folgenden zu besprechenden Techniken der Molekülspektroskopie beruhen auf dem Ausmessen von Absorptionsprofilen. Deshalb werden diese zunächst kurz behandelt. Absorption und Brechung von Licht lassen sich gemeinsam durch den komplexen Brechungsindex $n(\omega)$ beschreiben:

$$n(\omega) = \eta(\omega) + \frac{1}{2}i\chi(\omega) \quad . \quad (8.20)$$

Hierbei ist $\eta(\omega)$ der reelle Brechungsindex, der gewöhnlich ebenfalls mit n bezeichnet wird und $\chi(\omega)$ der Imaginärteil, der die Absorption beschreibt. Diese Nomenklatur kennt man aus der Beschreibung einer gedämpften harmonischen Schwingung durch

$$A(t) = \mathcal{R}e(e^{kt}) = \mathcal{R}e(e^{-(a+i\omega_0)t}) = e^{-at} \cdot \cos \omega_0 t \quad . \quad (8.21)$$

Diese Ähnlichkeit ist kein Zufall. Im Rahmen des Drude Modells wird Brechung und Dämpfung (Absorption) elektromagnetischer Wellen als Wechselwirkung mit schwingenden Elektronen, also harmonischen Oszillatoren, beschrieben. In der Nähe einer Absorption bei ω_0 lassen sich $\eta(\omega)$ und $\chi(\omega)$ gemäß der KRAMERS-KRONIG Relation annähern durch:

$$\eta(\omega) = 1 + \frac{Ne^2 f_0 (\omega_0 - \omega)}{4\epsilon_0 m_e \omega} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 / 4} \quad (8.22)$$

$$\chi(\omega) = N \frac{e^2 f_0 \gamma}{\epsilon_0 m_e \omega} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 / 4} \quad (8.23)$$

Hierbei ist f_0 die Oszillatorstärke des Übergangs, γ die halbe Breite, e und m_e die Ladung und Masse des Elektrons, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und N die Anzahl der Oszillatoren (Elektronen). Beide Funktionen sind in Abb. 8.7 verdeutlicht. Der funktionelle Zusammenhang

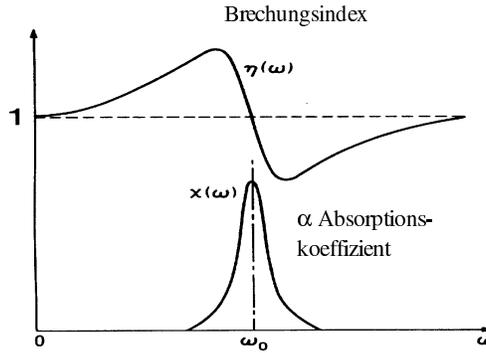


Abbildung 8.7: Kramers Kronig Relation für Brechungsindex und Absorptionskoeffizient im Drude Modell [Meas84]

von χ mit dem Absorptionskoeffizienten α ergibt sich aus dem Beer-Lambert Gesetz

$$I(\omega, z) = I_0 e^{-\alpha(\omega)z} \quad , \quad \alpha = \frac{\omega \chi}{c} \quad (8.24)$$

$$= I_0 e^{-k_M(\tilde{\nu})z_D} \quad (8.25)$$

I ist die Leistungsdichte des einfallenden Lichts, I_0 dessen Wert vor Eintritt in den Absorber und z ist die Weglänge entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichts. Gleichung (8.25) beschreibt denselben Zusammenhang unter der in der Chemie häufigen Verwendung der optischen Dichte $z_D = [C]L$, also Produkt aus Konzentration und Weglänge des Lichts. $\tilde{\nu}$ ist die Frequenz des Lichts (ω ist die Kreisfrequenz). Bei nicht zu hoher Konzentration entspricht dieser Wert der Anzahl der Absorber pro Fläche. Das Produkt mit dem molaren Absorptionskoeffizienten k_M heißt optische Dichte: $k_M(\tilde{\nu})z_D$. Mit Hilfe von k_M definiert man den *totalen Absorptionskoeffizienten*

$$S_T = \int_{-\infty}^{\infty} k_M(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (8.26)$$

Das Beer-Lambert Gesetz (Gl. (8.24)) gilt nur im streng linearen Fall, also insbesondere *nicht* bei Besetzungsinversion durch den Anregungslaser, da dann einfallendes Licht nicht nur nicht geschwächt, sondern durch induzierte Emission sogar verstärkt wird! Man kennt diesen Effekt unter dem Begriff ‚hole burning‘, wenn ein Medium dadurch transparent wird, daß ein Großteil der Atome durch einen starken Laser in einen energetisch höheren Zustand angeregt wurden und nicht mehr absorbieren können (siehe auch ‚lamp dip‘ S. 55).

8.2.1 Linienformen

8.2.1.1 Lorentzprofil

Das *Lorentzprofil* findet man in der Physik immer dann, wenn ein schwingendes System (Oszillator) nach einer endlichen Zeit ‚angehalten‘ wird. Im Fall der Optik ist dies das System Atomrumpf-Valenzelektron(en), das durch Photonenemission in einen energetisch niedrigeren Zustand übergeht (siehe auch S. 24). Durch die begrenzte Lebensdauer τ ist die Energie E gemäß der *Heisenbergschen Unschärferelation*

$$\tau \Delta E \geq \hbar \quad (8.27)$$

nur bis auf ΔE definiert. Für Licht der Frequenz ν (und Energie $E = h\nu$) ergibt dies eine Unsicherheit oder Frequenzbandbreite

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi\tau} \quad . \quad (8.28)$$

Die Lebensdauer folgt aus dem Einsteinkoeffizienten A_{mn} (Gl. 2.9) bzw. dem Übergangsmatrixelement R^{nm} gemäß

$$\tau = \frac{1}{A_{mn}} = \frac{4\pi\epsilon_0 2hc^3}{|R^{nm}|^2 64\pi^4 \nu^3} \quad . \quad (8.29)$$

Nun gehen wir für unseren gedämpften harmonischen Oszillator aus Gleichung (8.21) durch Fouriertransformation von der Zeitdomäne in den Frequenzraum über:

$$\mathcal{FT}(e^{-(a+i\omega_o)t}) = \mathcal{FT}(e^{-at} e^{i\omega_o t}) \quad (8.30)$$

$$= \mathcal{FT}(e^{-t/\tau} e^{i\omega_o t}) \quad (8.31)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t/\tau} e^{i\omega_o t} e^{i\omega t} dt \quad (8.32)$$

$$= \frac{1/\tau}{1/\tau^2 + (\omega - \omega_o)^2} \quad (8.33)$$

$$= \frac{\gamma/2}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_o)^2} \quad (8.34)$$

Dies ist das Lorentzprofil, dargestellt in Abb. 8.8, unten. Das Dämpfen des Oszillators mit Rate $a = 1/\tau$ führt zu einer Verbreiterung der ursprünglich scharfen Kreisfrequenz ω_o in ein Kontinuum mit Breite (HWHM) $\gamma = 2/\tau$. Die Breite im Nenner wird oftmals in den Vorfaktor eingerechnet und es ergibt sich

$$\Pi(\omega) = \Pi_o \frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\omega - \omega_o)^2} \quad (8.35)$$

Typische Werte für die Frequenzbreite sind:

$$\Delta\nu \sim 10 \text{ MHz (ns) f. } e^- \text{ Anregung} \quad (8.36)$$

$$\sim 1 \text{ kHz (ms) f. vibratorische Anregung} \quad (8.37)$$

$$\sim 10^{-4} \text{ Hz (s) f. rotatorische Anregung} \quad (8.38)$$

Dies spiegelt die ν^3 Abhängigkeit von Gl. (8.29) wider.

8.2.1.2 Gaussprofil

Das zweite, in der Spektroskopie ebenso wichtige, Linienprofil ist das *Gaussprofil*. Zum einen verursacht die beschränkte Auflösung spektroskopischer Geräte meist eine Gaussverbreiterung von Linien, zum anderen erzeugt aber die Molekularbewegung eines zu spektroskopierenden Systems mit endlicher Temperatur ebenfalls eine Gauss-förmige Linienverbreiterung. Bewegt sich ein Absorber (oder Emittor) mit der Geschwindigkeit v_z , so erzeugt dies eine Dopplerverschiebung des Lichts von der Frequenz ν_o zu ν (wie bei der PCS behandelt, § 3.6.1)

$$\nu = \nu_o \left(1 - \frac{v_z}{c} \right) \quad . \quad (8.39)$$

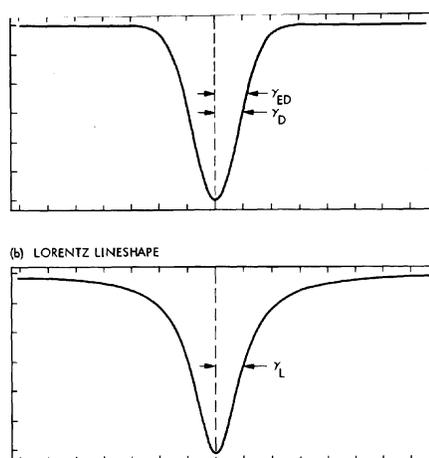


Abbildung 8.8: Gauss-förmiges (oben) und Lorentz-Absorptionsprofil (unten).
[Meas84]

Beispiel:

Ein N_2 Molekül besitzt bei Raumtemperatur die kinetische Energie $E_{kin} = k_B T = 0.025 \text{ eV}$.

$$v_z = \sqrt{2E_{kin}/m_{N_2}} = \sqrt{2 \cdot 0.025 \text{ eV} / 32 \cdot (1.6 \text{ GeV} / c^2)} \approx \sqrt{10^{-12} c^2} = 10^{-6} c = 500 \text{ ms}^{-1}$$

Im IR entspricht dies einer Verschiebung von $\Delta\nu \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\approx 100 \text{ MHz}$. Die Form der Gausskurve ist durch die Form der *Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung* bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit, in einem Ensemble mit der Temperatur T ein Teilchen der Masse m mit der Geschwindigkeit v anzutreffen ist

$$P(v)dv = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad ; \quad v = |\vec{v}| \quad . \quad (8.40)$$

Mit Gl. (8.39) folgt der Zusammenhang

$$P(\nu)d\nu = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{(\nu - \nu_o)^2 \ln 2}{\gamma^2}} d\nu \quad ; \quad \gamma = \frac{\nu_o}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (8.41)$$

der in Abb. 8.8, oben dargestellt ist. γ ist die HWHM (‘half width at half maximum’) und hängt von der Temperatur und vom Molekulargewicht ab, da ja leichte Moleküle bei gleicher Temperatur eine größere Geschwindigkeit haben. Die Absorption von NO_2 bei 1600 cm^{-1} ist bei Raumtemperatur um 44 MHz verbreitert. Die OH-Bande bei 308 nm verbreitert sich unter gleichen Bedingungen auf 3 GHz .

8.2.1.3 Stoßverbreiterung

Wie oben beschrieben, hängt γ nicht vom Druck des Systems ab. Es gibt aber einen indirekten Einfluß des Drucks auf die Linienbreite und zwar durch Stöße der Moleküle untereinander. Der Stoß unterbricht die Wellen-Emission und verkürzt so die Lebensdauer des angeregten Zustands. Gemäß der Diskussion in § 8.2.1.1 führt aber eine kürzere Lebensdauer zu einer größeren Linienbreite. Für eine Linienbreite von $\Delta\nu$ muß die Zeit in der das System ungestört beobachtet werden kann $\Delta t > \frac{\Delta\nu}{2\pi}$ sein. Ansonsten bestimmt die mittlere Zeit zwischen den Stößen $\bar{\Delta\tau}$ die Linienbreite und führt zu dem Lorentzprofil

$$g_L = \frac{\gamma_L}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_o)^2 + \gamma_L^2} \quad \text{mit } \gamma = \bar{\Delta\tau} \quad (8.42)$$

Über $\bar{\Delta\tau}$ ist diese Lorentzfunktion von Druck *und* Temperatur abhängig.

8.2.2 Das Voigtprofil

Wird eine Linie sowohl gauss- als auch lorentzverbreitert, so entsteht eine Faltung beider Profile: Das *Voigtprofil*. Ein Beispiel ist die dopplerverbreiterte (Gauss) Messung eines Lebensdauer-begrenzten (Lorentz) Übergangs. Mathematisch stellt sich der Sachverhalt folgendermaßen dar:

Das Licht eines sich bewegenden Atoms wird vom Beobachter bei der Dopplerwellenlänge

$$\nu^* = \nu_o \left(1 - \frac{v}{c}\right) \quad (8.43)$$

wahrgenommen. Mit Gleichung (8.34) folgt

$$g_L = \frac{\gamma_L}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu^*)^2 + \gamma_L^2} \quad (8.44)$$

Eine Mittelung über die Geschwindigkeitsverteilung (Verteilung von v , Gl. (8.40)) unter zu-Hilfe-Nahme der Frequenzverteilung $P(\nu)$ nach Gl. (8.41)

$$g_D = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{(\nu^* - \nu_o)^2 \ln 2}{\gamma_D}} \quad (8.45)$$

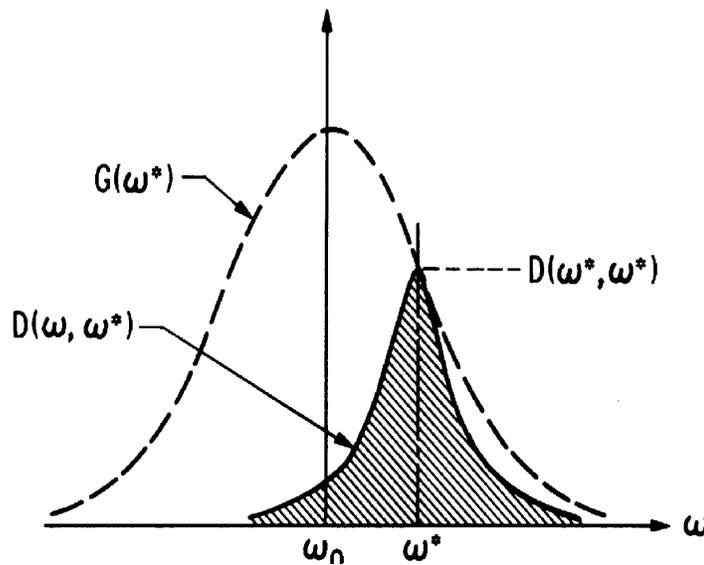


Abbildung 8.9: Das Voigtprofil ist die Faltung eines Gauss-förmigen mit einem Lorentzprofil. [Meas84]

ergibt das *Voigtprofil*

$$g_{Voigt} = \int_{-\infty}^{\infty} g_D(\nu^* - \nu_o) g_L(\nu - \nu^*) d\nu^* \quad (8.46)$$

$$= \frac{1}{\pi^{3/2} \gamma_{ED}} \int_{-\infty}^{\infty} y e^{-t^2} \frac{dt}{y^2 + (x - t)^2} \quad (8.47)$$

$$\text{mit : } \gamma_{ED} = \frac{\gamma_D}{\sqrt{\ln 2}} \quad t = \frac{\nu^* - \nu_o}{\gamma_{ED}} \quad x = \frac{\nu - \nu_o}{\gamma_{ED}} \quad y = \frac{\gamma_L}{\gamma_{ED}} \quad (8.48)$$

Die Frequenzabhängigkeit verbirgt sich im Parameter x , während das Verhältnis von Lorentz zu Gaussanteil aus dem sogenannten Hauptparameter y hervorgeht. Abb. 8.9 zeigt ein Beispiel eines Voigtprofils. Nahe am Zentrum ähnelt es einer Gausskurve, an den Flügeln einem Lorentzprofil.

8.3 ANWENDUNG DER PROFILE: HARMONISCHE UND HETERODYNE DETEKTION

8.3.1 Messung vertikaler Profile für Moleküle in der Atmosphäre

Betrachten wir nun einige Eigenschaften dieser Profile. Das Druckprofil eines einzelnen Atoms oder Moleküls in Gleichung (8.42) zeigt eine Abhängigkeit proportional $1/\gamma_L \propto 1/\bar{\Delta}\tau$ bei ν_o . Für den (makroskopischen) Absorptionsfaktor κ eines Systems aus N Absorbern gilt

$$\kappa \propto g_L N \quad (8.49)$$

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ($\bar{\Delta}\tau$) sinkt proportional dem wachsendem Druck, wohingegen die Zahl der Absorber, N , mit wachsendem Druck linear anwächst. Beide Effekte kompensieren sich bei $\nu = \nu_o$ was bedeutet, dass der Absorptionskoeffizient im Maximum der Kurve unabhängig vom Druck ist. Im Gegensatz dazu ändert sich das Dopplerprofil (Gl. 8.41) mit dem Druck P , da die Abhängigkeit von $N \propto P$ nicht kompensiert wird.

Abbildung 8.10 illustriert dies am Beispiel des N_2O -Moleküls. Bei ‚hohem‘ Druck (7-48 torr) ändert sich die Breite aber nicht die Peakabsorption. Bei sehr niedrigem Druck dominiert die Gaussbreite durch den Dopplereffekt (Temperatur) und die Peakhöhe variiert mit dem Druck. Der rechte Teil von Abb. 8.10 zeigt den Absorptionskoeffizienten von CO_2 bei $10.6 \mu m$ als Funktion des Drucks. Bei niedrigem Druck steigt die Absorption linear an, ab ca. 10 torr hingegen bleibt sie auf einem konstanten Wert. Zum Beispiel in der Atmosphärenforschung

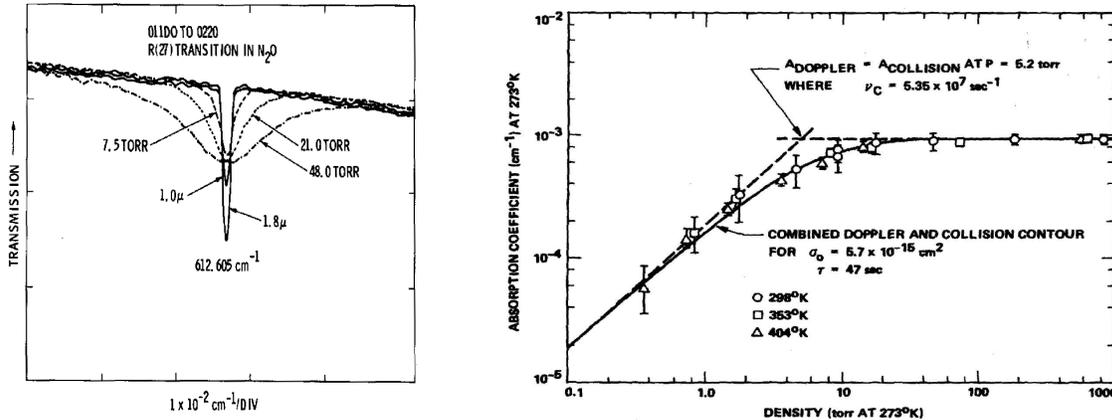


Abbildung 8.10: Links: R(27) Linie des $01^{1d}0$ nach $02^{2}0$ Übergangs im N_2O -Molekül bei Raumtemperatur (gepunktete und gestrichelte Line) und bei sehr niedrigem Druck in einer langen Absorptionszelle (200 m) (durchgezogene Kurven). Rechts: Absorptionskoeffizienten von CO_2 bei $10.6 \mu m$ als Funktion des Drucks. Beide aus [Meas84]

wird dieser Zusammenhang genutzt, da aus dem relativen Gauss-Anteil einer Absorptionskurve der Druck bestimmt werden kann der in dem absorbierenden System herrscht und aus dem Druck wiederum eindeutig die Höhe der betreffenden Gasschicht hervorgeht. Anwendbar ist dieses Verfahren bis zu Höhen von ca. 40 km.

