

Grundlagen der dopplerfreien Laser-Spektroskopie

von

Axel Donges

Fachhochschule und Berufskollegs NTA Prof. Dr. Grübler gGmbH

Seidenstraße 12-35, D-88316 Isny im Allgäu, eMail: AD@FH-Isny.de

erschienen in: Praxis der Naturwissenschaften - Physik in der Schule 8/53 (2004), S. 42-45

Zusammenfassung

Durch die thermische Bewegung der Atome bzw. Moleküle sind Spektrallinien dopplerverbreitert. Die experimentelle Bestimmung der natürlichen Linienbreite eines atomaren Übergangs ist daher nicht trivial. Sie gelingt beispielsweise mit der dopplerfreien Sättigungsspektroskopie oder mit der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie. Beide Messverfahren nutzen nichtlineare optische Effekte aus.

1. Problemstellung

Mit einem (monochromatischen) Laserstrahl wird eine gasgefüllte Küvette durchstrahlt und die durchgelassene Leistung gemessen. Das Verhältnis A von absorbierter zu einfallender Leistung

$$A = \frac{P_0 - P(d)}{P_0} \quad (1)$$

(P_0 : Leistung der Laserstrahlung vor der Küvette ¹, $P(d)$: Leistung der Laserstrahlung nach der Küvette, d : Länge der Küvette) wird als *Absorptionsgrad* (bei der entsprechenden Wellenlänge) bezeichnet. Der Absorptionsgrad wird maximal, wenn die Frequenz f_L des Laserstrahls mit einer Resonanzfrequenz f_R des Absorbers übereinstimmt. Ist der Laserstrahl in seiner Frequenz durchstimmbar ², so kann ein *Absorptionsspektrum* des Absorbers aufgenommen werden. Wird der Detektor seitlich positioniert, so wird nicht die Leistung $P(d)$ des durchgelassenen Laserstrahl gemessen, sondern die Fluoreszenzstrahlung der vom Laserstrahl angeregten Atome bzw. Moleküle. In diesem Fall spricht man von einem *Emissionsspektrum* (Abb. 1).

Wird von einer Bewegung der Gasteilchen zunächst einmal abgesehen, so ergeben sich relativ schmale Spektrallinien. Die Halbwertsbreite einer Spektrallinie wird als *natürliche Linienbreite* $\Delta f_{R,nat}$ bezeichnet. Für sie gilt

¹ Es wird angenommen, dass die Fenster der Küvette die Laserstrahlung nicht beeinflussen. Ansonsten ist unter P_0 die Leistung der Laserstrahlung hinter der evakuierten Küvette zu verstehen.

² Als durchstimmbare Laser haben sich Halbleiter- und Farbstoff-Laser bewährt.

