

Wolfgang Demtröder

Laser- spektroskopie

Grundlagen und Techniken

Dritte Auflage
Mit 489 Abbildungen

Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York

London Paris Tokyo

Hong Kong Barcelona

Budapest

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Emission und Absorption von Licht	5
2.1 Die Moden des elektromagnetischen Feldes in einem Hohlraum	5
2.2 Thermische Strahlung; Planck'sches Gesetz	8
2.3 Absorption, induzierte und spontane Emission, Einstein-Koeffizienten	10
2.4 Grundbegriffe der Strahlungsmessung	13
2.5 Linienspektren und kontinuierliche Spektren	18
2.6 Absorption und Dispersion	21
2.6.1 Klassisches Modell	21
2.6.2 Oszillatorenstärken und Einstein-Koeffizienten	24
2.7 Übergangswahrscheinlichkeiten	28
2.7.1 Lebensdauer angeregter Zustände	29
2.7.2 Semiklassische Behandlung der Übergangswahrscheinlichkeit	30
2.8 Kohärenz	31
2.8.1 Kohärenz eines Strahlungsfeldes	32
2.8.2 Zeitliche Kohärenz	33
2.8.3 Räumliche Kohärenz	34
2.8.4 Kohärenzvolumen	36
2.8.5 Kohärenz atomarer Zustände	38
3. Linienbreiten und Profile von Spektrallinien	41
3.1 Natürliche Linienbreite	42
3.2 Doppler-Verbreiterung	46
3.3 Stoßverbreiterung von Spektrallinien	50
3.4 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung	55
3.5 Sättigungsverbreiterung	56
3.5.1 Änderung der Besetzungsdichten durch optisches Pumpen	57
3.5.2 Sättigungsverbreiterung von Absorptionslinien	60
3.6 Flugzeit-Linienbreiten	61
3.7 Linienbreiten in Flüssigkeiten und Festkörpern	64
4. Experimentelle Hilfsmittel des Spektroskopikers	66
4.1 Spektrographen und Monochromatoren	67
4.1.1 Grundbegriffe	68
4.1.2 Prismen Spektrograph	73

4.1.3	Gitter-Spektrograph	75
4.2	Interferometer	80
4.2.1	Michelson-Interferometer	81
4.2.2	Vielstrahlinterferenz	85
4.2.3	Ebenes Fabry-Perot Interferometer	90
4.2.4	Dielektrische Vielfachschichten	95
4.2.5	Interferenzfilter	98
4.2.6	Konfokales Interferometer	99
4.2.7	Durchstimmbare Interferometer	102
4.2.8	Das Auflösungsvermögen von Spektrometern und Interferometern	106
4.3	Lyot-Filter	108
4.4	Moderne Methoden der Wellenlängen-Messung	112
4.4.1	Das Michelson-Lambdameter	112
4.4.2	Sigmameter	116
4.4.3	Computergesteuertes Fabry-Perot-Wellenlängenmeßgerät	118
4.4.4	Fizeau-Lambdameter	120
4.5	Detektoren	123
4.5.1	Thermische Detektoren	125
4.5.2	Photodioden	130
	a) Photoleiter	130
	b) Photovoltaische Detektoren	133
	c) Lawinendioden	134
	d) Schnelle Photodioden	136
4.5.3	Diodenarrays	138
4.5.4	Photomultiplier	140
	a) Zeitliche Schwankungen der einfallenden Lichtleistung	142
	b) Dunkelstrom des Photomultipliers	142
	c) Statistische Schwankungen des Multiplikationsfaktors δ und daher auch des Verstärkungsfaktors G	143
	d) Widerstandsrauschen	143
4.5.5	Bildverstärker und optische Vielkanal-Analysatoren	144
5.	Der Laser als spektroskopische Lichtquelle	147
5.1	Elementare Grundlagen des Lasers	147
5.1.1	Schwellwertbedingung	148
5.1.2	Bilanzgleichungen	150
5.2	Optische Resonatoren	152
5.2.1	Offene Resonatoren	153
5.2.2	Räumliche Modenstrukturen im offenen Resonator	155
5.2.3	Beugungsverluste offener Resonatoren	160
5.2.4	Stabile und instabile Resonatoren	161
5.2.5	Frequenzspektrum passiver optischer Resonatoren	164
5.3	Laser-Moden	167
5.3.1	Frequenzspektrum des aktiven Resonators	167
5.3.2	Beeinflussung der Modenfrequenz durch das aktive Medium	169