8.3.2 Detektion harmonischer Vielfacher

In § 4.1.1 wurde bereits das Prinzip der direkten Absorptionsmessung behandelt. Mit abnehmender Konzentration des Absorbers besteht das Problem, daß eine direkte Messung der Lichtextinktion immer ungenauer wird. Ohne großen technischen Aufwand sind lediglich Absorptionen $> 0.1\%$ messbar. Es gibt aber einen relativ einfachen Weg, die Empfindlichkeit deutlich zu steigern die sogenannte ‚harmonic detection‘, also die Detektion der harmonischen Vielfachen, ein Verfahren, das aus der elektronischen Meßtechnik entlehnt ist und dort unter dem Namen ‚Lock-in Detektion‘ bekannt ist. Der Laser wird mit einer Frequenz f von einigen kHz (Frequenz-)moduliert. Dies ist gleichbedeutend mit einer Veränderung von Amplitude und Frequenz

$$\nu \rightarrow \nu_M = \nu_o + a \cos(2\pi ft) \quad . \quad (8.50)$$

Das Absorptionssignal wird nun gezielt nach den Frequenzen $f, 2f, \dots$ durchsucht. Technisch geschieht dies mit einer ‚phase locked loop‘, das ist im Prinzip ein Verstärker, der

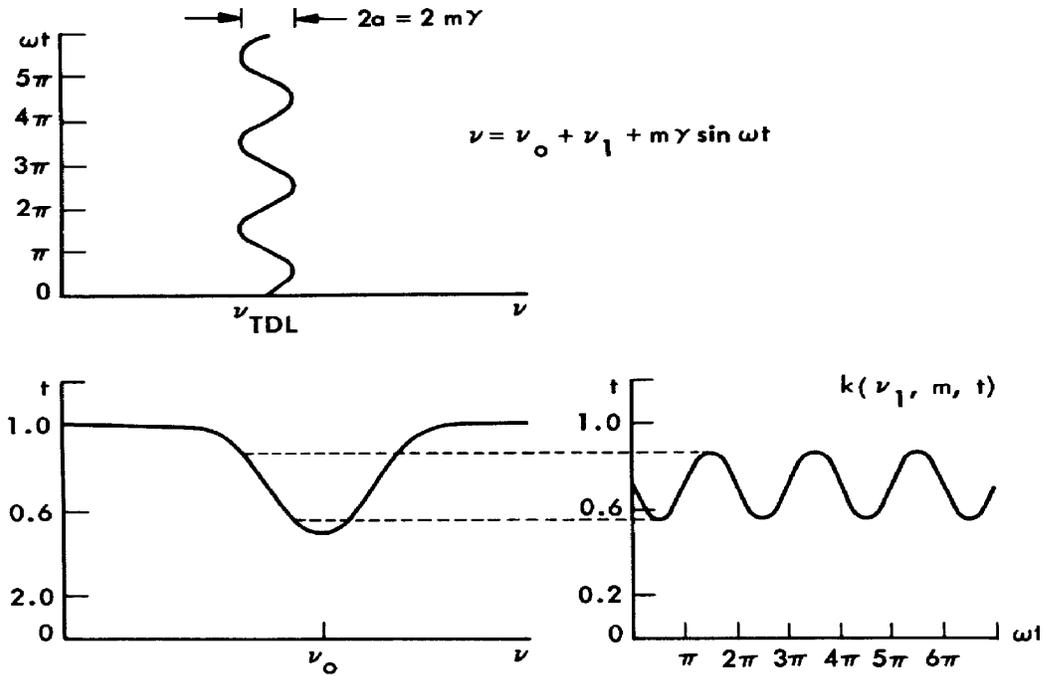


Abbildung 8.11: Das Prinzip der harmonischen Detektion: Die Frequenz des Anregungslasers wird mit $\omega = 2\pi f$ moduliert (oben). Liegt die zentrale Frequenz des Anregungslasers in der Flanke des Absorptionsprofils (unten links) so ist das Messsignal mit der gleichen Frequenz moduliert (unten rechts), enthält aber auch anharmonische Anteile. [Meas84]

das Signal mit der Modulationsfrequenz f faltet und zeitlich integriert. Alle Frequenzanteile die keine konstante Phasenbeziehung zur Modulation haben, mitteln sich hierbei heraus. Insbesondere sind dies alle Frequenzen außer $n \cdot f$. Detektion auf der Frequenz f erzeugt die Ableitung des Absorptionsprofils, Detektion auf $2f$ die 2.Ableitung. Die Vorteile sind: die kHz Detektion umgeht den $1/f$ -Noise, diskriminiert alle Signale (und Störsignale) ohne Wellenlängenabhängigkeit und umgeht ‚nicht-konstanten‘ Untergrund. Das Prinzip verdeutlicht Abbildung 8.11. Die Frequenz des Anregungslasers wird mit $\omega = 2\pi f$ moduliert (oben). Liegt die zentrale Frequenz des Anregungslasers in der Flanke des Absorptionsprofils (unten links), so ist das Messsignal mit der gleichen Frequenz moduliert (unten rechts). Wäre das Absorptionsprofil linear, so enthielte das Absorptionssignal nur einen Anteil $\propto \sin(2\pi ft)$. Wegen der Nichtlinearität kommen aber auch harmonische Vielfache $\propto \sin(2\pi 2ft)$, $\propto \sin(2\pi 3ft)$, u.s.w. hinzu. Die relative Stärke der Harmonischen ist charakteristisch für das jeweilige Profil (Gauss, Lorentz, Voigt). Je kleiner die Amplitude a der Modulation, desto kleiner ist natürlich Der Beitrag der höheren Harmonischen.

Wesentlich ist auch die Lage der Mittenfrequenz des modulierten Lasers. Entgegen der in-

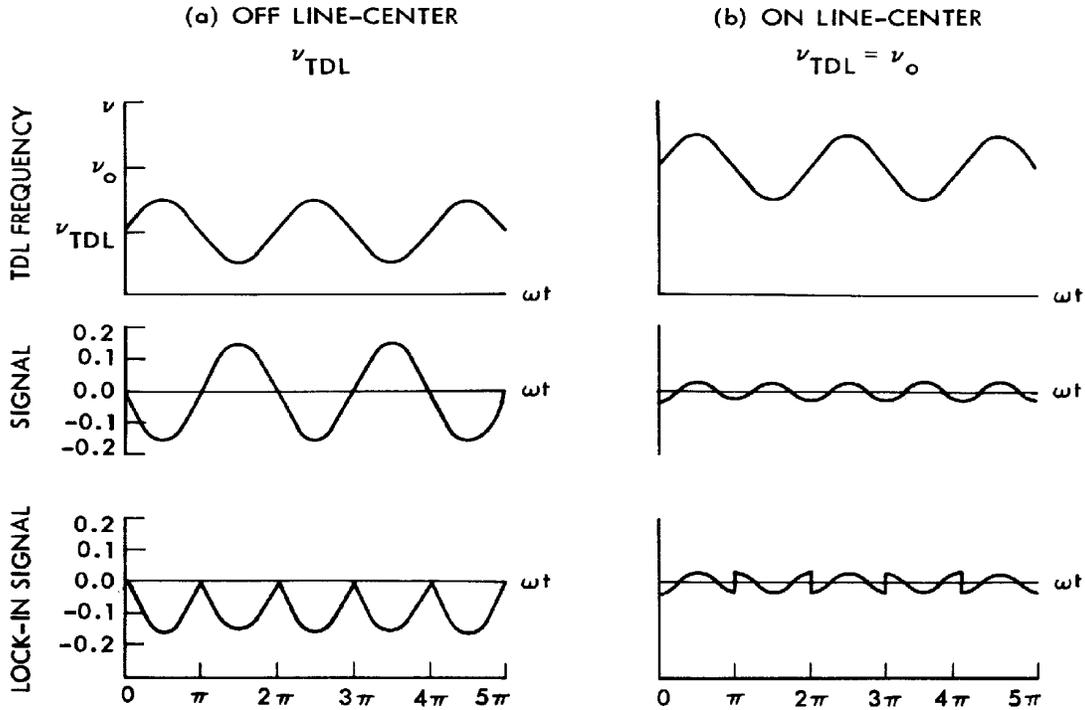


Abbildung 8.12: Wird die zentrale Wellenlänge des modulierten Anregungslasers in die Flanke des Absorptionsprofils abgestimmt (linke Spalte), so erhält man ein mit der Modulationsfrequenz oszillierendes Detektionssignal und ein starkes Signal des Lock-In Verstärkers. Liegt hingegen die Mittenfrequenz der Modulation im Zentrum der Absorption, so wird die Grundwelle unterdrückt, und die Amplitude des Messsignals viel schwächer [Meas84]

tuitiven Erwartung ist es nicht optimal, den Laser genau auf das Zentrum der Absorption abzustimmen. Günstig ist eine Wahl in der Flanke des Absorptionsprofils (Abb. 8.12, links). Fallen dagegen die Mittenfrequenzen von Absorptionsprofil und moduliertem Laser zusammen, so nimmt das Signal deutlich ab und enthält maßgeblich die zweite Harmonische (Abb. 8.12, rechts, mittleres Spektrum), da das Absorptionsprofil nahe der Mitte sehr flach verläuft. Das spiegelt sich in einem kleinen Lock-in Signal wider (unteres Spektrum). Integriert man dieses Lock-in Signal (mit einer phase locked loop, PLL), und mißt es als Funktion der Mittenfrequenz des Lasers, so resultiert die erste Ableitung des Absorptionsprofils (Abb. 8.13). Insbesondere verschwindet das Signal in der Mitte der Absorption völlig, gemäß (Abb. 8.12, rechts)

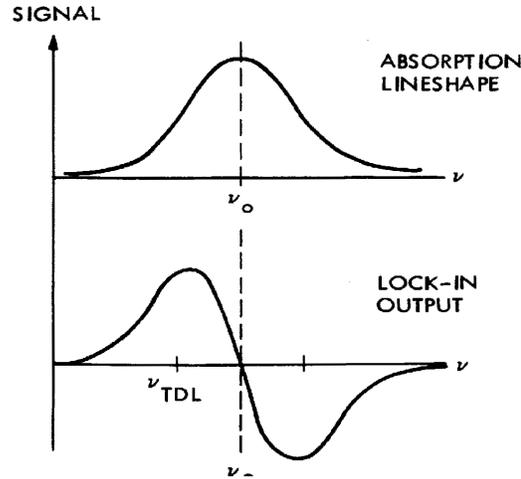
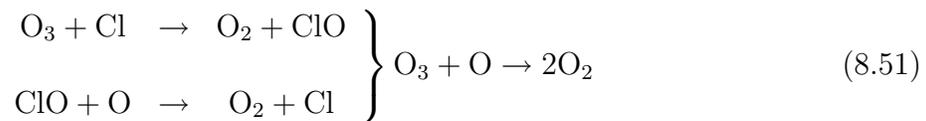


Abbildung 8.13: Das integrierte Signal des Lock-In Verstärkers als Funktion der Mittenfrequenz des modulierten Lasers bildet die erste Ableitung der Absorption. [Meas84]

8.3.3 Direkte Messung der am Ozonabbau beteiligten Stoffe

Ein Anwendungsbeispiel ist die Bestimmung des Ozon-Abbaus. Es ist bekannt, dass Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FZKW) den Ozon-Abbau katalysieren. Durch mehr als 100-fache Rezyklisierung der FZKW zerstören schon ppb Konzentrationen ppm Mengen Ozon:



Man möchte nun mit Hilfe schmalbandiger Quellen charakteristische Linien der beteiligten Spezies abscannen. Im Falle des ClO dient die Sonne selbst als Quelle in einem *heterodynen Detektionsschema* (siehe §3.6.1). Atmosphärische Moleküle absorbieren Licht aus dem kontinuierlichen Sonnenspektrum und prägen ihm charakteristische Absorptionslinien auf. Überlagert man dieses Licht mit Licht bekannter Wellenlänge eines ‚lokalen Oszillators‘ (Lasers) und mißt das Summensignal in einem Photodetektor, so ist der erzeugte Strom proportional der Intensität des einfallenden Lichts und daher proportional dem Quadrat der Feldstärke: $I_{PD} \propto \mathcal{E}_{\text{Licht}}^2$. Bei der heterodynen Detektion gilt dann für die Überlagerung des ‚lokalen Oszillators‘ mit dem eintreffenden Sonnenlicht

$$\mathcal{E}^2 = (\mathcal{E}_S + \mathcal{E}_{LO})^2 \quad (8.52)$$

$$= \mathcal{E}_S^2 + \mathcal{E}_{LO}^2 + 2\mathcal{E}_{LO}\mathcal{E}_S \quad (8.53)$$

8.3. ANWENDUNG DER PROFILE: HARMONISCHE UND HETERODYNE DETEKTION 227

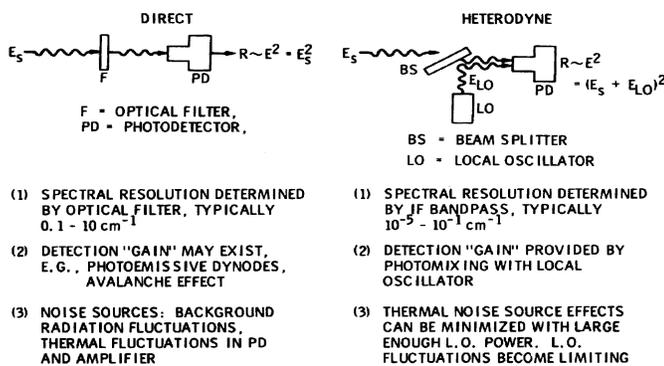


Abbildung 8.14: Vergleich homodyner (links) mit heterodyner (rechts) Detektion [Meas84]

Das Messsignal ist die Schwebungsgröße $\mathcal{E}_{LO}\mathcal{E}_S$, die im Bereich der Radiofrequenzen, RF, liegt und sehr genau meßbar ist (bis zu 10^{-5} cm^{-1}). Empfindlichkeiten bis in den fW (femtoWatt) Bereich werden erreicht.

Im Falle des CIO liegt die Absorption bei $\approx 12 \mu\text{m}$ und es bietet sich der CO_2 Laser (§ 5.5) als lokaler Oszillator an, um die $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ $R_{13/2}$ Linie mit der P(14) Linie des $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$ Moleküls zu mischen. Um eine Höhengauflösung zu bekommen, wird die Detektionseinheit in einem Ballon in die Atmosphäre gebracht (Abb. 8.15)

Noch einen Schritt weiter geht *BLISS* (balloon borne laser in situ sensor). Eine vollständige harmonic detection Einheit wird in einem Ballon untergebracht unter dem an 500 m langen Seilen ein Spiegel montiert ist. Der Lichtweg vom Ballon zum Spiegel und zurück dient als

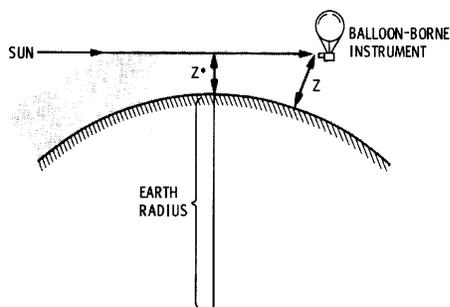


Abbildung 8.15: Ozonmessung mittels heterodyner Detektion. [Meas84]

Absorptionspfad, der von einem Laser durchlaufen wird. Schwingungen des Spiegels werden mit einem HeNe Laser gemessen und durch motorisierte Spiegel kompensiert. Die Absorption wird mit der in § 8.3.2 beschriebenen Technik gemessen (2 kHz Modulation, 4 kHz lock in) und erlaubt die gleichzeitige Untersuchung von NO, NO₂, O₃, CH₄, H₂O und CO₂ im ppb Bereich.

8.4 DER TITAN:SAPHIR LASER

Lange Zeit war Abstimmbarkeit über einen weiten Wellenlängenbereich den Farbstofflasern vorbehalten. Allerdings suchte man nach einem System, das die einfache Handhabung und Zuverlässigkeit von Festkörperlasern mit der Abstimmbarkeit vereinte. Mit dem Titan dotierten Saphir Kristall (Ti:Sa) steht ein solches Medium zur Verfügung, das gleichzeitig eine hohe Effizienz bietet. Ti:Sa besitzt ein breites Excitationsband von 630-400 nm durch die Photon-Phonon Anregung des ${}^2T_{2g}$ Grundzustands in die durch Jahn-Teller Effekt aufgespaltenen Zustände ${}^2E_g(E_{3/2}, E_{1/2})$ des Ti^{3+} -Ions. Optisches Pumpen mit grün-blauem Licht (insbesondere der SHG des Nd:YAG Lasers) erlaubt Emission in einem Bereich von ca. 650-1100 nm. Dieser extrem weite Abstimmbereich ist eine Folge der starken Jahn-Teller Kopplung zwischen den Elektronen des Ti^{3+} -Ions und der umgebenden Saphir-Matrix (*Kristallfeldaufspaltung*, § 4.6.4). Das Emissionsspektrum ist völlig strukturlos, ähnlich dem eines Farbstofflasers.

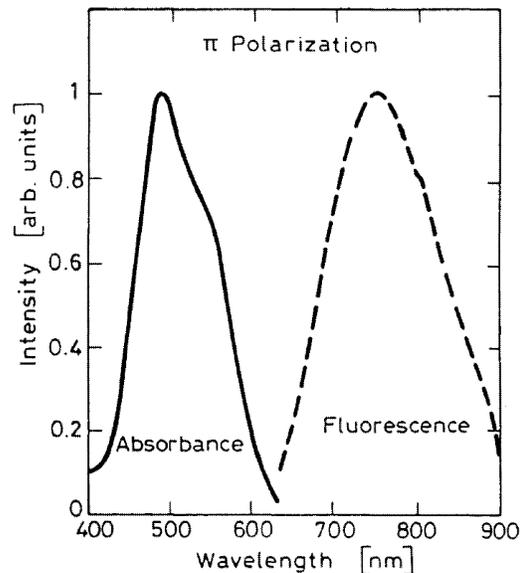


Abbildung 8.16: Titan Saphir Laser: Absorptions- und Emissionsprofil [Moul83]

Störstellen und Verunreinigungen können $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$ -Paare erzeugen, die eine parasitäre NIR Absorption zwischen 600 und 1600 nm aufweisen, also ungünstigerweise genau im Lasing Bereich liegen. Es ist daher von großer Bedeutung, beim Ziehen der Kristalle eine solche Störstellenbildung zu minimieren. Die Kenngröße hierfür ist das Absorptionsverhältnis bei 514 nm und 820 nm jeweils unter π -Polarisation, die sogenannte ‚Figure Of Merit‘, FOM.

$$\text{FOM} = \frac{\alpha(514 \text{ nm})}{\alpha(820 \text{ nm})} \quad (8.54)$$

FOM- Werte über 500 können inzwischen erreicht werden bei Dotierungen über $0.1_{wt}\%$ Ti_2O_3 .

Aufgrund der breiten Absorptionsbande ($\sigma(490 \text{ nm}) = 6.4 \pm 1.4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$) kann Ti:Sa durch viele gängige Festfrequenzlaser gepumpt werden und eignet sich sowohl für cw als auch für gepulste Laser. Nachdem aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands von nur $3.4 \mu\text{s}$ ein Pumpen nur mit gepulsten Lasern sinnvoll erschien, gelang 1985 ein Pumpen direkt mit Blitzlampen [Laco85], was Kosten und Aufwand eines Festfrequenzpump lasers spart. Allerdings ist dieses Setup nicht für Höchstenergie-Anwendungen geeignet. Mehr noch als im ns-Bereich (10 Hz -25 kHz (§ 6.2), bis einige 100 mJ) finden Ti:Sa Laser heute Anwendung als fs-Oszillator in der Kurzzeitspektroskopie (§ 4.8). Typische Ausgangsleistungen liegen im Bereich von 0.3-1 W bei Repetitionsraten von ca. 80 MHz (mode-locking), die kürzesten erzeugten Pulse sind nur um 5 fs lang.