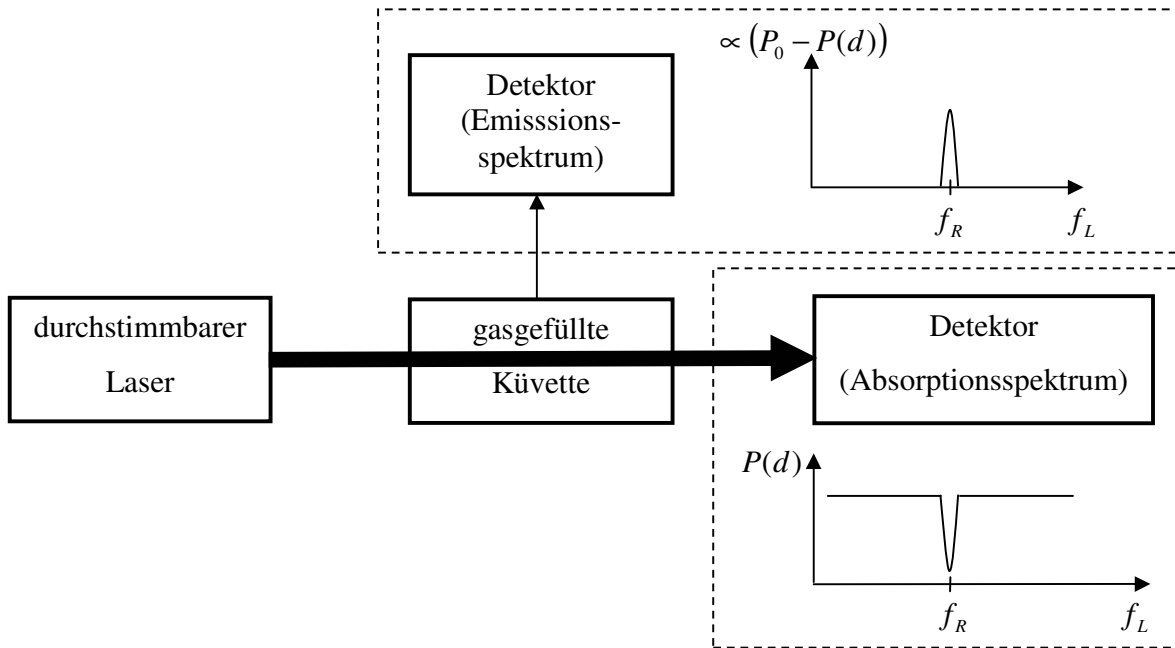


Abb.1: Schematische Darstellung zur Laser-Spektroskopie

$$\Delta f_{R,nat} = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2)$$

Hierbei ist τ die mittlere Lebensdauer für den entsprechenden atomaren Übergang bezüglich spontaner Emission [1].

Tatsächlich wird die Halbwertsbreite einer Spektrallinie durch die thermische Bewegung der Gasteilchen vergrößert. Ursachen sind der optische *DOPPLER-Effekt* und die durch die thermische Bewegung bedingten Stöße der Gasteilchen. Zunächst zum *DOPPLER-Effekt*: Gasteilchen, die auf die Lichtquelle zulaufen bzw. sich von ihr entfernen, „sehen“ eine vergrößerte bzw. verringerte Frequenz f' des Laserstrahls [2].

$$f' = f_L \left(1 \pm \frac{v}{c} \right) \quad (3)$$

(v : Geschwindigkeitskomponente der Gasteilchen in Laserstrahlrichtung, Plus-Zeichen: Gasteilchen bewegen sich auf Laser zu, Minus-Zeichen: Gasteilchen bewegen sich vom Laser weg, c : Lichtgeschwindigkeit). Auf diese Weise ist es möglich, dass auch bei einer größeren Abweichung der Laserfrequenz f_L von der Resonanzfrequenz f_R der Absorberatome bzw. -moleküle eine merkliche Absorption auftritt. Die Spektrallinie wird dadurch verbreitert (*DOPPLER-Verbreiterung*). Für die Halbwertsbreite der Spektrallinie, die sogenannte *DOPPLER-Breite*, gilt (Abb. 2) [3, S. 70]

$$\Delta f_{R,Doppler} = \frac{f_R}{c} \sqrt{\frac{8 \ln(2) kT}{m}}. \quad (4)$$

Hierbei bedeuten k : BOLTZMANN-Konstante, T : absolute Temperatur und m : Masse eines Gasteilchens. Ein Vergleich mit der natürlichen Linienbreite zeigt, dass bei üblichen Bedingungen die *DOPPLER-Breite* etwa um 2 Zehnerpotenzen größer ist. Eine durch den *DOPPLER-Effekt* unverfälschte Messung einer Spektrallinie ist offenbar ohne Weiteres nicht mög-

lich. Neben einer Kühlung des Gases ³, mit der sich entsprechend Gleichung (4) die DOPPLER-Verbreiterung reduzieren lässt, können sogenannte *dopplerfreie Messverfahren* angewendet werden. Bei diesen Messverfahren wird der Einfluss des DOPPLER-Effekts auf die Spektrallinie eliminiert.

Durch die Stöße der Gasteilchen untereinander und mit der Wand und den damit verbundenen Wechselwirkungen wird die Halbwertsbreite einer Spektrallinie ebenfalls verbreitert (*Stoßverbreiterung*). Man kann sich zur Veranschaulichung vorstellen, dass ein eingeleiteter Emissionsvorgang bei einem Stoß durch Energieabgabe an den Stoßpartner verkürzt wird, weshalb sich nach Gl. (2) eine größeren Halbwertsbreite ergibt. Die Halbwertsbreite bei Stoßverbreiterung wächst mit der Gasdichte und der Wurzel aus der absoluten Temperatur an [4]. Um Stoßverbreiterung ausschließen zu können, sollte der Gasdruck in der Küvette daher möglichst gering sein. Sofern keine *Stoßverbreiterung* vorliegt - was wir im Weiteren stets annehmen-, kann mit einem dopplerfreie Messverfahren die natürliche Linienbreite einer Spektrallinie bestimmt werden.