5.3.3	Verstärkungssättigung und Modenwechselwirkung . . .	171
5.3.4	Das Frequenzspektrum realer Mehrmoden-Laser	174
5.4	Experimentelle Realisierung von stabilen Einmoden-Lasern .	176
5.4.1	Linien-Selektion	176
5.4.2	Moden-Selektion	177
5.4.3	Intensitätsstabilisierung	184
5.4.4	Wellenlängenstabilisierung von Lasern	185
5.4.5	Kontrollierte Wellenlängendurchstimmung	192
5.4.6	Wellenlängeneichung	196
5.5	Linienbreiten von Einmoden-Lasern	198
5.6	Durchstimbare Laser	201
5.6.1	Halbleiterlaser	202
5.6.2	Spin-Flip-Raman-Laser	207
5.6.3	Durchstimbare Festkörperlaser	208
5.6.4	Farbzentrenlaser	210
5.6.5	Farbstoff-Laser	214
5.6.6	Excimer-Laser	223
5.7	Kohärente Strahlungsquellen durch nichtlineare Frequenzverdoppelung und Mischung	227
5.7.1	Grundlagen	227
5.7.2	Optische Frequenzverdopplung	230
5.7.3	Frequenzmischung	234
5.7.4	Differenz-Frequenz-Spektrometer	238
5.7.5	Optische Parametrische Oszillatoren	240
5.7.6	Raman-Frequenz-Konversion	243
6.	Doppler-begrenzte Absorptions- und Fluoreszenz- Spektroskopie mit Lasern	245
6.1	Vorteile des Lasers für die Spektroskopie	245
6.2	Empfindliche Nachweisverfahren	248
6.2.1	Frequenzmodulation des Lasers	248
6.2.2	Anregungsspektroskopie	251
6.2.3	Photoakustische Spektroskopie	253
6.2.4	Ionisationsspektroskopie	256
6.2.5	Optogalvanische Spektroskopie	261
6.2.6	Optothermische Spektroskopie	262
6.2.7	Absorptionsspektroskopie innerhalb des Laserresonators	265
6.3	Magnetische Resonanz- und Stark-Spektroskopie mit Lasern .	270
6.4	Geschwindigkeits-Modulations-Spektroskopie	273
6.5	Laserinduzierte Fluoreszenz	274
6.6	Vergleich zwischen den verschiedenen Verfahren	280
7.	Nichtlineare Spektroskopie	283
7.1	Lineare und nichtlineare Absorption	283
7.2	Sättigung inhomogen verbreiteter Absorptionsübergänge . . .	286
7.3	Sättigungsspektroskopie	292
7.4	Polarisations-Spektroskopie	301
7.4.1	Anschauliche Darstellung	301