8.5 LIDAR

LIDAR ist ein Akronym für ‚Light Detection And Ranging‘ also Detektion und Entfernungsmessung mittels Licht. Wie bei den in § 8.3 besprochenen Verfahren ist die Zielsetzung die Quantifizierung von atmosphärischen Gasen, allerdings mit einem etwas anderen Ansatz. Das Verfahren wurde bereits 1963 von FIOCCO und SMULLIN sowie im gleichen Jahr von LIGA beschrieben. Der Strahl eines erdgebundenen gepulsten Lasers wechselwirkt mit den Molekülen und das zurückgeworfene Licht wird mit einem großen Spiegel gesammelt und analysiert (Abb. 8.17). Die Entfernungsinformation bekommt man aus der Laufzeit des rücklaufenden Lichts.

Zur Quantifizierung eines bestimmten Moleküls muß die Wellenlänge des Lasers über eine charakteristische Absorptionsbande durchgestimmt werden, und die Intensität des rückgestreuten Lichts verringert sich in diesem Fall um den absorbierten Anteil. Aus letzterem kann zusammen mit der Laufzeitinformation Position und Konzentration der Substanz bestimmt werden. Um die Genauigkeit zu erhöhen und den Einfluß atmosphärischer Störungen sowie Absorption anderer als der zu detektierenden Moleküle zu minimieren, wird meist das Prinzip der differentiellen Absorption (DAS, Differential Absorption and Scattering) angewandt.

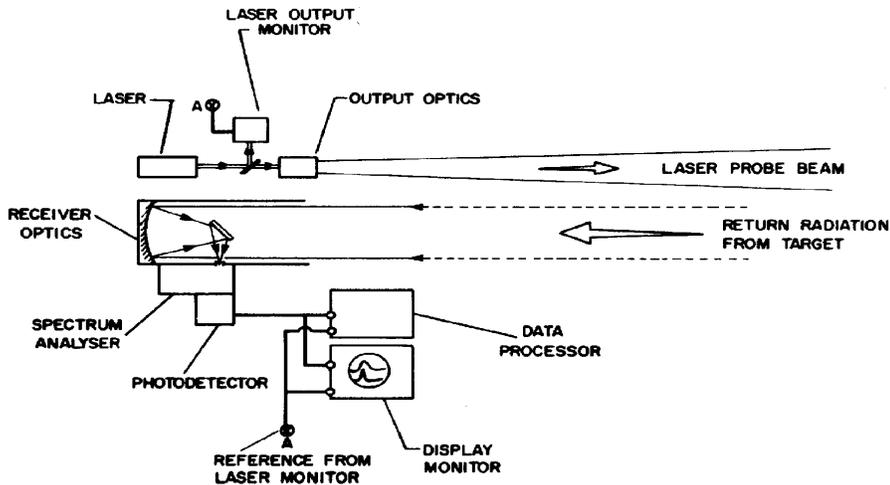


Abbildung 8.17: Prinzip des LIDAR: Ein gepulster Laser wird über eine Molekülbande gescannt und das rückgestreute Licht detektiert. Bei Absorption verringert sich die Intensität des rückgestreuten Lichts. Aus dieser Information kann zusammen mit der Laufzeitdifferenz Konzentration und Entfernung der zu untersuchenden Substanz gewonnen werden.

Hierbei wird nicht *ein* Laser über den Resonanzbereich des Moleküls gescannt sondern es werden gleichzeitig zwei Laser benutzt. Einer arbeitet im Zentrum der Absorption (Absorptionslaser), der andere ausserhalb (Referenzlaser). Die rückgestreuten Laserstrahlen erfahren die gleichen Störungen und Abschwächungen, so dass ihr Differenzsignal ausschließlich auf Absorption der zu untersuchenden Substanz zurückzuführen ist. Im Prinzip ist hierfür auch ein Dauerstrichlaser geeignet. Eine Ortsauflösung ergibt sich allerdings nur bei gepulsten Systemen, unter Auswertung der Laufzeit der Signale. Man nennt dies dann DIAL (Differential Absorption LIDAR). Abbildung 8.18 illustriert das Vorgehen am Beispiel des Schwefeldioxids: Das rückgestreute Licht wird wellenlängen- und zeitaufgelöst detektiert. Hierzu werden Spektralanalysatoren und gatebare Photomultiplier oder auch Spektrometer mit intensivierten CCD Kameras benutzt. Die Zeitdifferenz zwischen Laserpuls und Detektion des Lichts wird schrittweise erhöht und man erhält so das Spektrum immer weiter entfernter Regionen (längere Laufzeit des rückgestreuten Lichts). Bei geringen Laufzeiten unterscheiden sich die Signale von Absorptions- und Referenzlaser noch nicht. Entsprechen die Laufzeiten der Entfernung zur Abgasfahne, wird der Absorptionslaser deutlich mehr geschwächt als der Referenzlaser und es entsteht ein Differenzsignal. Im Inlay der Abbildung 8.18 ist das rückgestreute Signal für 300.03 nm (Asorption) und 299.3 nm (Referenz) gezeigt. Bei ca. 600 m Entfernung treffen die Laser auf die SO₂ Wolke. Während die reinen Spektren noch sehr ähnlich aussehen, zeigt das Verhältnis beider Absorptionen eine deutliche Flanke (rechts oben). Die Konzentration des Schwefeldioxid erhält man aus der Ableitung des Verhältnisspektrums (rechts unten).

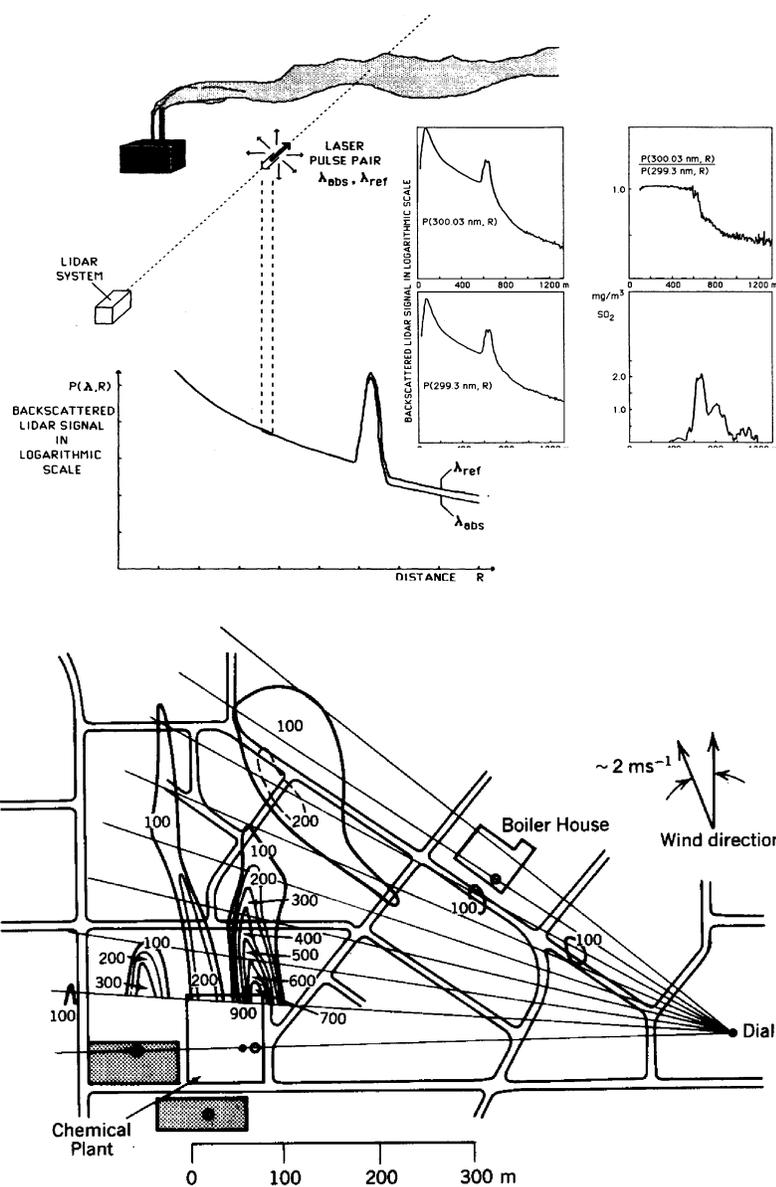


Abbildung 8.18: Oben: DIAL: Ein Absorptionslaser im Zentrum der Molekülab-
 sorption und ein Referenzlaser werden in eine Schadstoffwolke gerichtet und das
 rückgestreute Licht wird zeitaufgelöst detektiert, hier am Beispiel des SO_2 . Aus der
 Laufzeitinformation wird die Entfernung gewonnen. Während die direkten Laufzeit-
 signale in Resonanz (Inlay: oben links) und abseits davon (unten links) noch recht
 ähnlich aussehen, ist die Absorption im Verhältnisplot (oben rechts) deutlich zu
 erkennen. Die Schadstoffkonzentration ergibt sich aus der Ableitung des Verhält-
 nisplots (unten rechts). Konzentrationen in ppb.

Die quantitative Beschreibung des Rückstreusignals als Funktion der Wellenlänge und der Entfernung R erfolgt mit der LIDAR-Gleichung

$$\begin{aligned}
 P(\lambda, R) = & \underbrace{C}_{\text{Geom.}} \cdot \underbrace{\frac{A_R}{R^2}}_{\text{Akz.winkel}} \cdot \underbrace{P_L(\lambda)}_{\text{Laserleistung}} \cdot \underbrace{\Delta R}_{\text{Entfernungsauf.}} \cdot \underbrace{\sum_i \sigma_{Bi}(\lambda) N_i(R)}_{\text{Rückstreukoeff.}} \\
 & \times \underbrace{\exp \left[-2 \int_0^R \left(\underbrace{\sum_m \sigma_m N_m}_{\text{Molekülabs.}} + \underbrace{\sum_p \sigma_{Ap} N_p}_{\text{Partikelabs.}} + \underbrace{\sum_i \sigma_{Si} N_i}_{\text{Streuung}} \right) dr \right]}_{\text{Abschwächung des Lasers}} \quad (8.55)
 \end{aligned}$$

Die Konstante C enthält neben der Geometrie auch die Detektoreffizienz. Der zweite Term beschreibt den Akzeptanzwinkel als Quotient aus beleuchteter Fläche und Entfernungskadrat, der dritte Term beinhaltet die Laserleistung. ΔR ist ein Maß der Entfernungsaufösung. Die Summe im fünften Term setzt sich zusammen aus den Wirkungsquerschnitten aller in Frage kommenden Rückstreuungsprozesse multipliziert mit der Dichte der jeweiligen Rückstreuer. Im letzten Term, der Schwächung des Strahls durch Molekül-, Partikelabsorption und Streuung, finden die eigentlich interessierenden Messgrößen Eingang. Bei bekannten Absorptionsquerschnitten können die Anzahldichten der jeweiligen Absorber, also der Moleküle, Partikel oder sonstiger Streuer bestimmt werden. Berücksichtigt wird hier nur Einfachstreuung. In trüber Umgebung spielen auch Mehrfachstreuungsprozesse eine Rolle, die getrennt berücksichtigt werden müssen.

Technisch unterscheidet man zwischen koaxialen (Laser und Detektor auf der selben Achse) und biaxialen Systemen. Anforderungen an das Lasersystem sind, hohe spektrale Auflösung, hohe Repetitionsrate, hohe Ausgangsleistung, kontinuierliche Durchstimmbare, kleine Divergenz und möglichst geringe Puls zu Puls Schwankungen. Das nutzbare Wellenlängenfenster für LIDAR ist zum UV hin durch die Absorption des Sauerstoffs bei $\lambda < 200$ nm und zum langwelligen Bereich durch die Absorptionen von Wasser bei $5.3\text{-}7.8 \mu\text{m}$ und CO_2 bei $10\text{-}13 \mu\text{m}$ limitiert. Dies ist durch einen Laser natürlich nicht abzudecken. Im sichtbaren Bereich verwendet man zum Beispiel Ti:Sa Laser mit Option der Frequenzverdopplung und Verdreifachung, die dann einen Wellenlängenbereich von ca. $1000\text{-}220$ nm abdecken. Für differentielle Messungen kommen zwei Systeme zum Einsatz. Eine Alternative stellt die gleichzeitige Erzeugung zweier Farben in einem Laserresonator dar, wie dies am Beispiel eines Farbstofflasers demonstriert wurde. Dispersives Element ist hier ein Gitter und die zweite Wellenlänge wird durch einen optischen Keil, der den effektiven Reflektionswinkel des Lichts ändert, eingestellt. Frequenzmischungen eröffnen einen nutzbaren Wellenlängenbereich von ca. $4 \mu\text{m} - 220$ nm. Ähnlich universell aber deutlich einfacher in der Handhabung ist der OPO. Halbleiterlaser sind von ca. $34 \mu\text{m} - 600$ nm nutzbar. Probleme bereitet hier allerdings die große Divergenz. CO

und CO₂ Laser decken die Bereiche 5-7 μm und 9-11 μm ab (mit den schweren Isotopen bis 13 μm).

Limitierende Faktoren beim LIDAR sind das Signal-zu-Rausch Verhältnis, insbesondere shot noise (Quantenstatistik), Untergrund durch Tageslicht, und Dunkelströme bei der IR Detektion. Überlappende Absorptionsspektren gleichzeitig vorhandener Moleküle können ebenso Probleme bereiten wie die starke Wellenlängenabhängigkeit der Rayleigh-Lichtstreuung ($\propto \lambda^4$, § 3.1). Auch Justage der Optiken für die extrem langen Distanzen, geometrischer Überlapp und Dispersion der optischen Elemente begrenzen Auflösung und Empfindlichkeit.

Die Einsatzbereiche sind erstaunlich vielfältig wie folgende Aufzählung ohne Anspruch auf Vollständigkeit belegt:

- Dynamische Messung von Temperaturen, Winden und Wellen
- Klimamessungen: Wolken, Aerosole, Wasserdampf
- Ozon Messungen, Abbau und stratosphärische Wolken
- Messung von Spurenelementen in hohen atmosphärischen Schichten: Na, K
- atmosphärische Messungen zur Korrektur von Störungen mittels adaptiver Optik in der Astronomie
- Oberflächenmapping von Planeten (LIDAR Mars Kartierung durch NASA)
- Erosionskontrolle
- Unter-Wasser Kartierung
- Waldbodenscreening
- Gebäudekonstruktion und Überwachung
- Überwachung von Andockmanövern von Flugzeugen
- Geschwindigkeitsmessung (‘Laserpistolen‘)

Lediglich eine Anwendung im Bereich der Actiniden oder Radionuklide allgemein ist mir nicht bekannt. Einen Überblick über nachweisbare Stoffe und jeweilige geeignete Lasertypen gibt Tabelle 8.1

Tabelle 8.1: Mit LIDAR nachweisbare Stoffe, Lage der Absorptionsbanden und geeignete Lasertypen

Molecule	Wavelength	(Example)	Cross section (10^{-22} m^2)	Reference
Nitric oxide, NO	226.8 nm	Dye laser ^a	4.6	Edner et al., 1983
Ozone, O ₃	253.6 nm	Dye laser ^a	11.3	Griggs, 1968
	289.4 nm	Dye laser ^a	1.5	Griggs, 1968
Benzene, C ₆ H ₆	250 nm	Dye laser ^a	1.3	Byer and Garbuny, 1973
Mercury, Hg	253.7 nm	Dye laser ^a	5.6×10^4	Byer and Garbuny, 1973
Sulfur dioxide, SO ₂	300.0 nm	Dye laser ^a	1.3	Brassington, 1981
Chlorine, Cl ₂	330 nm	Dye laser ^a	0.26	Jacobs and Giedt, 1965
Nitrogen dioxide, NO ₂	448.1 nm	Dye laser	0.69	Woods and Joliffe, 1978
Methane, CH ₄	3.270 μm		2.0	Hinkley et al., 1976
	3.391 μm	HeNe laser	0.6	Hinkley et al., 1976
Propane, C ₃ H ₈	3.391 μm	HeNe laser	0.8	Hinkley et al., 1976
Hydrogen chloride, HCl	3.636 μm	DF laser	0.20	Kruger, 1982
Methane, CH ₄	3.715 μm	DF laser	0.002	Murray et al., 1976
Sulfur dioxide, SO ₂	3.984 μm	DF laser	0.42	Altmann and Pokrowsky, 1980
Carbon monoxide, CO	4.709 μm		2.8	Hinkley et al., 1976
	4.776 μm	CO ₂ laser ^b	0.8	Hinkley et al., 1976
Nitric oxide, NO	5.215 μm	CO laser	0.67	Hinkley et al., 1976
	5.263 μm	CO ₂ laser ^b	0.6	Hinkley et al., 1976
Propylene, C ₃ H ₆	6.069 μm	CO laser	0.09	Hinkley et al., 1976
1,3-Butadiene, C ₄ H ₆	6.215 μm	CO laser	0.27	Hinkley et al., 1976
Nitrogen dioxide, NO ₂	6.229 μm	CO laser	2.68	Hinkley et al., 1976
Sulfur dioxide, SO ₂	8.881 μm		0.2	Hinkley et al., 1976
	9.024 μm	CO ₂ laser	0.25	Hinkley et al., 1976
Ammonia, NH ₃	9.220 μm		3.6	Hinkley et al., 1976
Fluorocarbon-11, CCl ₃ F (Freon-11)	9.261 μm	CO ₂ laser	1.09	Mayer et al., 1978
Ozone, O ₃	9.505 μm	CO ₂ laser	0.45	Mayer et al., 1978
	9.508 μm		0.9	Hinkley et al., 1976
Fluorocarbon-113, C ₂ Cl ₃ F ₃	9.604 μm	CO ₂	0.77	Hinkley et al., 1976
Benzene, C ₆ H ₆	9.621 μm	CO ₂ laser	0.07	Mayer et al., 1978
MMH, CH ₃ N ₂ H ₃	10.182 μm	CO ₂ laser	0.06	Menyuk et al., 1982a
Ethyl-mercaptan, C ₂ H ₅ SH	10.208 μm	CO ₂ laser	0.02	Mayer et al., 1978
Chloroprene, C ₄ H ₅ Cl	10.261 μm	CO ₂ laser	0.34	Mayer et al., 1978
Monochlorethane, C ₂ H ₅ Cl	10.275 μm	CO ₂ laser	0.12	Mayer et al., 1978
Ammonia, NH ₃	10.333 μm	CO ₂ laser	1.0	Mayer et al., 1978
Ethylene, C ₂ H ₄	10.533 μm	CO ₂ laser	1.19	Mayer et al., 1978
Sulfur hexafluoride, SF ₆	10.551 μm	CO ₂ laser	30.3	Englisch and Wiesemann, 1978
Trichlorethylene, C ₂ HCl ₃	10.591 μm	CO ₂ laser	0.49	Mayer et al., 1978
1,2-Dichlorethane, C ₂ H ₄ Cl ₂	10.591 μm	CO ₂ laser	0.02	Mayer et al., 1978
Hydrazine, N ₂ H ₄	10.612 μm	CO ₂ laser	0.18	Menyuk et al., 1982a
Vinyl chloride, C ₂ H ₃ Cl	10.612 μm	CO ₂ laser	0.33	Mayer et al., 1978
UDMH, (CH ₃) ₂ N ₂ H ₂	10.696 μm	CO ₂ laser	0.08	Menyuk et al., 1982a
Fluorocarbon-12, CCl ₂ F ₂ (Freon-12)	10.719 μm	CO ₂ laser	1.33	Mayer et al., 1978
Perchloroethylene, C ₂ Cl ₄	10.742 μm	CO ₂ laser	0.18	Mayer et al., 1978
1-Butene, C ₄ H ₈	10.787 μm	CO ₂ laser	0.13	Hinkley et al., 1976
Perchloroethylene, C ₂ Cl ₄	10.834 μm	CO ₂ laser	1.14	Hinkley et al., 1976
Fluorocarbon-11, CCl ₃ F (Freon-11)	11.806 μm		4.4	Hinkley et al., 1976
Acetylene, C ₂ H ₂	13.890 μm		9.2	Hinkley et al., 1976

A Anhang

A.1 MULTIELEKTRONEN SYSTEME UND SPEKTROSKOPISCHE NOTATION

Die Konfiguration der Elektronen in Atomen mit mehreren Elektronen schreibt man üblicherweise in der Notation Hauptquantenzahl 'n', Drehimpulsquantenzahl 'l', klein hochgestellt die Anzahl der Elektronen im jeweiligen Orbital. Der Drehimpuls wird nicht als Ziffer geschrieben sondern gemäß der Nomenklatur

l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Symbol	s	p	d	f	g	h	i	j	k	l	m

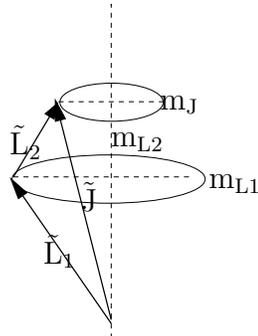
Dies sieht dann erstmal kompliziert aus:

$$n_1 l_1^{N_1^{(1)}} l_2^{N_1^{(2)}} \dots n_2 l_1^{N_2^{(1)}} l_2^{N_2^{(2)}} \dots \quad (\text{A.1})$$

ist aber anhand von Beispielen sofort klar: He hat im Grundzustand beide Elektronen in einem s-Orbital der Quantenzahl $n=1$, besitzt also die Konfiguration $1s^2$. Regt man eines der Elektronen in die p Schale des $n=2$ Niveaus an, ändert sich die Konfiguration zu $1s^1 2p^1$. Voll besetzte Schalen (Edelgas Konfigurationen) werden meist gar nicht erwähnt oder durch die Abkürzung des jeweiligen Edelgases angedeutet. Das neutrale Actinium Atom ($\text{Ac}(0)$, $\text{Ac}^{(0)}$ oder spektroskopisch $\text{Ac}(\text{I})$) besitzt eine abgeschlossene Radon Schale und ein Elektron im $n=6$ d-Orbital ($l=2$) und zwei Elektronen im $n=7$ s-Orbital: $\text{Rn } 6d^2 7s^2$.