In diesem Aufsatz werden die Grundprinzipien zweier dopplerfreien Messverfahren (*dopplerfreie Sättigungsspektroskopie* und *dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie*) erläutert.

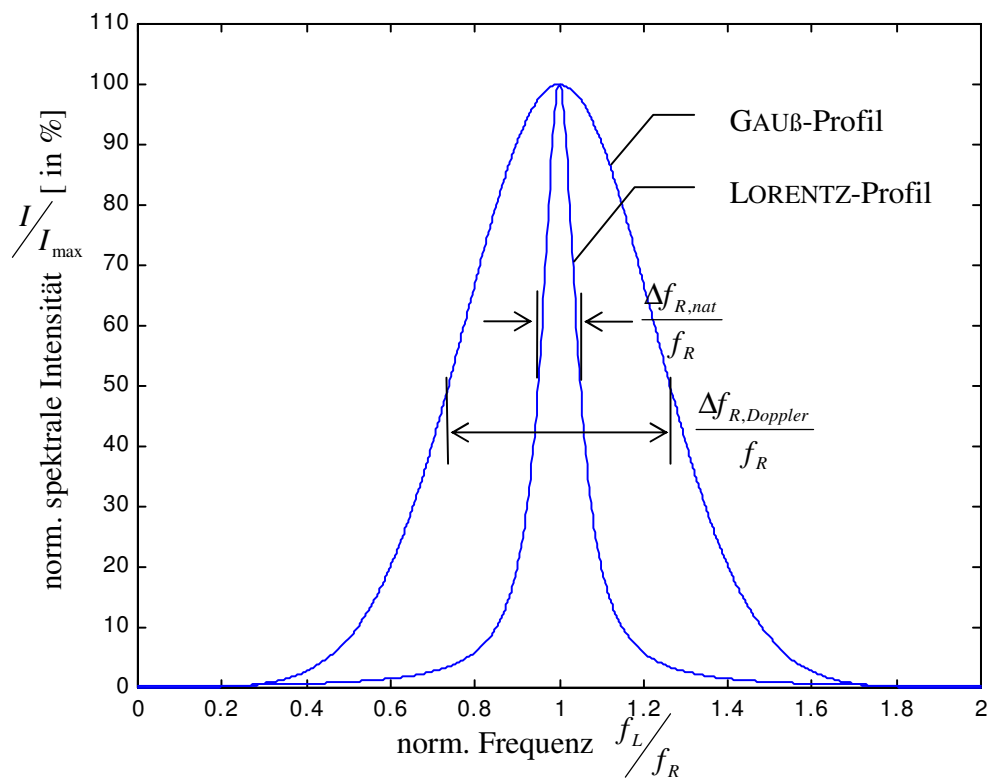


Abb.2: Schematische Darstellung einer Emissionslinie mit natürlicher Linienverbreiterung (LORENTZ-Profil) und einer Linie mit Doppler-Verbreiterung (GAUß-Profil)

³ z.B. durch Laserkühlung [5]

2. Dopplerfreie Sättigungsspektroskopie

2.1 Sättigbare Absorption

2.1.1 Lineare Absorption

Breitet sich ein Lichtstrahl in einem absorbierenden Medium aus, so nimmt die Lichtleistung P längs des Weges z ab. Wir betrachten zunächst die Abnahme dP der Leistung P längs einer sehr kurzen Wegstrecke dz . In diesem Fall ist die Leistungsänderung dP proportional zur Wegstrecke dz und zur Intensität P

$$dP = -\alpha P dz \quad (5)$$

Die Proportionalitätskonstante α ist der Absorptionskoeffizient. Die Integration von (5) liefert das *LAMBERT-BEERSche Gesetz*:

$$P(z) = P_0 e^{-\alpha z} \quad (6)$$

Hierbei ist P_0 die Lichtleistung beim Eintritt in das absorbierende Medium. Die Lichtleistung $P(z)$ nimmt längs des Weges z (im Rahmen der *linearen Optik*) exponentiell ab. Das Verhältnis

$$T = \frac{P(z)}{P_0} = e^{-\alpha z} \quad (7)$$

wird als *Transmissionsgrad* bezeichnet. Der Transmissionsgrad T ist (im Rahmen der *linearen Optik*) *unabhängig* von der Leistung des einfallenden Lichtstrahls. Er hängt nur von der Dicke z des absorbierenden Mediums und vom Absorptionskoeffizienten α ab.