7.4.2	Die Frequenzabhängigkeit des Polarisations-Signals . . .	302
7.4.3	Größe der Polarisations-Signale	306
7.4.4	Empfindlichkeit der Polarisations-Spektroskopie . . .	309
7.5	Mehr-Photonen-Spektroskopie	311
7.5.1	Grundlagen der Zweiphotonen-Absorption	311
7.5.2	Doppler-freie Zweiphotonen-Spektroskopie	314
7.5.3	Abhängigkeit des Zweiphotonen-Signals von der Fokussierung	318
7.5.4	Mehrphotonen-Spektroskopie	320
7.6	Anwendungs-Beispiele und spezielle Techniken der nichtlinearen Spektroskopie	321
8.	Laser-Raman Spektroskopie	327
8.1	Grundlagen	327
8.2	Neuere Techniken der Linearen Raman-Spektroskopie . . .	331
8.3	Nichtlineare Raman-Spektroskopie	335
8.3.1	Induzierte Raman-Streuung	335
8.3.2	Kohärente Anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS)	340
8.3.3	Hyper-Raman-Effekt	343
8.4	Anwendungen der nichtlinearen Raman-Spektroskopie . . .	344
9.	Laserspektroskopie in Molekularstrahlen	347
9.1	Reduktion der Doppler-Breite in kollimierten Strahlen	347
9.2	Abkühlung von Molekülen in Überschallstrahlen	354
9.3	Nichtlineare Spektroskopie in Molekularstrahlen	361
9.4	Kollineare Laserspektroskopie in schnellen Ionenstrahlen . .	364
9.5	Spektroskopie in kalten Ionenstrahlen	369
10.	Optisches Pumpen und Doppelresonanz-Verfahren	370
10.1	Optisches Pumpen	371
10.2	Optische/Radiofrequenz-Doppelresonanz	376
10.2.1	Grundlagen	376
10.2.2	Laser-Hochfrequenz-Doppelresonanz-Spektroskopie in Molekularstrahlen	378
10.3	Optische/Mikrowellen-Doppelresonanz	381
10.4	Optische/Optische Doppelresonanz	384
10.4.1	Vereinfachung komplexer Absorptionsspektren . . .	385
10.4.2	Stufenweise Anregung und Spektroskopie von Rydberg-Zuständen	389
10.4.3	Resonante induzierte Raman-Streuung	396
10.5	Spezielle Doppelresonanz-Techniken	399
10.5.1	Polarisations-Markierung	399
10.5.2	Mikrowellen/Optische Doppelresonanz- Polarisations-Spektroskopie	400
11.	Zeitaufgelöste Laserspektroskopie	401
11.1	Erzeugung kurzer Lichtpulse	401
11.1.1	Zeitverhalten gepulster Laser	401

11.1.2	Güteschaltung von Laserresonatoren	403
11.1.3	Modenkopplung und Pikosekundenpulse	407
	a) Aktive Modenkopplung	407
	b) Passive Modenkopplung	411
	c) Synchrones Pumpen	412
11.1.4	Erzeugung von Femtosekunden-Pulsen	415
	a) Der CPM-Farbstofflaser	416
	b) Optische Pulskompression	418
11.1.5	Solitonenlaser	422
11.1.6	Erzeugung leistungstarker ultrakurzer Pulse	424
11.2	Messung kurzer Lichtpulse	426
11.2.1	Streakkamera	426
11.2.2	Optischer Korrelator zur Messung kurzer Lichtpulse	428
11.3	Lebensdauermessungen mit Lasern	433
11.3.1	Die Phasenmethode	435
11.3.2	Messung der Abklingkurve nach Einzelpuls-Anregung	436
11.3.3	Die Methode der verzögerten Koinzidenzen	437
11.3.4	Lebensdauermessungen in schnellen Atom- und Ionenstrahlen	439
11.4	Messung schneller Relaxationsprozesse	442
12.	Kohärente Spektroskopie	444
12.1	„Level-Crossing“-Spektroskopie	445
12.1.1	Grundlagen	446
12.1.2	Quantenmechanisches Modell	449
12.2	Quantenbeat-Spektroskopie	450
12.3	Photonen-Echo	455
12.4	Optische Nutation und freier Induktions-Zerfall	460
12.5	Optische Pulszug-Interferenzspektroskopie	462
12.6	Kohärente Überlagerungsspektroskopie	464
12.7	Korrelations-Spektroskopie	466
12.7.1	Messung des Homodyn-Spektrums	469
12.7.2	Heterodyne Korrelations-Spektroskopie	471
13.	Laserspektroskopie von Stoßprozessen	472
13.1	Hochauflösende Laserspektroskopie der Stoßverbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien	473
13.1.1	Doppler-freie Spektroskopie von Stoßprozessen	474
13.1.2	Kombination verschiedener Techniken	476
13.2	Messung inelastischer Stoßquerschnitte durch LIF	478
13.2.1	Stoß-Satelliten im Fluoreszenzspektrum	478
13.2.2	Andere Verfahren zur Messung von Stößen im angeregten Zustand	481
13.2.3	Stöße zwischen angeregten Atomen	483
13.3	Spektroskopische Bestimmung inelastischer Stoßprozesse im elektronischen Grundzustand	486
13.3.1	Zeitaufgelöster Fluoreszenznachweis	487