Zwischen den Elektronen kommt es zu einer abstoßenden Wirkung aufgrund der gleichen Ladung. Ferner wechselwirken in der Spin-Bahnwechselwirkung die magnetischen Momente der Elektronenspins mit den magnetischen Momenten der Bahndrehimpulse. Dies führt dazu, daß die Energieniveaus auch von den Einstellungen der Spins bzw. Bahndrehimpulse relativ zu einer ausgewählten Raumachse ('z-Achse') abhängen. Die Projektion des Spins auf diese Achse heißt Magnetquantenzahl und darf nur ganz- und halbzahlige Werte annehmen. Zwischen zwei Einstellungen muß eine Einheit liegen. Erlaubt sind also z.B. $m_z = +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$ oder $m_z = +1; 0; 1$.

Quantenmechanische Drehimpulse können nach bestimmten Regeln kombiniert oder ‚gekoppelt‘ werden (Clebsch Gordon Koeffizienten), was hier nicht im Detail erläutert werden kann, aber z.B. in [Bran90, Eich02] ausführlich dargestellt ist. Vereinfacht kann man sich die Koppung als vektorielle Addition vorstellen, die analog der Magnetquantenzahl für ein Elektron



in ‚z-Richtung‘ gequantelt ist.

Auch hier darf die Magnetquantenzahl m_z nur ganzzahlige oder halbzahlige Werte annehmen und die Einstellung des Spins muß so erfolgen, daß immer eine Einheit zwischen zwei Einstellungen liegt.

Wir betrachten hier drei Grenzfälle:

1. *LS-Kopplung (Russel-Saunders-Kopplung)* tritt auf, wenn die Coulomb Wechselwirkung groß gegen die Spin-Bahn Wechselwirkung ist. In diesem Fall koppeln zunächst die Einzelspins zu einem Gesamtspin \vec{S} und die Einzelbahndrehimpulse zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} . Bedingt durch die Spin-Bahn Wechselwirkung setzen sich \vec{L} und \vec{S} zum Gesamtdrehimpulsvektor \vec{J} zusammen. Die Beiträge der resultierenden Drehimpulse werden durch die Quantenzahlen S, L und J beschrieben ($L=0,1,2,\dots = S,P,D,\dots$). Die LS-Kopplung gilt gut für leichte Elemente und wird näherungsweise auch für schwerere Elemente verwendet.
2. *jj-Kopplung* tritt auf, wenn die Spin Bahn Wechselwirkung groß gegen die Coulomb Wechselwirkung ist. Dann koppeln zunächst die jeweiligen Einzelspins mit den Einzelbahndrehimpulsen der Elektronen zu resultierenden Drehimpulsen \vec{j} mit Quantenzahl j. Diese setzen sich dann zu einem Gesamtdrehimpuls zusammen ($J = \sum_i j_i$). Diese Form der Kopplung gilt für schwere Atome.
3. *jl-Kopplung (Racah-Kopplung)* tritt auf, wenn die Coulomb Wechselwirkung groß gegenüber der Spin Bahn Wechselwirkung bei den inneren Elektronen ist, jedoch klein beim äußersten. Die jl-Kopplung ist wichtig bei der Beschreibung schwerer Edelgase.

Die Notation wird i.A. von der reinen LS Kopplung übernommen, auch wenn ein Atom, wie z.B. das Actinium nur einen Anteil von ca. 60% LS Kopplung besitzt. Das neutrale Curium

hat im Anregungszustand bei $E^* = 15252 \text{ cm}^{-1}$ die $J=2$ Konfiguration¹

$$\begin{array}{cccc}
 S=7/2 & & S=1/2, 1, 3/2 & \\
 \underbrace{5f^7}_{l=3} & \underbrace{6d}_{l=2} & \underbrace{7s}_{l=0} & \underbrace{7p}_{l=1}
 \end{array} \quad (\text{A.2})$$

Die Bahndrehimpulse l ergeben sich gemäß obiger Tabelle. Der Gesamtspin der $5f^7$ Konfiguration folgt aus der *Hundschen Regel*, daß ein Orbital bis zur Hälfte mit parallelen Spins aufgefüllt wird und dann erst antiparallele Spins dazukommen. Folglich wird das $5f$ Orbital in das 14 Elektronen ‚passen‘ mit 7 Elektronen gleichen Spins gefüllt und $S_5 = 7 * 1/2 = 7/2$. Die Spins der $6d$, $7s$ und $7p$ Orbitale können frei gewählt werden, so daß für den Gesamtspin $S_{6,7} = 1/2, 1, 3/2$ in Frage kommt. Der Gesamtspin des Systems liegt dann zwischen

$$0 \leq S \leq 5 \quad (= 7/2 + 3/2) \quad (\text{A.3})$$

Nach Voraussetzung ist $J=2$, und wir haben einen F Zustand. $S=5$ läßt als magnetische Quantenzahlen 11 Einstellmöglichkeiten in z -Richtung zu:

$$m_S = [-5, -4, -3, \dots, +4, +5] \quad (\text{A.4})$$

Diese Zahl ist die *Multiplizität* des Zustandes und wird hochgestellt vor den Buchstaben plaziert, der Gesamtdrehimpuls tiefgestellt dahinter. Dieser Zustand des Cm ist also ein $^{11}F_2$.

Betrachten wir nun die Kopplungen des Bahndrehimpulses innerhalb der $5f^7$ Konfiguration. ‚f‘ entspricht dem Drehimpuls $l=3$. Man könnte also erwarten, daß sich diese 7 Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls $L \leq 21$ addieren dürften. Es sind aber nicht immer alle Kombinationen möglich, da das *Pauli Verbot* beachtet werden muß, das besagt, daß in einem Quantenmechanischen System zwei Elektronen (Fermionen) sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden müssen. Da alle Elektronen die gleiche Hauptquantenzahl haben, müssen sie sich in der Magnetquantenzahl oder dem Spin unterscheiden, die Bahndrehimpulse dürfen also nicht alle parallel stehen und es folgt $L \leq 5$ und $J \leq 8$ (K).

Neben den bisher diskutierten Quantenzahlen wird als weiterer Begriff die *Parität* eingeführt, die für alle Kopplungstypen von Bedeutung ist. Sie kann die Werte $P=\pm 1$ annehmen. Sie beschreibt die Symmetrie der Wellenfunktion gegenüber Spiegelung. Die Parität ergibt sich aus den Bahndrehimpulsen der Elektronen. Gerade Werte von l haben positive Parität, ungerade l haben die Parität -1 . Maßgeblich ist die Summe aller Bahndrehimpulse $\sum_i l_i$. Ist diese Summe ungerade ist $P=-1$ ist die Summe gerade, ist $P=+1$.

¹Natürlich sind bei dieser elektronischen Konfiguration auch Kopplungen zu anderen Gesamtspins als $J=2$ denkbar. Wir betrachten aber hier nur diesen speziellen Zustand

A.2 AUSWAHLREGELN

Bei der Absorption und Emission von Photonen durch Atome oder Ionen gelten folgende *Auswahlregeln*:

- $\Delta J = 0, \pm 1$; aber: $J_{Anfang} = 0 \rightarrow J_{Ende} = 0$ verboten
Photon hat Drehimpuls \hbar (bei Dipolstrahlung), deshalb muß sich J oder die Orientierung von J ändern.
- $\sum_i l_i$ gerade $\leftrightarrow \sum_i l_i$ ungerade, d.h. keine Übergänge zwischen Termen gleicher Parität
Das Photon hat ungerade Parität (wegen der Händigkeit des Photons dessen Eigenzustände zirkularer Polarisation entsprechen) und die Parität ist eine multiplikative Quantenzahl.
- $\Delta S = 0$: *Interkombinationsverbot* Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität können nicht durch Photonenemission oder -absorption induziert werden, da ein solcher Übergang die magnetische Kopplung der Spins verändern müßte und das Photon keine magnetische Wirkung hat.
- Nur im Fall von LS Kopplung: $\Delta L = 0, \pm 1$; aber: $L_{Anfang} = 0 \rightarrow L_{Ende} = 0$ verboten.
Folgt aus $\Delta J = 0, \pm 1$ und dem Interkombinationsverbot

A.3 ELEKTRONISCHE ZUSTÄNDE IM MOLEKÜL

Die Atome eines Moleküls ziehen sich gegenseitig an, wobei sich ein gegenseitiger Kernabstand bildet. Verkleinert man den Abstand stoßen sie sich ab, vergrößert man ihn, ziehen sie sich an; die Potentialkurve des Grundzustandes hat bei einem bestimmten Abstand r_0 ein Minimum. Um die Bindung aufzubrechen, benötigt man die Bindungsenergie E_B , welche die Tiefe des Potentialtopfs angibt. Den Verlauf des Potentials als Funktion des Abstands r_0 bezeichnet man mit X. Höherliegende angeregte Zustände heißen A,B,C,... und haben i.A. von r_0 verschiedene Kernabstände r_1, r_2, r_3, \dots . Die jeweilige Bindungsenergie sinkt um den Betrag der Anregungsenergie. Zweiatomige Moleküle haben folgende Quantenzahlen:

- $\lambda = 0, 1, 2, \dots \hat{=} \sigma, \pi$ Komponente des Bahndrehimpulses eines Elektrons in Richtung der Molekülachse
- $\Lambda = 0, 1, 2, \dots \hat{=} \Sigma, \Pi, \Delta$ Komponente des Gesamtbahndrehimpulses in Richtung der Molekülachse

A.4 AUSWAHLREGELN FÜR MOLEKÜLE

Bei der Absorption und Emission von Licht (elektrische Dipolstrahlung) durch Moleküle gelten folgende *Auswahlregeln*:

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ gilt für zweiatomige Moleküle
- $\Delta v = \pm 1$ gilt für Übergänge im gleichen elektronischen Zustand
- $\Delta v = 0, \pm 1, \dots$ gilt für elektronische Übergänge. Nach dem *Franck-Condon Prinzip* ändert sich dabei nicht der Kernabstand. Sind die Potentialkurven ähnlich (keine Änderung des Kernabstandes), so ist $\Delta v = 0$ bevorzugt. Bei verschobenen Kurven X und A ändert sich v .
- $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta J = 0$ gilt nur bei elektronischen Übergängen. Im gleichen elektronischen Zustand gilt $\Delta J = 1$ (R-Zweig) oder $\Delta J = -1$ (P-Zweig)

A.5 NAMENSKONVENTION FÜR ROTATIONSÜBERGÄNGE

Die Übergänge mit bestimmten ΔJ haben Bezeichnungen in der spektroskopischen Notation:

ΔJ	-2	-1	0	1	2
Symbol	O	P	Q	R	S

Die Rotationsenergie eines Zustandes ist

$$E_{rot} = \hbar^2 J(J+1)\mathcal{I} \quad (\text{A.5})$$

Da die Rotationsniveaus nicht äquidistant sind, ist es üblich, die Größe F (Einheit Frequenz) zu definieren:

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{h} = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2\mathcal{I}} = BJ(J+1) \quad (\text{A.6})$$

oder auch gleichrangig in der Einheit Wellenzahl:

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{h} = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2c\mathcal{I}} = BJ(J+1) \quad (\text{A.7})$$

Diese zweideutige Benutzung von F zieht sich durch die gesamte spektroskopische Literatur und scheint leider unvermeidlich. Entsprechend ist auch der Multiplikator B nicht eindeutig. Im Mikrowellen- und Fern-Infrarot Bereich wird die Variante mit Einheit Frequenz benutzt, im sichtbaren Bereich eher die Variante mit Einheit inverse Zentimeter.

Literatur

- Aaro74. J. Aaron, C. Ireland und C. Morgan, Aberration effects in the interaction of focused laser beams with matter. *J.Phys.Appl.Phys.* 7, 1907 (1974)
- Alla84. B. Allard, U. Olofsson und B. Torstenfelt, Environmental actinide chemistry. *Inorganic Chimica Acta* 94, 205 (1984)
- Amba72. R. V. Ambartzumian und V. S. Letokhov. *Applied Optics* 11, 354 (1972)
- Ashc76. N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia (1976)
- Baxt95. M. S. Baxter, S. W. Fowler und P. Povinec, Observation on plutonium in the oceans. *Applied Radiation and Isotopes* 46, 1213 (1995)
- Beck03. J. Becker, Mass spectrometry of long-lived radionuclides. *Spectrochim. Acta B* 58, 1757 (2003)
- Beit80. J. V. Beitz, D. L. Bowers, M. M. Doxtader, V. A. Maroni und D. T. Reed, Oxidation state specific detection of transuranic ions in solution. *Nucl. Tech.* 51, 169 (1980)
- Beit91. J. V. Beitz, Laser induced fluorescence studies of cm^{3+} complexes in solution. *Radiochim. Acta* 52/53, 35 (1991)
- Berg99. L. Bergmann und C. Schaefer, *Optics*, Vol. 3. Walter de Gruyter, Berlin, 9 Auflage (1999)
- Blau02. K. Blaum, C. Geppert, W. G. Schreiber, J. G. Hengstler, P. Müller, W. Nörtershäuser, K. Wendt und B. A. Bushaw, Trace determination of gadolinium in biomedical samples by diode laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372, 759 (2002)
- Blei03. A. Bleise, P. R. Danesi und W. Burkart, Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *Journal of Environmental Radioactivity* 64, 93 (2003)
- Born99. M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 7 Auflage (1999)
- Boul01. S. F. Boulyga, C. Testa, D. Desideri und J. S. Becker, Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)* 16, 1283 (2001)
- Bran90. B. H. Bransden und C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. Longman, London, 4 Auflage (1990)
- Bund01. T. Bundschuh, W. Hauser, J. I. Kim, R. Knopp und F. J. Scherbaum, Determination of colloid size by two-dimensional optical detection of laser induced plasma. *Coll. Surf. A* 180, 285 (2001)
- Burg01. M. Burger und E. Schmid, REPORT of the Swiss Members of UNEP-Team. *Spiez Laboratory* (2001)
- Bush01. B. A. Bushaw, W. Nörtershäuser, P. Müller und K. Wendt, Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of the long-lived radionuclide ^{41}Ca with 10^{-12} sensitivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247, 351 (2001)
- Bush03. B. A. Bushaw, K. Blaum und W. Nörtershäuser, Determination of the ^{160}Gd ionization energy. *Physical Review A* 67, 022508 (2003)
- Byer76. R. Byer, a $16\mu\text{m}$ source for laser isotope enrichment. *IEEE J. Quant. Electr.* 11, 732 (1976)
- Bürg05a. S. Bürger, *Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden*, Phd, JoGu Mainz (2005)
- Bürg05b. S. Bürger, R. A. Buda, H. Geckeis, G. Huber, J. V. Kratz, P. Kunz, C. L. von Gostomski, G. Passler, A. Remmert und N. Trautmann, Isotope selective ultratrace analysis of plutonium by resonance ionisation mass spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*

- accepted (2005)
- Carn75. W. T. Carnall und K. Rajnak, Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. ii. cm^{3+} . *J. Chem. Phys.* **63**, 3510 (1975)
- Cerv75. M. Cervenán und N. Isenor, Multiphoton ionization yield curves for gaussian laser beams. *Optics. Comm.* **13**, 175 (1975)
- Chin84. S. Chin und P. Lambropoulos, *Multiphoton Ionisation of Atoms*, a. Academic Press, Toronto (1984)
- Cho05. H. R. Cho, C. Walther, J. Rothe, V. Neck, M. A. Denecke, K. Dardenne und T. Fanghänel, Combined libd and exafs investigation of the formation and structure of zr(iv) colloids. *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 28 (2005)
- Corn95. R. J. Cornett, T. Eve, A. E. Docherty und E. L. Cooper, Plutonium in freshwaters: Sources and behaviour in the Ottawa River basin. *Applied Radiation and Isotopes* **46**, 1239 (1995)
- Dane03. P. R. Danesi, A. Bleise, W. Burkart, T. Cabianca, M. J. Campbell, M. Makarewicz, J. Moreno, C. Tuniz und M. Hotchkis, Isotopic composition and origin of uranium and plutonium in selected samples collected in Kosovo. *Journal of Environmental Radioactivity* **64**, 121 (2003)
- Dasg94. K. Dasgupta, M. Lindinger, S. Becker und H.-J. Kluge, Nonlinear optical effects and their suppression in large-core fiberoptic laser beam delivery systems for narrow-band pulsed dye lasers. *Optics Communications* **110**, 179 (1994)
- Davi95. C. Davies, H. Telle, D. Montgomery und R. Corbett, Quantitative analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (libs). *Spectrochim. Acta B* **50**, 1059 (1995)
- Degu96. C. Degueldre, H. Pfeiffer, W. Alexander, B. Wernli und R. Bruetsch, Colloid properties in granitic groundwater systems. i: Sampling and characterisation. *Appl. Geochem.* **11**, 677 (1996)
- Demt00. W. Demtroeder, *Laserspektroskopie : Grundlagen und Techniken*. Springer, Berlin, 4 Auflage (2000)
- Diek97. B. Diekmann und K. Heinloth, *Energie*. Teubner, Stuttgart, 2 Auflage (1997)
- Dimo03. S. S. Dimov und S. L. Chryssoulis, Trace element analysis of precious metals in minerals by time-of-flight resonance ionization mass spectrometry. *Applied Surface Science* **203-204**, 235 (2003)
- Dono84. D. L. Donohue, D. H. Smith, J. P. Young, H. S. McKown und C. A. Pritchard, Isotopic analysis of uranium and plutonium mixtures by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **56**, 379 (1984)
- Eich96. B. Eichler, S. Hübener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler und F.-J. Urban, Eine Atomstrahlquelle für Actinoide - Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise. *PSI-Bericht 96-03* (1996)
- Eich02. J. Eichler und H. Eichler, *Laser*. Springer, Berlin, 4 Auflage (2002)
- Eins06. A. Einstein, Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. *Ann. Phys.* **19**, 289 (1906)
- Eins17. A. Einstein. *Phys. Zs.* **18**, 121 (1917)
- Erdm98. N. Erdmann, M. Nunnemann, K. Eberhardt, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J. V. Kratz, G. Passler, J. R. Peterson, N. Trautmann und A. Waldek, Determination of the first ionization potential of nine actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS). *Journal of Alloys and Compounds* **271-273**, 837 (1998)
- Evan89. D. Evans, *Laser Applications in Physical Chemistry*, Optical Engineering. Marcel Dekker, New York (1989)
- Evan00. D. F. Evans und H. Wennerström, *The colloidal domain*. VCH, New York (2000)
- Faes99. T. Faestermann, U. Gerstmann, W. Hillebrandt, K. Knie, G. Korschinek, C. Lierse, G. Rugel und C. Wallner, Antropogenic and supernova produced plutonium isotopes in deep-sea manganese encrustations. *Jahresbericht, Universität München, TU München* Seite 28 (1999)
- Fang00. E. Fanghänel, K. Gompper, H. Geckeis und W. Hauser, Optimierung der laserparameter