2.1.2 Nichtlineare Absorption

Experimentell wird bei hohen Lichtintensitäten eine Zunahme der Transmission (bzw. Abnahme der Absorption) beobachtet. Der beobachtete Transmissionsgrad T lässt sich in guter Näherung durch die Funktion

$$T = T_0 \frac{1}{1 + I_0 / I_S} \quad (8)$$

beschreiben (Abb. 3) [6]. Hierbei ist T_0 der Transmissionsgrad bei niedrigen Intensitäten und I_S die für jeden Absorber typische Sättigungsintensität. Ein merklicher Unterschied zwischen T und T_0 tritt erst ein, wenn die einfallende Lichtintensität I_0 in die Größenordnung der Sättigungsintensität I_S kommt. Im Grenzfall großer Lichtintensitäten ($I_0 \gg I_S$) geht der Transmissionsgrad gegen Eins, d.h. der Absorber (z.B. eine Laserschutzbrille!) wird durchsichtig. Man sagt: der Absorber wird gesättigt. Der Grund für die vollständige Transparenz bei großen Lichtintensitäten ($I_0 \gg I_S$) ist leicht einzusehen, wie die nachfolgende qualitative Überlegung zeigt.

Wir gehen zunächst davon aus, dass sich zu Beginn - der Laser ist noch ausgeschaltet - alle Gasteilchen im Grundzustand befinden. Nach dem Einschalten des Lasers werden bei geringer Intensität ($I_0 \gg I_S$) einige wenige Gasteilchen in einen angeregten atomaren Zustand übergehen. Dadurch wird der Laserstrahl geschwächt. Die Gasteilchen senden kurze Zeit später die aufgenommene Energie wieder *spontan* und *isotrop* als Licht ab. Diese Fluoreszenzstrahlung liefert praktisch keinen Beitrag zum Laserstrahl, der deshalb bei Durchgang durch die Küvette geschwächt wird. Bei großer Intensität des Laserstrahls ($I_0 \gg I_S$) werden dagegen wesentlich mehr Atome bzw. Moleküle in den angeregten Zustand befördert. Damit wächst die Wahrscheinlichkeit, dass die angeregten Gasteilchen von weiteren Laserstrahlphotonen „getroffen“ werden, noch bevor sich die Atome bzw. Moleküle spontan abregen konnten. Es tritt *induzierte Emission* auf, weshalb das von den Gasteilchen wieder abge-

strahlte Licht sich kohärent mit dem Laserstrahl überlagert (Abb. 4). Bei sehr großen Intensitäten kommt auf jeden Absorptionsprozess auch wieder eine induzierte Emission, weshalb der Laserstrahl ungeschwächt durch die Küvette läuft [7, S. 124-137].