13.3.2	Zeitaufgelöste Absorptions- und Doppelresonanz-Methoden	487
13.3.3	Stoß-Spektroskopie im Grundzustand mit kontinuierlichen Lasern	490
13.4	Spektroskopische Messung differentieller Stoßquerschnitte in gekreuzten Molekularstrahlen	493
13.5	Spektroskopie reaktiver Stoßprozesse	498
13.6	Stöße im Strahlungsfeld eines Lasers	502
14.	Neuere Entwicklungen in der Laserspektroskopie	506
14.1	Optische Ramsey-Resonanzen	506
14.1.1	Grundlagen der Ramsey-Interferenzen	506
14.1.2	Zwei-Photonen Ramsey-Resonanzen	510
14.1.3	Nichtlineare Ramsey-Interferenzen	513
14.2	Photonenrückstoß	515
14.3	Optisches Kühlen und Speichern von Atomen	520
14.3.1	Optisches Kühlen durch Photonenrückstoß	520
14.3.2	Kräfte auf einen induzierten Dipol im Lichtfeld	526
14.3.3	Speicherung langsamer Atome in dreidimensionalen Lichtfallen	528
14.4	Spektroskopie an einzelnen Ionen	531
14.4.1	Ionenfallen	531
14.4.2	Seitenbandkühlung	533
14.4.3	Direkte Beobachtung von Quantensprüngen	535
14.4.4	Wigner-Kristalle in Ionenfallen	537
14.5	Der Ein-Atom-Maser	539
14.6	Auflösung innerhalb der natürlichen Linienbreite	541
14.7	Absolute optische Frequenzmessung und Frequenzstandard	549
14.8	Kann man das Photonenrauschen überlisten?	551
14.8.1	Phasen- und Amplitudenschwankungen des Lichtfeldes	552
14.8.2	Quetschzustände	555
14.8.3	Realisierung von Quetschzuständen	556
14.8.4	Anwendungen der „Squeezing-Technik“ auf Gravitationswellen-Detektoren	557
15.	Anwendungen der Laserspektroskopie	559
15.1	Anwendungen in der Chemie	559
15.1.1	Laserspektroskopie in der analytischen Chemie	559
15.1.2	Laserinduzierte chemische Reaktionen	561
15.2	Isotopentrennung mit Lasern	564
15.3	Laserspektroskopie in der Umwelt- und Atmosphärenforschung	567
15.3.1	Absorptionsmessungen	567
15.3.2	Atmosphärenmessungen mit Hilfe des LIDAR-Verfahrens	569
15.4	Anwendungen auf technische Probleme	573
15.4.1	Untersuchung von Verbrennungsvorgängen	573

15.4.2	Einsatz der Laserspektroskopie in der Materialforschung	576
15.4.3	Messung von Strömungsgeschwindigkeiten von Gasen	577
15.5	Anwendungen in der Biologie	577
15.5.1	Energietransfer in DNA-Komplexen	578
15.5.2	Zeitaufgelöste Messungen biologischer Prozesse . . .	578
15.5.3	Korrelationsspektroskopie von Mikробenbewegungen	580
15.5.4	Lasermikroskop	580
15.6	Medizinische Anwendungen der Laserspektroskopie	582
15.6.1	Anwendung der Raman-Spektroskopie in der Medizin	583
15.6.2	Tumordiagnose und Therapie	584
15.6.3	Laserlithotripsie	585
	Literatur	587
	Sachverzeichnis	631