- zur elementanalyse in simulierten hochaktiven abfallgläsern mittels la icpms, Technical Report 6479, Forschungszentrum Karlsruhe (2000)
- Fett90. S. Fetter, V. A. Frolov, O. F. Prilutsky und R. Z. Sagdeev, Fissile materials and weapon design. *Science & Global Security* **1**, 225 (1990)
- Geip04. G. Geipel, M. Acker, D. Vulpius, G. Bernhard, H. Nitsche und T. Fanghanel, An ultrafast time-resolved fluorescence spectroscopy system for metal ion complexation studies with organic ligands. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **60**, 417 (2004)
- Gert86. C. Gerthsen, H. Kneser und H. Vogel, *Physik*. Springer Verlag, Berlin, 15 Auflage (1986)
- Goet94. A. Goetzberger und V. Wittwer, *Sonnenenergie: Photovoltaik. Physik und Technologie der Solarzelle*. Teubner Studienbücher, Stuttgart (1994)
- Gray85. A. Gray, . *Analyst* **110**, 551 (1985)
- Grün01. C. Grüning, Spektroskopie und Ultraspurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie. *Doktorarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie* (2001)
- Grün04. C. Grüning, G. Huber, P. Klopp, J. V. Kratz, P. Kunz, G. Passler, N. Trautmann, A. Waldek und K. Wendt, Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system. *International Journal of Mass Spectrometry* **235**, 171 (2004)
- Hahn39. O. Hahn und F. Strassmann, Über den nachweis und das verhalten der bei der bestrahlung des uran mittels neutronen entstehenden erdalkalimetalle. *Naturwissenschaften* **27**, 11 (1939)
- Hard73. E. P. Hardy, P. W. Krey und H. L. Volchok, Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature* **241**, 444 (1973)
- Haus99. W. Hauser und R. Götz, Druckwellensensor. *Patent (Germany) DE 19602048C2* (1999)
- Haus02. W. Hauser, H. Geckeis, J. I. Kim und T. Fierz, A mobile laser-induced breakdown detection system and its application for the in situ-monitoring of colloid migration. *Coll. Surf. A* **203**, 37 (2002)
- Haus03. W. Hauser, R. Götz, H. Geckeis und B. Kienzler, Insitu colloid detection in granite groundwater along the Äspö hard rock laboratory access tunnel. *Äspö progress report IPR 03-38* (2003)
- Have05. J. Havel und J. Soto-Guerrero, Matrix assisted laser desorption ionization (maldi) and laser desorption ionization (ldi) mass spectrometry for trace uranium determination: The use of c60-fullerene as a matrix. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **263**, 489 (2005)
- Hiro01. K. Hirose, M. Aoyama, T. Miyao und Y. Igarashi, Plutonium in seawaters of the western North Pacific. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **248**, 771 (2001)
- Hoff71. D. C. Hoffman, F. O. Lawrence, J. L. Mewherter und F. M. Rourke, Detection of plutonium-244 in nature. *Nature* **234**, 132 (1971)
- Holl98. J. M. Hollas, *High resolution spectroscopy*. Wiley, Chichester, 16 Auflage (1998)
- Hube03. G. Huber, G. Passler, K. Wendt, J. V. Kratz und N. Trautmann, *Radioisotope mass spectrometrie; in: M. F. L'Annunziata (Ed.). Handbook of Radioactivity Analysis*. Academic Press, San Diego (2003)
- Hurs77. G. Hurst, M. Nayfeh und J. Young, . *Phys. Rev. A* **15**, 2283 (1977)
- Jack83. J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin and New York, 2 Auflage (1983)
- Kass28a. L. Kassel. *J. Phys. Chem.* **32**, 225 (1928)
- Kass28b. L. Kassel. *J. Phys. Chem.* **32**, 1065 (1928)
- Katz86a. J. J. Katz, G. T. Seaborg und L. R. Morss, *The chemistry of the actinide elements*, Vol. 1. Chapman and Hall, second Auflage (1986)
- Katz86b. J. J. Katz, *Chemistry of the actinide elements*. Chapman and Hall, London (1986)
- Kenn95. P. Kennedy, A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds

- in ocular and aqueous media: Part i - theory. *IEEE J. Quant. Opt.* **31**, 2241 (1995)
- Kers99. A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith und J. L. Thompson, Migration of plutonium in ground water at the nevada test site. *Nature* **397**, 56 (1999)
- Kim88. J. I. Kim, Chap. 8, in Hrsg.: A. Freeman und C. Keller, *Handbook on the physics and chemistry of the actinides*, Seite 413. Elsevier, Amsterdam (1988)
- Kim90. J. I. Kim, R. Stumpe und R. Klenze, Laser-induced photoacoustic spectroscopy for the speciation of transuranic elements in natural aquatic systems, in Hrsg.: K. Yoshihara, *Chemical applications of nuclear probes*, Vol. 157 von *Topics in Current Chemistry*, Seiten 131–179. Springer, Berlin (1990)
- Kim94. J. I. Kim, Actinide colloids in natural aquifer systems. *Mat. Res. Soc. Bulletin* **19**, 47 (1994)
- Kim07. J. I. Kim und C. Walther, Laser-induced breakdown detection, in Hrsg.: J. Lead und K. Wilkinson, *Environmental colloids and particles: Behaviour, separation and characterisation*, Vol. 10 von *IUPAC series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, Seiten 555–612. John Wiley & Sons, West Sussex (2007)
- Kimu94. T. Kimura und G. R. Choppin, Luminescence study on determination of the hydration number of cm(iii). *J. Alloys Comp.* **213**, 313 (1994)
- Kita88. T. Kitamori, K. Yokose, K. Suzuki, T. Sawada und Y. Goshi, Laser breakdown acoustic effect of ultrafine particles in liquids and its application to particle counting. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L983 (1988)
- Kitt89. C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien (1989)
- Klop97. P. Klopp, Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektroskopie am Plutonium. *Diplomarbeit, Universität Mainz, Institut für Kernchemie* (1997)
- Klug04. H.-J. Kluge und W. Nörtershäuser, Lasers for nuclear physics. *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 1031 (2004)
- Kneu99. F. K. Kneubuehl, *Laser*. Teubner, Stuttgart, 5 Auflage (1999)
- Köpf79. U. Köpf, *Laser in der Chemie*. Salle, Frankfurt (1979)
- Kral97. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov und N. D. Denkov, Chemical physics of colloid systems and interfaces, in Hrsg.: K. Birdi, *Handbook of surface and colloid chemistry*, Seiten 333–477. CRC Press, New York (1997)
- Köhl97. S. Köhler, R. Deußenberger, K. Eberhardt, N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, J. V. Kratz, M. Nunnemann, G. Passler, P. M. Rao, J. Riegel, N. Trautmann und K. Wendt, Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **52**, 717 (1997)
- Laco85. P. Lacovara, L. Esterowitz und R. Allen, Flash-lamp-pumped ti:a1203 laser using fluorescent conversion. *Optics Letters* **10**, 273 (1985)
- Lako99. J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer, New York (1999)
- Lepp92. G. Leppard, Chapter 6, in Hrsg.: J. Buffle, D. Perret und M. Newman, *Environmental Particles Volume 1*, IUPAC Series on Environmental Analytical and Physical Chemistry. Lewis Publishers, Chelsea, MI (1992)
- Leth87. V. S. Lethokov, *Laser photoionization spectroscopy*. Academic, Orlando (1987)
- Leto86. V. S. Letochov, *Laser analytical spectrochemistry*, Optics and Optoelectronics. Adam Hilger, Bristol (1986)
- Lind05. P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhöfer und T. Fanghänel, Large ground-state and excited-state crystal field splitting of 8-fold-coordinate cm^{3+} in $[\text{y}(\text{h}_2\text{o})_8]\text{cl}_3 \cdot 15\text{-crown-5}$. *J. Chem. Phys.* **110**, 5279 (2005)
- Liu93. G. K. Liu, J. V. Beitz und J. Huang, Ground-state splitting of s-state ion cm^{3+} in lacl_3 . *J. Chem. Phys.* **99**, 3304 (1993)
- Lu00. J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. Kaminskii, H. Yagi und T. Yanagitani, Optical properties and highly efficient laser oscillation of nd:yag ceramics. *Appl. Phys. B*

- 71, 469 (2000)
- Lyma75. J. Lyman und S. Rockwood, Enrichment of boron, carbon, and silicon isotopes by multiple-photon absorption of $10.6\mu\text{m}$ laser radiation. *J. Appl. Phys.* 47, 595 (1975)
- Marc52. R. Marcus. *J. Chem. Phys.* 20, 359 (1952)
- Mare91. Y. Marechal, Infrared spectra of water. i.effect of temperature and of h/d isotopic dilution. *J. Chem. Phys.* 95, 5565 (1991)
- Maul04. J. Maul, T. Berg, K. Eberhardt, I. Hoog, G. Huber, S. Karpuk, G. Passler, I. Strachnov, N. Trautmann und K. Wendt, A laser desorption/resonance enhanced photoionisation tof-system for the spatially resolved trace analysis of elements. *Nucl. Instr. Meth. B* 226, 644 (2004)
- McCa93. J. McCarthy und C. Degueldre, Sampling and characterization of colloids in groundwater for studying their role in contaminant transport, in Hrsg.: J. Buffle und H. P. v. Leeuwen, *Environmental particles*, Vol. 2 von *IUPAC series on Environmental Analytical and Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Chelsea, MI (1993)
- McLa03. J. P. McLaughlin, L. L. Vintró, K. J. Smith, P. I. Mitchell und Z. S. Zunić, Actinide analysis of depleted uranium penetrator from a 1999 target site in southern Serbia. *Journal of Environmental Radioactivity* 64, 155 (2003)
- Meas84. R. Measures, *Laser Remote Sensing- Fundamentals and Applications*. Wiley, New York (1984)
- Mich95. H. Michaelis und C. Salander, *Handbuch Kernenergie, Kompendium der Energiewirtschaft und Energiepolitik*. VWEV-Verlag, Frankfurt (1995)
- Mido85. K. Midorikawa, H. Tashiro, Y. Aoki, K. Nagasaka, K. Toyoda und S. Namba, Room-temperature operation of a para- h_2 rotational raman laser. *appl. Phys. Lett.* 47, 1033 (1985)
- Mie08. G. Mie, Beiträge zur optik trüber medien. *Annalen der Physik* 25, 377 (1908)
- Moul83. Moulton, New developments in solid-state lasers. *Laser Focus* 14, 83 (1983)
- Mül00. P. Müller, K. Blaum, B. A. Bushaw, S. Diel, C. Geppert, A. Nähler, W. Nörtershäuser, N. Trautmann und K. Wendt, Trace detection of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete by diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry. *Radiochimica Acta* 88, 487 (2000)
- Neck01. V. Neck, J. I. Kim, B. S. Seidel, C. M. Marquardt, K. Dardenne, M. P. Jensen und W. Hauser, A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of np(iv). *Radiochim. Acta* 89, 439 (2001)
- Neck02. V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M. Denecke und J. I. Kim, Solubility of amorphous th(iv) hydroxide - application of libd to determine the solubility product and exafs for aqueous speciation. *Radiochim. Acta* 90, 485 (2002)
- Niem95. M. H. Niemz, Threshold dependence of laser-induced optical-breakdown on pulse duration. *Appl. Phys. Lett.* 66, 1181 (1995)
- Noac99. J. Noack und A. Vogel, Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femto-second time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients and energy density. *IEEE J. Quant. Elec.* 35, 1156 (1999)
- Nunn98. M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, J. V. Kratz, P. Kunz, A. Mansel, G. Passler, O. Stetzer, N. Trautmann und A. Waldek, Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionisation mass spectrometry (RIMS). *Journal of Alloys and Compounds* 271-273, 45 (1998)
- Okad93. Y. Okada, H. Tashiro und K. Takeuchi, Multiphoton absorption of $16\mu\text{m}$ raman laser radiation in $^{238}\text{Uf}_6$. *J. Nucl. Sci. Tech.* 30, 762 (1993)
- Pann03. U. Panne, Laser induced breakdown spectroscopy (libs) in environmental and process analysis, in *Laser in Environmental and Life Sciences*, Seiten 99-123. Springer, Berlin (2003), buch Article
- Pass97. G. Passler, N. Erdmann, H. U. Hasse, G. Hermann, G. Huber, S. Köhler, J. V. Kratz,

- A. Mansel, M. Nunnemann, N. Trautmann und A. Waldek, Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium. *Kerntechnik* **62**, 85 (1997)
- Payn94. M. G. Payne, L. Deng und N. Thonnard, Applications of resonance ionization mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments* **65**, 2433 (1994)
- Perk80. R. W. Perkins und C. W. Thomas, Worldwide Fallout. in W. C. Hanson: *Transuranic elements in the environment* Seiten 53–82 (1980)
- Pibi04. L. Pibida, C. A. McMahan und B. A. Bushaw, Laser resonance ionization mass spectrometry measurements of cesium in nuclear burn-up and sediment samples. *Applied Radiation and Isotopes* **60**, 567 (2004)
- Piep86. E. Piepmeier, Laser ablation for atomic spectroscopy, in Hrsg.: E. Piepmeier, *Analytical Applications of Lasers*, Vol. 87 von *Chemical Analysis*, Seiten 627–667. John Wiley, New York (1986)
- Port95. G. Porter, Femtosecond chemistry, Vol. 1, Seite 3. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995)
- Pöll01. R. Pöllänen, T. K. Ikäheimonen, S. Klemola, V.-P. Vartti, K. Vesterbacka, S. Ristonmaa, T. Honkamaa, P. Sipilä, I. Jokelainen, A. Kosunena, R. Zilliacus, M. Kettunen und M. Hokkanen, Characterisation of projectiles composed of depleted uranium. *Journal of Environmental Radioactivity* **64**, 133 (2001)
- Rabi79. P. Rabinowitz, A. Stein, R. Brickmann und A. Kaldor, Efficient tunable h₂ raman laser. *Appl. Phys.* **35**, 739 (1979)
- Radz02. L. Radziemski, From laser to libs, the path of technology development. *Spectrochimica Acta B* **57**, 1109 (2002)
- Raed86. J. Raeder, K. Borrass, R. Bünde, W. Dänner, R. Klingelhöfer, L. Lengyel, F. Leuterer und M. Söll, *Controlled Nuclear Fusion*. John Wiley and Sons, Chichester (1986)
- Remm02. A. Remmert, Untersuchung von Kosovo-Uran mittels radiometrischer und massenspektrometrischer Verfahren. *Diplomarbeit, Fachhochschule NTA* (2002)
- Rice27. O. Rice und H. Ramsperger. *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1617 (1927)
- Rice28. O. Rice und H. Ramsperger. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 617 (1928)
- Rieg93. J. Riegel, R. Deißberger, G. Herrmann, S. Köhler, P. Sattelberger, N. Trautmann, H. Wendeler, F. Ames, H.-J. Kluge, F. Scheerer und F.-J. Urban, Resonance ionization mass spectroscopy for trace analysis of neptunium. *Applied Physics B* **56**, 275 (1993)
- Robi71. P. Robinson und K. Holbrook, *Unimolecular Reactions*. Wiley–Interscience, New York (1971)
- Rose52. H. Rosenstock, M. Wallenstein, A. Wahrhaftig und H. Eyring. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **38**, 667 (1952)
- Rosk88. M. Rosker, M. Dantus und A. Zewail, Femtosecon realtime probing of reactions 1. the technique. *J. Chem. Phys.* **89**, 6113 (1988)
- Ross03. P. Rosse und J. L. Loizeau, Use of single particle counters for the determination of the number and size distribution of colloids in natural surface waters. *Coll. Surf. A* **217**, 109 (2003)
- Rutz96. S. Rutz, *Femtosekundenspektroskopie zur Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren und -trimeren*, Phd, FU (1996)
- Ryan96. J. N. Ryan und M. Elimelech, Colloid mobilization and transport in groundwater. *Coll. Surf.* **107**, 1 (1996)
- Sche96. F. J. Scherbaum, R. Knopp und J. I. Kim, Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic beakdown detection. *Appl. Phys. B* **63**, 299 (1996)
- Schm04. A. Schmitt, B. A. Bushaw und K. Wendt, Determination of the ¹⁵⁴Sm ionization energy by high-precision laser spectroscopy. *Journal of Physics B* **37**, 1633 (2004)
- Scho03. A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude und P. Ewart, Cavity ring-down measurements in flames using a single-mode tunable laser system. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **77**, 101 (2003)
- Smit00. C. Smith, 239pu/240pu isotope ratios can be determined using libs. *Actinide Research*