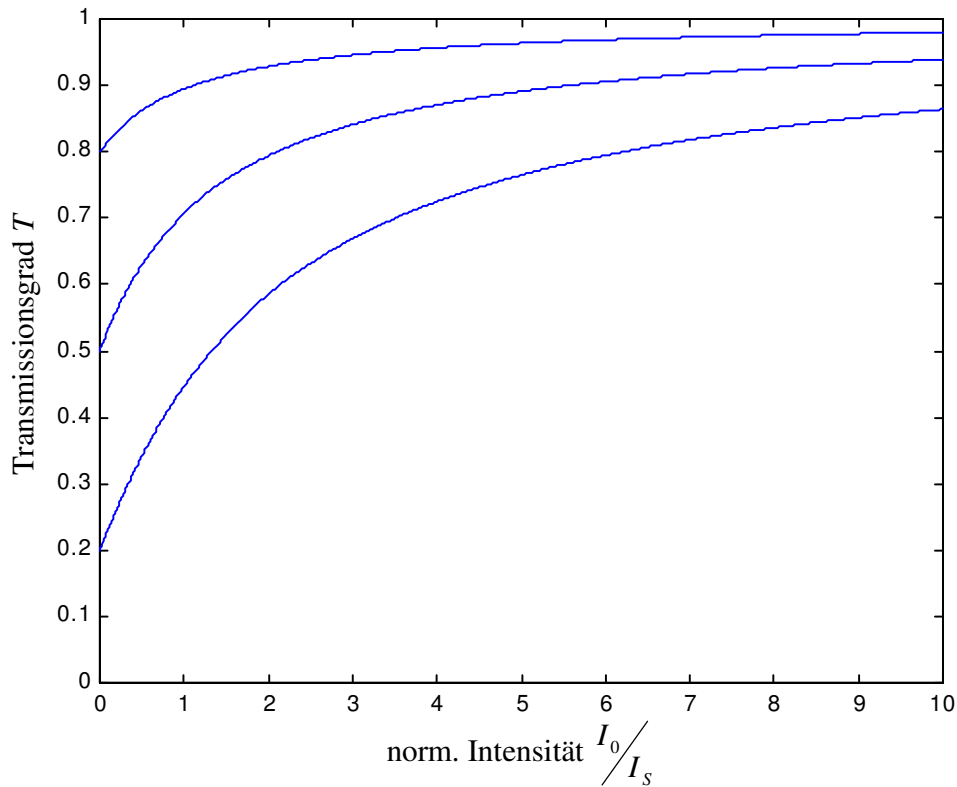
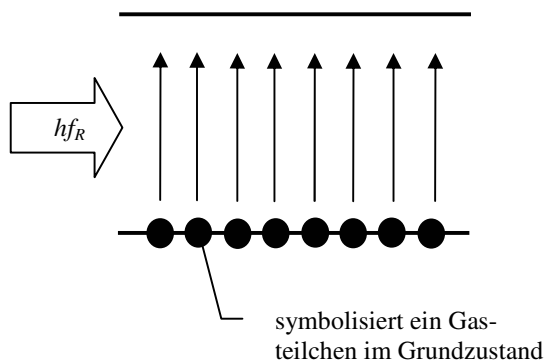


Abb.3: Verlauf des Transmissionsgrades in Abhängigkeit der normierten Intensität des Laserstrahls für $T_0 = 0,2; 0,5$ und $0,8$