- Quarterly* **2000**, 1 (2000)
- Smol16. M. v. Smoluchowski, Drei vortrage ber diffusion, brownsche molekularebewegung und koagulation von kolloidteilchen. *Phys. Z.* **17**, 557 (1916)
- Sned97. J. Sneddon, *Lasers in analytical atomic spectroscopy*. VCH, New York, 12 Auflage (1997)
- Soro60. P. Sorokin und M. Stevenson, Stimulated infrared emission from trivalent uranium. *Phys.Rev.Lett.* **5**, 557 (1960)
- Soto01. J. Soto-Guerrero, D.Gajdosova und J. Havel, Uranium oxide clusters by laser desorption ionization during maldi-tof ms analysis of uranium (vi). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **249**, 139 (2001)
- Stel04. K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Mejean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian und L. Woste, Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3977 (2004)
- Stua96. B. Stuart, M. Feit, S. Herman und A. Rubenchik, Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B* **53**, 1749 (1996)
- Tayl95. D. M. Taylor, Environmental plutonium in humans. *Applied Radiation and Isotopes* **46**, 1245 (1995)
- Than00. N. M. Thang, R. Knopp, H. Geckeis, J. I. Kim und H. P. Beck, Detection of nanocolloides with flow-field flow fractionation and laser-induced breakdown detection. *Anal. Chem.* **72**, 1 (2000)
- Trau92. N. Trautmann, Detection and speciation of trace amounts of neptunium and plutonium; in L. R. Morss & J. Fuger (Ed.): *Transuranium elements: a half century. American Chemical Society* Seiten 159–167 (1992)
- Trau04. N. Trautmann, G. Passler und K. D. A. Wendt, Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378**, 348 (2004)
- Tuni04. C. Tuniz, U. Zoppi und M. A. C. Hotchkis, Sherlock Holmes counts the atoms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **213**, 469 (2004)
- Uni01. Depleted Uranium in Kosovo - Post-conflict Environmental Assessment (2001)
- Walt02. C. Walther, C. Bitea, W. Hauser, J. I. Kim und F. J. Scherbaum, Laser-induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration. *Nucl. Instr. Meth. B* **195**, 374 (2002)
- Walt03a. C. Walther, Comparison of colloid investigations by single particle analytical techniques - a case study on thorium-oxyhydroxides. *Coll. Surf. A, invited* **217**, 81 (2003)
- Walt03b. C. Walther, W. Hauser, H. Geckeis und T. Fanghänel, Die laser-induzierte breakdown detektion zur analytik von aquatischen kolloiden im ultraspurenbereich. *FZK Nachrichten* **35**, 179 (2003)
- Walt04. C. Walther, H. R. Cho und T. Fanghänel, Measuring multimodal size distributions of aquatic colloids at trace concentrations. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6329 (2004)
- Walt06. C. Walther, S. Büchner, M. Filella und V. Chanudet, Probing particle size distributions in natural surface waters from 15 nm to 2 μ m by a combination of libd and single particle counting. *J. Coll. Interf. Sci.* **301**, 532 (2006)
- Walt07. C. Walther, H. R. Cho, C. M. Marquardt, V. Neck, A. Seibert, J. I. Yun und T. Fanghänel, Hydrolysis of plutonium(iv) in acidic solutions: No effect of hydrolysis on absorption-spectra of mononuclear hydroxide complexes. *Radiochim. Acta* **95**, 7 (2007)
- Watt80. R. L. Watters, D. N. Edginton, T. E. Hakonson, W. C. Hanson, M. H. Smith, F. W. Whicker und R. E. Wildung, Synthesis of the research literature. in *W. C. Hanson: Transuranic elements in the environment* Seiten 1–44 (1980)
- Wend99. K. Wendt, K. Blaum, B. A. Bushaw, C. Grüning, R. Horn, G. Huber, J. V. Kratz, P. Kunz, P. Müller, W. Nörtershäuser, M. Nunnemann, G. Passler, A. Schmitt, N. Trautmann und W. Waldek, Recent developments in and applications of resonance ionization mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **364**, 471 (1999)
- Wend00. K. Wendt, N. Trautmann und B. A. Bushaw, Resonance laser ionization mass spectro-

- metry: An alternative to AMS? *Nuclear Instruments and Methods in Physics B* 172, 162 (2000)
- Würf95. P. Würfel, *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg (1995)
- Yun02. J. I. Yun, R. Klenze und J. I. Kim, Laser-induced breakdown spectroscopy for the in situ multi-element analysis of highly radioactive glass melt: Part i. characterization and evaluation of the system. *Appl. Spectr.* 999, 999 (2002)
- Zewa88. A. Zewail, Laser femtochemistry. *Science* 242, 1645 (1988)
- Zewa94. A. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, Vol. 1 u. 2 von *World Scientific Series in 20th Century Chemistry*. World Scientific, Singapore (1994)

Abbildungsverzeichnis

1.1	NH ₃ Molekül	5
1.2	Optische Pinzette	13
2.1	Schwingungsmoden in einem Volumen Ω	18
2.2	Besetzungsinversion	21
2.3	Inversion bei entarteten Zuständen	21
2.4	Spektralfunktion im Hohlraum	23
2.5	Resonator	25
2.6	Laser Resonator und Wellenfronten	30
2.7	Laser Resonator-Moden	32
2.8	Verteilung des elektrischen Feldes im Laser Resonator	33
2.9	Intensitäts Isolinien eines fokussierten Gauss'schen Strahls	35
2.10	Divergenz	36
2.11	Räumliche und zeitliche Kohärenz	37
2.12	Zeitliche Kohärenz	38
2.13	Das Michelson Interferometer	39
2.14	Kohärenzvolumen	41
3.1	Impulsübertrag	44
3.2	Polardiagramme der Rayleigh Streuung	46
3.3	Molekül	46
3.4	Formfaktor eines Moleküls	49
3.5	Formfaktor für verschiedene Geometrien	49
3.6	Meßaufbau eines Laser-Streulichtphotometers	50
3.7	Winkelverteilung des Mie-Streulichts	51
3.8	Mie-Streulichtintensität als Funktion des Teilchendurchmessers	52
3.9	Intensitätsverteilung des Streulichts	52
3.10	Energieniveauschema des He-Ne Lasers	54
3.11	Energieniveauschema des Ar ⁺ Lasers	56
3.12	Kolloide im Grundwasser	57
3.13	Schematischer Aufbau des 'single particle counters'	58
3.14	Kolloidgrößenverteilung in natürlichen Wässern	60
3.15	Quantum Beats	64
3.16	Dopplerverschiebung von Streulicht	67
3.17	Frequenzspektrum des Streulichts	68
3.18	Double Layer von Kolloiden	69
3.19	Frequenzspektrum bei der Mikroelektrophorese	70
3.20	Termschema des N ₂ -Lasers	71
3.21	Potential des Excimer-Moleküls	73
3.22	Vibratorische Ramanbanden	76
3.23	Rotationsspektrum eines zweiatomigen Moleküls	78
3.24	Termschema bei diversen Raman Prozessen	79
3.25	Laser-Raman-Spektrometer	82

3.26	Termschema CARS	83
3.27	Impulsübertrag bei CARS	83
3.28	Experimenteller Aufbau bei CARS	84
3.29	Beispiel CARS	85
4.1	Lineare Methoden	87
4.2	Abregungsmechanismen nach Photoabsorption	87
4.3	Intra Cavity Absorption	90
4.4	Cavity Ring-Down Spektroskopie	92
4.5	Opto-Akustische Methoden	93
4.6	Schematisch Darstellung der Fluoreszenz	95
4.7	Jablonski-Diagramm der Fluoreszenz	98
4.8	Die Spiegel Regel	99
4.9	Stokes' Shift verschiedener Lösungsmittel	100
4.10	Fluoreszenzlebensdauer	101
4.11	Statisches und dynamisches Quenching	103
4.12	Absorptions- und Emissionsbanden eines Laserfarbstoffes	105
4.13	4-Niveausystem eines Farbstoffmoleküls	106
4.14	Prinzip eines Farbstofflasers	107
4.15	Ordentlicher und außerordentlicher Strahl im doppelbrechendem Kristall	110
4.16	Dispersion beim doppelbrechenden Kristall	111
4.17	Nichtlineare Koeffizienten von Verdopplern	112
4.18	Phasenanpassungswinkel von BBO	113
4.19	Der optische parametrische Oszillator	114
4.20	Energieniveauschema des U^{3+} -Lasers	116
4.21	Energieniveauschemata einiger Actiniden	118
4.22	Absorptionsspektren einiger Actiniden	119
4.23	TRLFS am Cm^{3+}	121
4.24	Quenchverhalten am Cm^{3+}	122
4.25	Energieniveauschema des Cm^{3+}	123
4.26	Emissionsspektren von $(Cm^{3+}:Y(H_2O)_9)(BrO_3)_3$ und $(Cm^{3+}:Y(H_2O)_8)Cl_315$ -crown-5	124
4.27	Anregungsspektren von $(Cm^{3+}:Y(H_2O)_8)Cl_315$ -crown-5	125
4.28	Prinzip des Q-switch	127
4.29	Prinzip des Modelocking	128
4.30	Prinzip der KLM	131
4.31	Ti:Sa Laser mit KLM	132
4.32	Pulsverbreiterung	133
4.33	Anomale Dispersion	134
4.34	Pulskompression	135
4.35	fs-TRLFS an Dihydroxobenzoesäure	136
4.36	Stern-Volmer Plot des U(VI)-dihydroxobenzoesäure Komplexes	137
4.37	Komplexbildungskonstante des U(VI)-dihydroxobenzoesäure Komplexes als Funktion des pH	138
4.38	Prinzip eines Pump-probe Experiments	139
4.39	Schema eines Pump-probe Experiments	140

4.40	Setup eines Pump-probe Experiments	141
4.41	Pseudorotation des Na ₃	142
4.42	Zeitspektrum des Na ₃ und Fouriertransformierte	143
4.43	Wellenpakete bei der Propagation im Na ₃	144
5.1	Bindungsenergie pro Nukleon	146
5.2	Plasmen	149
5.3	Maxwell Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten	150
5.4	Wirkungsquerschnitte für Kernfusion	151
5.5	Leistungsdichte bei der Kernfusion	152
5.6	Lawson-Kriterium	153
5.7	Plasma-Zündkurve	154
5.8	Pelletheizung bei der Trägheitsfusion	156
5.9	Niveauschema des Nd ³⁺ -Ions	158
5.10	Absorptions- und Emissionsspektrum des Nd ³⁺ -Ions	159
5.11	Layout des NIF	160
5.12	Zeitliches Profil des NIF	161
5.13	Impressionen vom NIF	162
5.14	Impressionen vom NIF2	163
5.15	Niveauschema des CO ₂ -Lasers	165
5.16	TEA Laser	166
5.17	Prinzip des Raman Shifters	168
5.18	Pulsverlauf und Konversionseffizienz des Raman Shifters	169
5.19	Potentialverzerrung angeregter Moleküle	170
5.20	MPD von UF ₆	172
5.21	Resonanzionisation von Uran	173
6.1	Verschiedene Anregungsschemata für die Resonanzionisation	176
6.2	Experimenteller Aufbau der RIMS	178
6.3	Darstellung eines panzerbrechenden Urangeschosses	181
6.4	RIMS-Massenspektrum einer Plutoniummessung an Uranmunition	182
6.5	MALDI Ablationsprozeß	184
6.6	Kombination MALDI-RIMS	185
7.1	Prozesse bei der Laserablation	188
7.2	Aufbau einer LA ICP MS	191
7.3	Laserablationskrater bei verschiedenen Wellenlängen	192
7.4	Quantitative Elementanalyse mit der LA ICP MS bei verschiedenen Wellenlängen	193
7.5	Aufbau eines Echelle Spektrometers	195
7.6	Aufbau einer LIBS zur Untersuchung hochaktiver Glasschmelzen	196
7.7	Emissionsspektrum eines Abfallsimulatglases	197
7.8	LIBS Emissionsspektrum von ²³⁹ Pu/ ²⁴⁰ Pu	199
7.9	Schema der Plasmabildung an Kolloiden	200
7.10	Entwicklung des Plasmas bei LIBD	201
7.11	LIBD setup	202
7.12	Flussdichteverteilung im Laserfokus und optische LIBD	203

7.13	Mobile LIBD Anlage	204
7.14	Beobachtung von Kolloidmigration mit LIBD	205
7.15	Kolloidgrößenverteilungsmessung mit der LIBD	206
7.16	Plutonium Löslichkeitsmessung mit der LIBD	208
8.1	Bandstruktur eines Halbleiters	210
8.2	Potentialschema eines Halbleiters	211
8.3	Dotierungsverlauf in einem p-n Übergang	213
8.4	Potentialverlauf in einem p-n Übergang	214
8.5	Besetzungsinversion eines Halbleiterlasers	215
8.6	Aufbau einer Laserdiode	216
8.7	Kramers Kronig Relation	217
8.8	Gauss und Lorentzprofil	219
8.9	Voigtprofil	221
8.10	Druckverbreiterung	223
8.11	Prinzip der ‚harmonic detection‘	224
8.12	Zentrale und verstimmte harmonische Detektion	225
8.13	PLL Signal der harmonischen Detektion	226
8.14	Vergleich homodyner mit heterodyner Detektion	227
8.15	Ozonmessung mittels heterodyner Detektion	227
8.16	Titan Saphir Laser: Absorptionsprofil	228
8.17	LIDAR Prinzip	230
8.18	DIAL Beispiel	231
A.1	Molekülorbitale	239

Tabellenverzeichnis

1.4	Lasertypen	9
1.5	Laser-Emissionswellenlängen	10
1.6	Leistungsdichten verschiedener Lichtquellen	11
3.1	Physikalische Größen von Licht	43
3.2	Lichtstreuprozesse	44
3.3	Parameter des N ₂ -Lasers	72
4.1	Detektionsgrenzen der Laserabsorption	89
4.2	Detektionsgrenzen Optokalorimetrischer Methoden	94
4.3	Vergleich linearer Spektroskopie-Methoden	97
4.4	Zerstörschwellen von Verdopplern	113
6.1	Mögliche Ionisationsschritte für die RIMS mit Wirkungsquerschnitten	177
6.2	Anregungsleiter Plutonium für das Titan-Spahir-Lasersystem	179
6.3	Mittels RIMS bestimmte Isotopenverhältnisse des Pu in Urangeschossen	182
8.1	Nachweisbare Stoffe mit LIDAR	234

Glossary

The glossary is divided into two parts. First, all variables and symbols are defined ('Symbols') and units are given where it is not obvious. Greek and mathematical symbols precede latin letters. The second part ('Expressions') comprises short explanations of technical terms. Cross-references are marked by an arrow (\rightarrow) and *italic* font; '*c.f.*' hints at a complementary term. More detailed information is found in the text. Therefore references to the pages of first occurrence are made.

Symbols

- α (Spektraler) Absorptionsgrad (Eq. (2.0)) [p. 15]
- α Spektraler Absorptionsgrad eines Körpers (dimensionslos) (Eq. (2.2)) [p. 16]
- α_P Polarisierbarkeit (Eq. (3.4)) [p. 45]
- \bar{E} = $h\nu$ Energie eines Quants (Eq. (2.0)) [p. 15]
- \bar{F} Elektrischer Dipoloperator [C^2m^2] (Eq. (4.42)) [p. 117]
- \bar{M} Magnetischer Dipoloperator (Eq. (4.42)) [p. 117]
- \mathcal{E} Amplitude einer Lichtwelle (Eq. (2.71)) [p. 39]
- \mathcal{E} Elektrische Feldstärke (Eq. (2.57)) [p. 31]
- \mathcal{I} Inversion: $\mathcal{I} = N_m - N_n$ (Eq. (2.50)) [p. 27]
- \mathcal{I} Trägheitsmoment (eines Moleküls) (Eq. (A.5)) [p. 240]
- $\chi^{(n)}$ Koeffizienten der (nichtlinearen) Suszeptibilität [$m^{(n-1)}V^{-(n-1)}$] (Eq. (4.31)) [p. 109]
- $dcoll/d\varnothing$ Differentielle Partikelzahldichte (Eq. (3.25)) [p. 59]
- δ Winkel des einhüllenden Kegels der Fresnelzone (Eq. (2.76)) [p. 41]
- $\Delta\lambda$ Spektrale Bandbreite (Wellenlänge) (Eq. (2.70)) [p. 38]
- $\Delta\nu$ Spektrale Bandbreite (Frequenz) (Eq. (2.70)) [p. 38]
- δ_R Beugungsverlust im Resonator bei einfachem Durchlauf (Eq. (2.59)) [p. 32]
- ΔA Fläche der ersten Fresnelzone. Kohärenzfläche (Eq. (2.74)) [p. 40]
- Δp_x Impulsunschärfe in x Richtung (\perp Ausbreitungsrichtung) (Eq. (2.79)) [p. 41]
- Δp_y Impulsunschärfe in y Richtung (\perp Ausbreitungsrichtung) (Eq. (2.79)) [p. 41]
- Δp_z Impulsunschärfe in z Richtung (Ausbreitungsrichtung) (Eq. (2.78)) [p. 41]
- ΔS Fläche einer Strahlungsquelle (Eq. (2.74)) [p. 40]
- ϵ (Spektraler) Emissionsgrad einer Strahlungsquelle (dimensionslos) (Eq. (2.1)) [p. 16]
- ϵ_0 Vakuum-Dielektrizitätskonstante = $8.854187 \cdot 10^{-12} [F m^{-1}]$ (Eq. (3.1)) [p. 43]
- η Effizienz, Quantenausbeute [dim.los] (Eq. (4.4)) [p. 88]
- η Viskosität (Eq. (3.59)) [p. 68]
- $\eta(\omega)$ Imaginärteil des komplexen Brechungsindex. Proportional dem Abs.koeff. α (Eq. (8.20)) [p. 216]

- $\eta(\omega)$ Realteil des komplexen Brechungsindex' (Eq. (8.20)) [p. 216]
- $\eta(E)$ Ionisationsrate (Energie E) durch inverse Bremsstrahlung Einheit: s^{-1} (Eq. (7.14)) [p. 201]
- Γ Fluoreszenzzerfallsrate [s^{-1}] (Eq. (4.18)) [p. 101]
- Γ_i Rate der induzierten Emission (Eq. (2.32)) [p. 22]
- γ_L Selbstfokussierungs-Konstante: $\gamma_L = 0.5 \cdot 10^{-22} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$ (Eq. (4.57)) [p. 131]
- Γ_s Rate der spontanen Emission (Eq. (2.32)) [p. 22]
- Γ_{tot}^E Totale Emissionsrate (Eq. (2.34)) [p. 22]
- \hbar Plancksches Wirkungsquantum durch 2π (Eq. (2.16)) [p. 19]
- κ Absorptionsfaktor [cm^{-1}] (Eq. (4.1)) [p. 88]
- Λ Komponente des Gesamtdrehimpulses in Richtung der Molekülachse (Eq. (A.4)) [p. 239]
- λ Komponente des Bahndrehimpulses eines Elektrons in Richtung der Molekülachse (Eq. (A.4)) [p. 239]
- $|m\rangle$ Angeregter Zustand (Eq. (2.8)) [p. 17]
- $|n\rangle$ Grundzustand (Eq. (2.8)) [p. 17]
- μ_m MPI Wirkungsquerschnitt. Einheit: $\mu\text{m}^2 \text{W}^{-\text{m}} \text{s}^{-1}$ (Eq. (7.12)) [p. 201]
- ν Frequenz des Lichts (Eq. (1.0)) [p. 13]
- ν' Dopplerverschobene Lichtfrequenz (Eq. (2.46)) [p. 26]
- ν_D Volle Breite der Dopplerkurve (Eq. (2.47)) [p. 27]
- ν_k Frequenz einer Resonatormode (Eq. (2.38)) [p. 23]
- Ω Raumwinkelelement [ster] (Eq. (4.13)) [p. 94]
- Ω Volumen (Eq. (2.14)) [p. 18]
- ω Kreisfrequenz eines Photons = $2\pi\nu$ (Eq. (2.16)) [p. 19]
- Ω'_k Parameter radiale Anteile der f^N -Wellenfunktionen [m] (Eq. (4.43)) [p. 117]
- $\Phi_A(\nu)$ Absorbierte Strahlungsleistung (Eq. (2.2)) [p. 16]
- $\Phi_E(\nu)$ Einfallende Strahlungsleistung (Eq. (2.2)) [p. 16]
- ρ Dichte (Masse pro Volumen) (Eq. (3.16)) [p. 47]
- $\rho(\nu, T)$ Spektrale Energiedichte eines beliebigen Strahlers (Eq. (2.1)) [p. 16]
- ρ_M Anzahldichte von Molekülen pro Volumen (Eq. (3.15)) [p. 47]
- ρ_P Anzahl der Photonen pro Fläche [m^{-3}] (Eq. (3.1)) [p. 43]
- $\rho_S(\nu, T)$ Spektrale Energiedichte eines *schwarzen* Strahlers (Eq. (2.1)) [p. 16]
- Σ Komponente des Gesamtspins in Richtung der Molekülachse (Eq. (A.4)) [p. 239]
- τ_C Kohärenzzeit (Eq. (2.70)) [p. 38]
- θ Streuwinkel (Eq. (3.28)) [p. 61]

θ_D	Raumwinkel einer Lichtquelle (Eq. (2.69)) [p. 37]
$\vec{\mu}$	Elektrischer Dipol (Eq. (3.70)) [p. 77]
\vec{k}	Impuls (Eq. (2.15)) [p. 18]
\vec{k}	Wellenvektor $\vec{k} = \hat{k} \frac{2\pi}{\lambda} = \hat{k} \frac{\omega}{c} = \frac{E_{Phot}}{hc}$. Impulsübertrag bei Photoabsorption (Eq. (3.0)) [p. 43]
\vec{P}_D	Polarisation (Dichte der Dipolmomente) [Asm ²] (Eq. (4.31)) [p. 109]
\vec{p}_D	Dipolmoment (Eq. (3.4)) [p. 45]
\vec{P}	Polarisationsvektor des Lichts (Eq. (3.1)) [p. 43]
A	Fläche. Einheit: μm^2 (Eq. (7.12)) [p. 201]
A	Fläche (Eq. (2.6)) [p. 16]
a	Gitterkonstante im Impulsraum (Eq. (2.14)) [p. 18]
a	Thermische Leitfähigkeit. Einheit: m^2s^{-1} (Eq. (7.6)) [p. 189]
A_m^n	Einsteinkoeffizient der spont. Emission. Gleichbedeutend mit dem Übergangsmatrixelement von $ m\rangle$ nach $ n\rangle$. Einheit Frequenz: $[\text{s}^{-1}]$ (Eq. (2.11)) [p. 17]
B_m^n	Einsteinkoeffizient der induzierten Emission. Gleichbedeutend mit dem Übergangsmatrixelement von $ m\rangle$ nach $ n\rangle$ bei Wirkung eines Dipoloperators \mathcal{D} : $\langle m \mathcal{D} n \rangle$. Einheit $[\text{m}^3/\text{Js}]$ (Eq. (2.11)) [p. 17]
B_n^m	Einsteinkoeffizient der Absorption. Gleichbedeutend mit dem Übergangsmatrixelement von $ n\rangle$ nach $ m\rangle$ bei Wirkung eines Dipoloperators \mathcal{D} : $\langle n \mathcal{D} m \rangle$. Einheit $[\text{m}^3/\text{Js}]$ (Eq. (2.11)) [p. 17]
C	Konzentration (Eq. (3.18)) [p. 48]
c	Lichtgeschwindigkeit (Eq. (1.0)) [p. 13]
$C_A(\tau)$	Auto-Korrelationsfunktion (Eq. (2.73)) [p. 39]
c_P	Wärmekapazität Einheit: $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Eq. (7.6)) [p. 189]
D	Diffusionskonstante (Eq. (3.53)) [p. 67]
d	Räumliche Gitterkonstante (Eq. (2.14)) [p. 18]
d	Teilchendurchmesser (Eq. (3.9)) [p. 45]
d_L	Laser-Strahldurchmesser (Eq. (2.69)) [p. 37]
E	Energie Einheit: eV, J (Eq. (7.14)) [p. 201]
e	Elementarladung des Elektrons ($= 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) (Eq. (4.42)) [p. 117]
E_m	Energie des Zustandes $ m\rangle$ (Eq. (2.8)) [p. 17]
E_n	Energie des Zustandes $ n\rangle$ (Eq. (2.8)) [p. 17]
E_P	Laserpulsenergie [mJ] (Eq. (4.12)) [p. 93]
E_W	Elektronenaustrittsarbeit (work function) Einheit: eV (Eq. (7.1)) [p. 187]
E_{IP}	Ionisationsenergie (ehemals Ionisationspotential) eines Atoms. Einheit: eV (Eq. (7.3)) [p. 187]

- f Brennweite einer Linse (Eq. (2.70)) [p. 38]
- $g^{(2)}(\tau)$ Autokorrelationsfunktion bei PCS (Eq. (3.50)) [p. 66]
- g_i $1 - l/R_1$ g Faktor des Spiegels 'i' im Resonator der Länge l (Eq. (2.59)) [p. 32]
- g_m Entartungsparameter des Zustandes $|m\rangle$ (Eq. (2.31)) [p. 21]
- g_n Entartungsparameter des Zustandes $|n\rangle$ (Eq. (2.31)) [p. 21]
- h Plancksches Wirkungsquantum $= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js} = 4.135 \text{ eVfs}$ (Eq. (2.16)) [p. 19]
- I Leistungsdichte. Einheit: $\text{W}\mu\text{m}^{-2}$. ($=P/A$) (Eq. (7.12)) [p. 201]
- I_{PM} Photomultiplierstrom (Eq. (3.44)) [p. 65]
- k Index einer Resonatormode (Eq. (2.38)) [p. 23]
- k_B Boltzmann Konstante (Eq. (2.17)) [p. 19]
- k_M Molarer Absorptionskoeffizient. $[\text{mol}^{-1}\text{cm}^2]$ (Eq. (8.25)) [p. 217]
- k_V Vaporisationsrate Einheit: $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Eq. (7.7)) [p. 189]
- L Kantenlänge (Eq. (2.14)) [p. 18]
- l Resonatorlänge (Eq. (2.51)) [p. 28]
- L_C Kritische Leistung für Selbstfokussierung (Eq. (4.58)) [p. 132]
- l_C Kohärenzlänge (Eq. (2.70)) [p. 38]
- L_V Latente Wärme für Vaporisation. Einheit: Jkg^{-1} (Eq. (7.6)) [p. 189]
- M Molgewicht (Eq. (3.15)) [p. 47]
- n Brechungsindex (Eq. (2.67)) [p. 35]
- N_e Elektronenanzahl (dim.less) (Eq. (7.12)) [p. 201]
- N_F Fresnelzahl (Eq. (2.59)) [p. 32]
- n_L Änderung des Brechungsindex bei Selbstfokussierung (Eq. (4.57)) [p. 131]
- N_M Anzahl neutraler Moleküle (dim.los) (Eq. (7.12)) [p. 201]
- N_m Anzahl der Systeme im angeregten Zustand $|m\rangle$ (Eq. (2.8)) [p. 17]
- n_m Räumliche Dichte der Besetzungszahl N_m (Eq. (2.55)) [p. 29]
- N_n Anzahl der Systeme im Grundzustand $|n\rangle$ (Eq. (2.8)) [p. 17]
- n_n Räumliche Dichte der Besetzungszahl N_n (Eq. (2.55)) [p. 29]
- N_P Anzahl der Photonen (Eq. (3.1)) [p. 43]
- N_{Abs} Anzahl d. Absorptionen (Eq. (2.11)) [p. 17]
- N_{AV} Avogadrozahl (Eq. (3.16)) [p. 47]
- N_{Ind} Anzahl d. ind. Emissionen (Eq. (2.11)) [p. 17]
- N_{spo} Anzahl d. spont. Emissionen (Eq. (2.11)) [p. 17]
- P Intensität einer Lichtwelle. $P \propto \mathcal{E}^2$ (Einheit einer Leistung) (Eq. (2.71)) [p. 39]

- P Leistung. Einheit: W (Eq. (7.12)) [p. 201]
- p Impulsstrom [Jm^{-3} (Eq. (3.1)) [p. 43]
- p Resonatormode mit Zahl der Knoten p (Eq. (2.51)) [p. 28]
- $P(\nu)$ Strahlungsleistung (Eq. (2.49)) [p. 27]
- P_O Oszillatorstärke. [Jm^2] bzw. [$\text{eV}\text{\AA}^2$] \rightarrow *Thomas-Reiche-Kuhn Regel* (Eq. (4.42)) [p. 117]
- P_S Strahlungsleistung einer gestreuten Lichtwelle (Eq. (3.8)) [p. 45]
- q Axiale Modenzahl. Ganze positive Zahl (Eq. (2.60)) [p. 33]
- q Resonatormode mit Zahl der Knoten q (Eq. (2.51)) [p. 28]
- R Hydrodynamischer Radius (Eq. (3.59)) [p. 68]
- $R(\nu, T) d\nu$ Spezifische Ausstrahlung pro Fläche A (Eq. (2.6)) [p. 16]
- r_0 Abstand der Atomkerne im Grundzustand eines zweiatomigen Moleküls (Eq. (A.4)) [p. 238]
- R_i Krümmungsradius des Spiegels 'i' (Eq. (2.59)) [p. 32]
- r_S Spiegelradius (Eq. (2.58)) [p. 31]
- R_{DL} Beugungsbegrenzter Durchmesser im Gauss'schen Fokus (Eq. (2.70)) [p. 38]
- S Energiestromdichte, Betrag des Poynting Vektors [Wm^{-2}] (Eq. (3.1)) [p. 43]
- $S(\nu)$ Spektralfunktion abhängig von Lichtfrequenz ν (Eq. (2.35)) [p. 23]
- $S_D(\nu)$ Dopplerverbreiterte spektrale Linienform (Eq. (2.47)) [p. 27]
- S_T Totaler Absorptionskoeffizient. [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$] (Eq. (8.26)) [p. 217]
- T Temperatur (Eq. (2.0)) [p. 15]
- t Zeit Einheit: s (Eq. (7.13)) [p. 201]
- t_w Wechselwirkungszeit (Eq. (2.40)) [p. 25]
- v Geschwindigkeit (Eq. (1.0)) [p. 13]
- v Schwingungsquantenzahl (Eq. (A.4)) [p. 239]
- V_p Volumen des Impulsraums (Eq. (2.81)) [p. 42]
- W Energie, Arbeit (Eq. (2.8)) [p. 17]
- Z Zustandssumme oder Anzahl von Zuständen (Eq. (2.36)) [p. 23]
- z_D Optische Dicke. $z_D = [C]L[\text{molcm}^{-2}]$ (Eq. (8.25)) [p. 217]
- J Rotationsquantenzahl im Molekül (nicht mit Gesamtdrehimpuls im Atom zu verwechseln)
) (Eq. (A.4)) [p. 239]
- K' Komplexbildungskonstante [dimensionslos] (Eq. (4.60)) [p. 137]
- L Gesamtbahndrehimpuls eines Systems aus mehreren Elektronen mit Einzelbahndrehimpuls l_i (Eq. (3.23)) [p. 53]
- l Bahndrehimpulsquantenzahl eines Elektrons (Eq. (3.23)) [p. 53]

- P Parität, Symmetrie gegen Raumspiegelung (Eq. (A.4)) [p. 239]
- S Gesamtspin eines Systems aus mehreren Elektronen mit Einzelspin s_i (Eq. (3.23)) [p. 53]
- s Spinquantenzahl eines Elektrons (Eq. (3.23)) [p. 53]
- Z Kernladungszahl (Eq. (4.43)) [p. 118]

Expressions

Besetzungsinversion *Population Inversion* in physics, the redistribution of atomic energy levels that takes place in a system so that laser action can occur. At finite temperature the relative fraction of atoms in excited states (population) follows the Boltzmann distribution law with the majority of atoms in low energy states. Higher levels are less populated. Although absorption and emission of energy is a continuous process, the statistical distribution (population) of atoms in the various energy states remains constant. When this distribution is disturbed by preferentially ‘pumping’ atoms to higher energy levels at the cost of lower ones, a population inversion is achieved in which more atoms will exist in the higher energy states than in the lower. (Eq. (1.0)) [p. 5]

Breakdown threshold The lowest power density I_t that suffices to initiate a breakdown for a colloid of certain properties (size, \rightarrow *MPI cross-section*, \rightarrow *ionisation energy*). *B.t.* is also equally used for the lowest mean power (P_t) of a laser or the lowest pulse energy (E_t) which initiates a breakdown. (Eq. (7.14)) [p. 202]

Brewster Winkel *Brewster’s angle*. When light passes a transparent surface a certain fraction is reflected, depending on polarization and angle of incidence. For parallel polarized light (i.e. polarized in the plane of reflection) the reflection is suppressed completely for Brewster’s angle Φ_B , given by $\tan \Phi_B = n$. (n is the index of refraction). This is because the atoms polarized by the light wave do not emit radiation perpendicular to their plane of oscillation. See Figure 3.2 (Eq. (3.23)) [p. 55]

Dispersion, anomale Dispersion, irregular. The refractive index decreases for increasing frequency of the light $\delta n/\delta \omega < 0$. Valid for the far infrared and radio region of the electromagnetic spectra, for exotic materials in the optical region and optical elements for pulse compression. (Eq. (4.58)) [p. 134]

Dispersion, normale Dispersion, regular. The refractive index increases for increasing frequency of the light $\delta n/\delta \omega > 0$ which is valid for most materials in the optical range. (Eq. (4.58)) [p. 134]

Divergenz Divergence. The divergence is a measure of spatial beam quality and describes the angle of a fan of rays. Unit mrad. (Eq. (2.67)) [p. 36]

Dopplerverbreiterung Doppler broadening. In analogy to the Doppler shift of an acoustic wave, the observed frequency of light increases (blue shift) when a light source moves towards an observer (or detector). If, in contrast, the light source moves away from an observer (or detector) the frequency of the observed light decreases (red shift). In the case of a thermal gas, the velocity of the atoms follows a Maxwell distribution with random orientation. There are atoms moving towards or away from the observer, causing red and blue shift of various extent, respectively. Averaging over a large number of atoms causes a continuous broadening of the atomic emission line, the Doppler broadening. (Eq. (2.44)) [p. 26]

Einsteinkoeffizient Coefficients for spontaneous emission A_m^n , stimulated emission B_m^n and absorption B_n^m . Refer to the respective symbols. (Eq. (2.11)) [p. 17]

Elastische Streuung Elastic scattering. Scattering process without energy loss (Eq. (3.3)) [p. 44]

- Emittanz, spektrale Brilliance, spectral. Measure of power/area (intensity) per unit wavelength (or frequency) of light. Defined ambiguously in literature. Often also power per (unit area x unit wavelength x unit solid emission angle). (Eq. (1.0)) [p. 11]
- Entartung Degeneration. Number of substates with equal energie. One example are the magnetic substates in absence of an external magnetic field and without (hyper)fine-interaction. (Eq. (2.31)) [p. 21]
- Entartungsparameter Degeneration parameter. Population number of one Eigenmode. (Eq. (2.33)) [p. 22]
- Exzimer Excimer. Molecule that is stable only in its excited states. The groundstate does not exist. Exploited for Excimer-Lasers by generating the excimers by electron impact. Population inversion is achieved intrinsically, since the molecule is unstable after photon-emission. Excimer-lasers are two level lasers. (Eq. (1.0)) [p. 7]
- Franck-Condon Prinzip The *Frank-Condon principle* states that electronic transitions take place in times that are very short compared to the time required for the nuclei to move significantly. Hence, the geometry does not change immediately upon an electric transition between two electronic states. If, in the case of absorption, the excited state needs a larger atomic distance of the nuclei inside a molecule than the ground state, the transition is strongly hindered due to low F.C. factors. In order for fluorescence to occur, the photoemission probability must be quite large, so only transitions of the same spin are allowed. For example, if the ground state is S_0 , then the fluorescing state would be S_1 . (Eq. (4.18)) [p. 96]
- Gruppengeschwindigkeits Dispersion group velocity dispersion (GVD). A fs-laser pulse contains light of a broad spectral range. In a normal dispersive medium the refractive index of blue light exceeds the one of red light and hence the red fraction of the pulse travels faster than the blue. This leads to a temporal broadening of the light pulse. (Eq. (4.58)) [p. 134]
- GVD siehe Gruppengeschwindigkeits Dispersion (Eq. (4.58)) [p. 134]
- Güteschaltung *Q-switch* A 'shutter' placed between the amplifying rod and the end mirrors of a laser can prevent laser action as long as it is closed. If conditions are otherwise correct for laser action and the shutter is suddenly opened, the stored energy is released as a giant pulse of light lasting only a few nanoseconds and having a peak power capacity that may be as high as several hundred megawatts. This is known as Q-switching. The Q-switch may be a mechanical shutter or, more usually, a liquid or solid optical shutter that is normally opaque but can be made transparent by the application of an electrical pulse. The shutter may also be an opaque dye which becomes transparent when exposed to laser light. (Eq. (1.0)) [p. 7]
- Huygenschen Elementarwellen HUYGENS' theorem. Huygens used for the description of light within the framework of wave propagation, the picture that a wavefront can be described as an infinite number of secondary spherical wavelets which evenate from every point of the wavefront. The position of the wavefront at any later time is the envelope of all such wavelets. If some parts of the wavefront are blocked, *e.g.* by a slit, the passing waves interfere and the typical refraction patterns caused by an optical slit experiment are described by integration of all spherical waves. (Eq. (2.67)) [p. 36]

- Induzierte Emission *Stimulated emission* Prerequisite for laser action. In addition to spontaneous photon emission an excited atom can be stimulated to emit a photon by the presence of a second photon of exactly the excitation energy. The emitted photon has the same properties as has the stimulating one, which results in monochromatic, coherent light. (Eq. (1.0)) [p. 5]
- Inelastische Streuung Inelastic scattering. Scattering process where energy is transferred from the photon to the scatterer (or *vice versa*) (Eq. (3.3)) [p. 44]
- Interkombinationsverbot *Prohibition of intercombination*. Transitions between terms of different multiplicity are forbidden. E.g. transitions from a singlet state to a triplet state can not be caused by emission or absorption of a photon (Eq. (A.4)) [p. 238]
- Kohärenz Coherence. When two beams of light can interact so as to produce interference fringes the visibility of which is unity, they are said to be perfectly coherent. When their interaction produces no fringes (but only photometric summation) they are said to be noncoherent or incoherent. (Eq. (2.67)) [p. 36]
- Kramers-Kronig Relation In the framework of the Drude model of electrons oscillating around an atomic core, the Kramers-Kronig relation quantifies the complex refractive index, i.e. η , the real index of refraction, and χ the imaginary part which corresponds to the absorptivity. (Eq. (8.21)) [p. 216]
- Laporte-Verbot *Laporte-forbidden* transitions ‘violate’ parity conservation. I.e. electric dipole transition between states of equal parity. See also *parity*. (Eq. (4.18)) [p. 98]
- Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy See LPAS (Eq. (4.12)) [p. 93]
- LIBD Laser Induced Breakdown Detection is a colloid detection method utilising plasma formation in the high field of a focused laser beam. The size distribution of colloids between 5 nm and 1000 nm of mass concentration down to 10^{-9}g dm^{-3} can be measured, often without sample pretreatment, both, in the laboratory as well as in field experiments. (Eq. (1.0)) [p. 13]
- LIBS Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Technique used for the elemental analysis of solids, liquids and gases. The sample is heated and vaporized by a the focused light of a pulsed laser. During the cooling of the hot (ionised) gas recombination processes lead to the emission of ionic and \rightarrow *atomic lines* (*c.f.* atomic emission) which allow the quantitative determination of element content. (Eq. (1.0)) [p. 13]
- LIDAR Light Direction and Ranging (Eq. (1.0)) [p. 13]
- LPAS Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy. Matter which absorbs light is heated, expands and causes an acoustic shock wave which can be detected by a sensitive microphone. The amplitude of the acoustic signal increases linearly proportionally with the concentration of absorbers and with the molar absorptivity (or photon absorption cross-section respectively). By scanning the excitation wavelength an optical absorption spectra is obtained, which in turn is used to quantify the amount of species present in the sample. LPAS is applicable to solids and liquids. The detection limit depends on the absorptivity and is typically 1.5 orders of magnitude lower than for UV-VIS detection. In contrast to UV-VIS, the measurement is not disturbed by \rightarrow *scattering* signals (*e.g.* due to colloids) since LPAS does not probe \rightarrow *extinction* but \rightarrow *absorption*. (Eq. (4.12)) [p. 93]

- MALDI Matrix assisted laser desorption ionization. MALDI is used for the investigation of delicate substances (*e.g.* large biomolecules) by 'soft ionization'. The substance is embedded into an organic matrix. The laser desorbs material from the surface and during the vaporization process the molecules are ionized. Subsequently the ions are mass-analyzed in a mass spectrometer. (Eq. (1.0)) [p. 13]
- MASER Device that produces and amplifies electromagnetic radiation mainly in the microwave region of the spectrum. The name is an acronym derived from 'microwave (or molecular) amplification by stimulated emission of radiation'. The first maser used a beam of ammonia molecules that passed along the axis of a cylindrical cage of metal rods, with alternate rods having positive and negative electric charge. The nonuniform electric field from the rods sorted out the excited from the unexcited molecules, focusing the excited molecules through a small hole into the resonator. The output was less than one microwatt (10^{-6} W) of power. (Eq. (1.0)) [p. 5]
- MPI cross-section Cross-section for multiphoton ionisation. Symbol μ_m . The product of MPI-cross-section times the m -th power of the \rightarrow *power density* I^m gives the ionisation rate (per unit time). Therefore the unit of the MPI cross-section is $\text{length}^{2m}\text{power}^{-m}\text{time}^{-1}$ (*e.g.* $\mu\text{m}^{2m}\text{W}^{-m}\text{s}^{-1}$). (Eq. (7.12)) [p. 201]
- Offener Resonator Open resonator. Resonator with reflecting surfaces only at both ends along beam propagation and not along the sides parallel to the beam. (Eq. (2.56)) [p. 30]
- Optische Dichte Optical density. Product of optical thickness and molar absorption coefficient k_M (Eq. (8.25)) [p. 217]
- Optische Dicke Optical thickness. Product of (molar) concentration and absorption length (Eq. (8.25)) [p. 217]
- Optisches Pumpen *optical pumping*. The use of light energy to raise the atoms of a system from one energy level to another. A system may consist of atoms having random individual magnetic spin quantum numbers. When optically pumped, the atoms will undergo a realignment of individual magnetic spins with respect to the direction of the light beam; that is, there will be a rearrangement of magnetic energy levels. (Eq. (1.0)) [p. 6]
- Parität *Parity* A wavefunction that changes its sign by inversion of the space coordinates has odd (negative) parity. A wavefunction which is symmetric with respect to the origin does not change its sign under space inversion and has even (positive) parity. (Eq. (4.18)) [p. 98]
- PCS(1) Photon correlation spectroscopy. PCS is used for the determination of particle size (*i.e.* hydrodynamic diameter) of particles in suspension. Particles move into the beam of a cw laser due to their Brownian motion and scatter light which is detected by a photon counter. The larger the particle is, the more slowly is its diffusion and hence the longer it stays in the laser beam and scatters photons. The time one particle scatters photons is obtained by calculating the so called self-correlation function of the photon-counter current. From this function the particle size is obtained. (Eq. (1.0)) [p. 13]
- PCS(2) By PCS, the *zeta potential* (particle charge) can be measured. An electric field is applied and particles experience a force which is proportional to their charge. Superimposed on

- the Brownian motion these particles move preferentially along the field lines. This directed movement is measured in the same manner as is the Brownian motion by PCS and from the mean velocity the charge is obtained when the hydrodynamic diameter is known from a measurement without electric field. It is worthwhile noting a different view of the PCS measurement. A particle which moves with v only a few cm s^{-1} causes a Doppler shift of the scattered light of the order of $v/c \sim 10^{-10}$. The signal of the photon counter can be looked at as the superposition of the incident and the frequency shifted light, which causes a beating of the order of $\nu_{\text{Light}}v/c \sim 10\,000\text{Hz}$. Hence PCS could be named high precision Doppler spectroscopy. (Eq. (1.0)) [p. 13]
- Phasenanpassung *Phase matching*. In a birefringent crystal ordinary and extraordinary beam have different indices of refraction n_O and n_A . n_A depends on the angle θ_P between crystal optical axis and beam direction while n_O does not. It is hence possible to match the indices of refraction of two beams of different wavelengths by tuning θ_P . Both light waves then travel with constant phase. Hence, this process is called *phase matching*. (Eq. (4.36)) [p. 112]
- Photon flux density Number of photons per second per unit area. Symbol ϕ . (Eq. (7.12)) [p. 201]
- Piezo receiver Microphone based on the piezoelectric effect. A piezo-crystal generates a voltage which is linearly proportional to the applied pressure. (Eq. (4.12)) [p. 93]
- Polarisierbarkeit, elektrische *Polarizability, electric*. When an electric field acts on a medium, a net force acts on the charge carriers in the medium and they try to follow the electric field lines and separate into opposite directions. This is called polarization of a medium and after the charge separation the body carries a polarization. The electric field can be static or periodic in time. The polarizability quantifies the efficiency of separating charges and depends on material and on the frequency of the electric field. (Eq. (3.3)) [p. 45]
- Power density Energy per second per unit area. Symbol I . (Eq. (7.12)) [p. 201]
- Poyntingvektor *Poynting vector*: $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \mathcal{E} \times \mathcal{H}$ and $|\vec{S}| = \epsilon_0 c \mathcal{E}^2$. $|\vec{S}|$ represents the amount of energy which crosses per second a unit area normal to the directions of \mathcal{E} and \mathcal{H} (Eq. (3.5)) [p. 45]
- Räumliche Kohärenz Spatial coherence. The term spatial coherence is used to describe partial coherence arising from the finite size of an incoherent source. Hence, for the equipath position for the addition of two beams, a coherence interval is defined as the separation of two points such that the absolute difference in path length is some prechosen value, e.g. $\lambda/4$. (Eq. (2.67)) [p. 36]
- Schmalbandigkeit Narrow spectral bandwidth (unit Hz or cm^{-1}). Typically GHz for fixed frequency ns- Lasers, Up to eV for ultra short Pulse Lasers and down to less than 1 Hz for cw lasers (Eq. (1.0)) [p. 11]
- Schwarzkörperstrahlung Blackbody radiation. Continuous electromagnetic radiation spectra of a body with absorptivity = 1 (ideal absorber/radiator) and defined temperature. Due to the quantum nature of light emission the *b.r.* spectra exhibits a maximum at $\lambda = 0.2898 \text{ cm K}^{-1}$ (Wien's law). (Eq. (2.0)) [p. 15]
- Spektrale Breite Spectral width of light. There is no true monochromatic light, but rather it comprises fractions of different wavelength. The spectral width is the difference between longest

wavelength ('red end') and shortest wavelength ('blue end'). The light might either form a continuous spectra or consist of several lines enveloped under an amplitude function with a finite spectral width. In the case of a laser this might be the spectral function of the medium which envelopes different resonator modes which are simultaneously present. (Eq. (2.67)) [p. 36]

Stabiler Resonator Stable Resonator. Laser resonator which refocuses the beam periodically by means of concave mirrors and exhibits relatively low diffraction losses. (Eq. (2.59)) [p. 32]

Stern-Volmer Gleichung The *Stern-Volmer equation* describes the decrease of the fluorescence intensity as a function of the concentration of quenchers (Eq. (4.24)) [p. 103]

Stimulierte Emission → Induzierte Emission (Eq. (2.0)) [p. 14]

Strahlungsdruck *Radiation pressure*. A photon of energy $h\nu$ carries a momentum $p = h\nu/c = \hbar k/(2\pi)$. When this photon is absorbed, the momentum is transferred to the absorber, which can be directly measured in the case of an absorbing atom and plays an important role during laser cooling. A light wave which consists of a large number of photons transfers their total momentum towards a macroscopic absorber and this momentum transfer is denominated '*Radiation pressure*'. (Eq. (3.1)) [p. 43]

Superradianz *superradiance*. When a population-inverted ensemble deexcites by spontaneous emission (fluorescence) instead of stimulated emission, the resulting light is neither coherent, nor monochromatic. Superradiance occurs when the lasing threshold is exceeded to far (depending on lifetime of the excited state) or when the seeding, *i.e.* the weak radiation that initiates stimulated emission, is not properly aligned. (Eq. (2.30)) [p. 21]

Thomas-Reiche-Kuhn Regel also *f-sum rule*. If we consider the optical absorption spectrum of a molecule, the integral of absorption cross-section over photon energy must not exceed $1.098 \text{ eV}\text{\AA}^2$ /electron. More precisely: One electron of a molecule accounts for a certain maximum oscillator strength of electric dipole transitions. From the moments of first order in a random phase approximation calculation follows $\int \sigma(E)dE = 2\pi^2 \frac{q^2 \hbar c}{4\pi\epsilon_0 \cdot mc^2} Z = 1.098 \text{ eV}\text{\AA}^2 Z$. (Eq. (4.18)) [p. 96]

Threshold → *breakdown threshold* (Eq. (7.14)) [p. 202]

Vier Niveau Laser *Four level laser*. Lasertype where the lasing medium is excited to a high lying state from which the upper lasing level is populated. Lasing action takes place to a third level which decays towards an even lower state (or the ground state). The latter depopulation process decreases reabsorption losses. (Eq. (3.23)) [p. 54]

Wirkungsquerschnitt (*Reaction*) *Cross-section*. This quantity, typically denominated σ or μ_n is used for describing the probability of a reaction and has the unit length^2 , e.g. cm^2 . The product of the cross-section and the flux density of reactants is the reaction rate: (Cross-section) x (number of photons/unit area per second) = rate of absorptions. For atomic photon absorption off resonance typical cross sections are $10^{-20} - 10^{16} \text{ cm}^2$. Older unit: $10^{16} \text{ cm}^2 = 1\text{\AA}^2$ (Eq. (3.3)) [p. 44]

Young-Experiment T. YOUNG, 1801. In this experiment, Young identified the phenomenon called interference. Observing that when light from a single source is split into two beams, and the two beams are then recombined, the combined beam shows a pattern of light and dark fringes,

Young concluded that the fringes result from the fact that when the beams recombine their peaks and troughs may not be in phase (in step). When two peaks coincide they reinforce each other, and a line of light results; when a peak and a trough coincide they cancel each other, and a dark line results. (Eq. (2.67)) [p. 37]

Zeitliche Kohärenz Temporal coherence $\tau_C = 1/\Delta\nu$. Artificially separation of the space- and time-dependent parts of the coherence function. Temporal coherence effects arise from the finite spectral width of the source radiation. A related coherence length l_C can also be defined as $c/\tau_C = \lambda^2/\Delta\lambda$, in which c is the velocity of light, λ is the wavelength, and $\Delta\lambda$ the wavelength bandwidth. Providing that the path differences in the beams to be added are less than this characteristic length, the beams will interfere. (Eq. (2.70)) [p. 38]

Index

- Übergang
 - erlaubt, 98
 - verboten, 98
- Überlagerung, homodyn, 64
- Ablationsprozeß, 187
- Absorptionskoeffizient, totaler, 217
- Actinidenspektroskopie, 116
- adaptive Optiken, 161
- AI, 177
- akustische LIBD, 203
- Anregung
 - selektive, 123
- Antistokes Licht, 77
- Argon-Ionen Laser, 7
- außerordentlicher Strahl, 111
- Auswahlregeln, 238
 - Atom, 238
 - Molekül, 240
- autoionisierenden Zustand, 177
- Autokorrelationsfunktion, normierte, 66
- Bandlücke, 209
- Besetzungsinversion, 5
- Bethe-Weizsacker-Zyklus, 147
- BLISS, 227
- Breakdown threshold, 202
- Brewster Winkel, 55
- Brillouin Streuung, 75
- Carnotit, 164
- CARS, 82
- cavity ring-down, 91
- CO₂ Laser, 7, 165
- delayed extraction, 183
- Detektion
 - heterodyn, 226
- Dichtefluktuation, 61
- Dispersion
 - nichtlineare, 131
- Dispersion, anomale, 134
- Dispersion, normale, 134
- Divergenz, 36
- doppelbrechender Kristall, 111
- Dopplerverbreiterung, 26
- Dotierung, 211
- Dynamische Lichtstreuung, 66
- Echelle Spektrometer, 194
- Effektive Zustandsdichte, 211
- Einstein Koeffizient, 17
- Einsteinkoeffizient, 17
- Elastische Streuung, 44
- Elektronenaustrittsarbeit, 187
- Elektronenemission
 - thermische, 187
- Elemententstehung, 147
- Emissionsgrad, 15
- Emittanz, spektrale, 11
- Energieverstärkung, 153
- Entartung, 21
- Entartungsparameter, 22
- Exciplex, 72
- Exzimer, 7, 72
- Exziplex, 72
- Farbstoff Laser, 7
- Farbstoff-Laser, 105
- Femtochemistry
 - Laser, 139
- Fermi-Energie, 210
- Figure Of Merit, 229

- Flugzeitmassenspektrometer, 174
- Fluoreszenz
 - Anisotropie, 104
 - Lebensdauer, 119
 - Zeitskala, 102
- Fluoreszenzdetektion, 94
- Fluoreszenzlebensdauern, 101
- Fluoreszenzspektroskopie, 86
 - Kurzzeit, 136
 - zeitaufgelöste, 120
- FOM, 229
- Forensik
 - nukleare, 181
- Fountain cavity, 159
- Fourierspektroskopie, 40
- Fragmentierender Zustand, 140
- Franck-Condon Faktoren, 96, 140
- Franck-Condon Prinzip, 96, 240
- Frequenz-Chirp, 134
- Frequenzverdopplung, 109
- Fusion, 146
 - Plasma, 149
- Fusionsleistungsdichte, 151

- Güteschaltung, 7, 127
- Gasdiffusion, 164
- Gaszentrifuge, 164
- Gaussprofil, 219
- Gold-Dampf Laser, 7
- group velocity dispersion, 134
- Gruppengeschwindigkeits Dispersion, 134
- GVD, 134

- Halbleiter Laser, 8
- Halbleiterlaser, 209
- He-Ne Laser, 7
- Heisenbergsche Unschärferelation, 218
- Helium-Neon Laser, 53
- Heterodyne Überlagerung, 64
- Homodyne Überlagerung, 64
- Hundschen Regel, 237
- Huygenschen Elementarwellen, 36
- hydrodynamische Radius, 68

- Induzierte Emission, 5
- Inelastische Streuung, 44
- Interkombinationsverbot, 238
- Intersystem-crossing, 99
- Intra Cavity Absorption, 89
- intrinsische Tragerdichte, 211
- Isobareninterferenz, 174
- Isotopentrennung, 164
 - mit MPDissoziation, 169
 - mit MPIonisation, 173

- Jablonski-Diagramm, 99
- jj-Kopplung, 236
- jl-Kopplung, 236
- Judd-Ofelt Theorie, 117

- Kernfusion, 146
- Kerr-Lens-Modelocking, 131
- Kimura-Gleichung, 122
- Kirchhoffsche Gesetze, 15
- KLM, 131
- Kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie, 82
- Kohärenz, 36
- Kohlendioxid Laser, 7, 165
- Kopplung
 - jj-, 236
 - jl-, 236
 - LS-, 236
 - Racah-, 236
 - Russel-Saunders-, 236
- Kramers-Kronig Relation, 216
- Kristall
 - doppelbrechender, 111
- Krypton-Ionen-Laser, 7
- Kupfer-Dampf Laser, 7

- Langmuir-Saha Gleichung, 187
- Laporte-Verbot, 98
- Laporteverbot, 98
- Laser Femtochemistry, 139
- Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy, 93
- Laser Induzierte Breakdown Spectroscopy, 194
- Laser Induzierte Photoakustische Detektion, 93
- Laser-induzierte Breakdown Detektion, 200

- Laserablation, 186, 191
 Lawson Kriterium, 152
 Lebensdauer
 Fluoreszenz, 101
 LIBD, 13, 200
 akustische, 203
 optische, 202
 LIBS, 13, 194
 LIDAR, 13, 229
 linearen optischen Methode, 86
 Linien-Abstimmbarkeit, 167
 Lorentzprofil, 218
 LPAS, 93
 LS-Kopplung, 236

 MALDI, 13, 183
 MASER, 5
 Massenspektrometrische Methoden, 174
 matrix assisted laser desorption ionisation, 183
 Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung,
 220
 Modenkopplung, 128
 passive, 130
 MPI cross-section, 201
 Multiphotonenionisation
 resonante, 173
 Multiplizität, 237

 NdYAG-Laser, 157
 Neodym Laser, 7
 nichtlineare Dispersion, 131

 Offener Resonator, 30
 OPO, 114
 selbsterregend, 115
 Optisch parametrischer Oszillator, 114
 Optische Dichte, 217
 optische Dichte, 217
 Optische Dicke, 217
 optische LIBD, 202
 Optisches Pumpen, 6
 optoakustische Spektroskopie, 93
 ordentlicher Strahl, 111

 p-pZyklus, 146

 parametrische Verstärkung, 115
 Pareto Größenverteilung, 59
 Parität, 98, 237
 Paritätsverbot, 98
 Pauli Verbot, 237
 PCS, 66
 PCS(1), 13
 PCS(2), 13
 Pechblende, 164
 Phasenanpassung, 112
 Photon Correlation Spectroscopy, 66
 Photon flux density, 201
 Piezo receiver, 93
 Plancksches Strahlungsgesetz, 19
 Plasma, 149
 Plasmabildung, 187
 Pockelszelle, 127
 Polarisierung
 außerordentliche, 111
 ordentliche, 111
 Polarisierbarkeit, elektrische , 45
 Power density, 201
 Poyntingvektor, 45
 Pseudorotation, 142
 Pu
 Spurenanalyse von, 180
 Pump-probe Technik, 139

 Quenching
 dynamisch, 102
 statisch, 102
 Quenching, 101
 Quenchprozeß, 102

 Räumliche Kohärenz, 36
 Racah-Kopplung, 236
 radiation trapping, 55
 Raman Shifter, 167
 Raman Spektroskopie, kohärent, 82
 Raman Streuung, 75
 Reaktionsparameter, 150
 Regressionsbestimmung
 multivariate, 197
 Resonanz-Raman Effekt, 81

- Resonanzionisationsmassenspektrometrie, 175
Richardson Gleichung, 187
RIMS, 175
Rubin Laser, 7
Russel-Saunders-Kopplung, 236
- Schmalbandigkeit, 11
Schwarzer Strahler, 15
Schwarzkörperstrahlung, 15
Schwebung, 64
Selbstfokussierung, 132
Selbstphasenmodulation, 134
selektive Anregung, 123
SHG , 109
Single Particle Counter, 59
Spektrale Breite, 36
Spektrometer
 Echelle, 194
Spiegel-Regel, 99
Spurenanalyse, 180
Stabiler Resonator, 32
Stefan-Boltzmann-Gesetz, 20
Stern-Volmer Gleichung, 103
Stickstoff Laser, 71
Stimulierte Emission, 14
Stoßverbreiterung, 220
Stokes Licht, 77
Stokes Verschiebung, 100
Strahlungsdruck, 43
Strahlungsgesetz, 19
Strahlungskühlung, 20
subbarrier fusion, 149
Superradianz, 21, 74
- TEA-Prinzip, 166
Thermische Strahlung, 15
Thomas-Reiche-Kuhn Regel, 96
Thomson Streuung, 189
Threshold, 202
Tieftemperatur-Fluoreszenzspektroskopie, 123
Titan-Saphir Laser, 228
TPI, 139
Trägheitseinschluß, 154
Trägheitsfusion, 145
- Tragerdichte
 intrinsische, 211
Tragheitseinschluss, 154
Trägheitsfusion, 154
Trennduse, 164
Trennfaktor, 164
TRLFS, 120
 bei tiefen Temperaturen, 123
Two photon ionization, 139
- Unschärferelation, Heisenbergsche , 218
Urananreicherung, 172
- Vaporisationsprozeß, 188
Verschiebung
 Stokes, 100
Verstärkung
 parametrische, 115
Vier Niveau Laser, 54
Vier-Wellen Mischung, 114
Voigtprofil, 221, 222
- Wien'sches Verschiebungsgesetz, 20
Wiener-Kintchine Theorem, 40
Wirkungsquerschnitt, 44
- Yellow Cake, 164
Young-Experiment, 37
- Zeitliche Kohärenz, 38
Zerfallskanal
 dunkler, 104
Zwei-Photonen Ionisation, 139