a) niedrige Intensität: Absorption



b) hohe Intensität: Transparenz

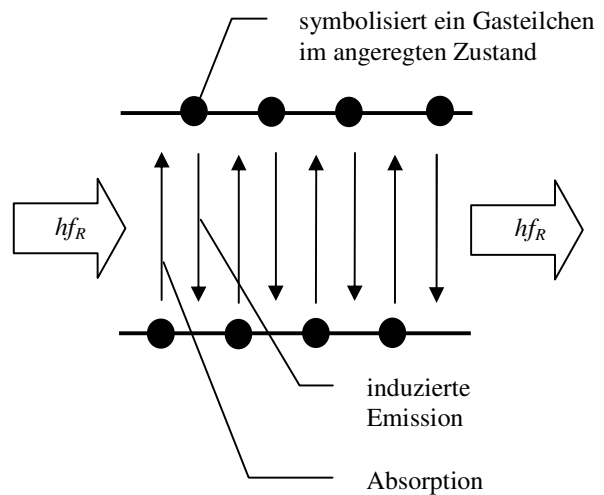


Abb.4: Veranschaulichung der sättigbaren Absorption

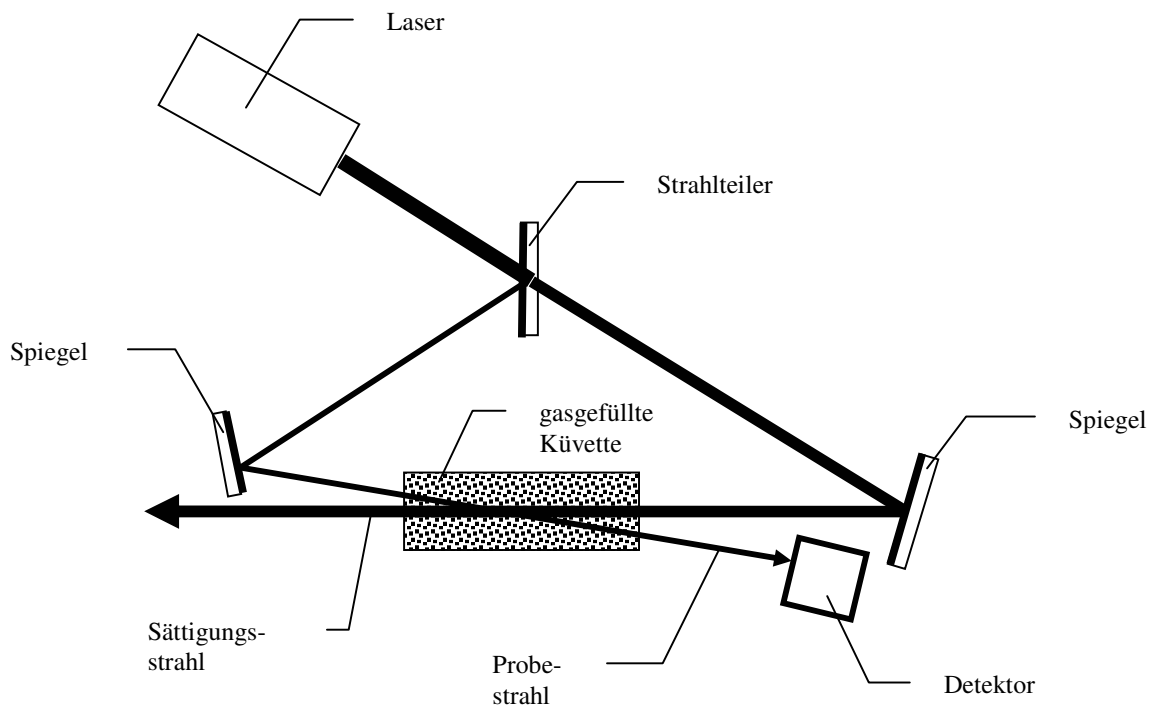


Abb.5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus bei der dopplerfreien Sättigungsspektroskopie

2.2 Sättigungsspektroskopie

Bei der dopplerfreien Sättigungsspektroskopie wird die sättigbare Absorption ausgenutzt. Abbildung 5 zeigt den schematischen Aufbau. Die Küvette mit den zu untersuchenden Atomen bzw. Molekülen wird neben dem eigentlichen Messstrahl (dem *Probestrahl*) mit einem weiteren Laserstrahl (dem *Sättigungsstrahl*) durchleuchtet. Probe- und Sättigungsstrahl haben entgegengesetzte Ausbreitungsrichtungen. Sie werden durch Strahlteilung aus einem intensiven Laserstrahl gewonnen. Bei der Strahlteilung ist darauf zu achten, dass der Sättigungsstrahl eine ausreichende Intensität erhält.

Um das Prinzip der Sättigungsspektroskopie zu erklären, wird zunächst angenommen, dass die Frequenz f_L des Laserstrahls unterhalb der Resonanzfrequenz f_R des Absorbers liegt. In diesem Fall wird nach Gleichung (3) der Probestrahl von Atomen absorbiert, die mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf den Probestrahl zulaufen. Das Gleiche gilt für den Sättigungsstrahl. Da Probe- und Sättigungsstrahl entgegengesetzte Ausbreitungsrichtungen haben, treten sie nicht mit Atomen der gleichen Geschwindigkeit in Wechselwirkung. Der Probestrahl wird daher durch den Sättigungsstrahl nicht beeinflusst. Dies gilt nicht, wenn Laserfrequenz f_L und Resonanzfrequenz f_R des Absorbers übereinstimmen. In diesem Fall treten die Atome mit der Geschwindigkeit $v = 0$ sowohl mit dem Probestrahl als auch mit dem Sättigungsstrahl in Wechselwirkung. Durch den intensiven Sättigungsstrahl wird eine merkliche Anzahl von Atomen bzw. Molekülen in den angeregten Zustand gebracht, wodurch das Absorbermedium (wegen der nun möglichen induzierten Emission) für den Probestrahl transparenter wird. Die dopplerverbreitete Absorptionslinie wird daher in der Umgebung der Resonanzfrequenz f_R durch die Anwesenheit des Sättigungsstrahls modifiziert (Abb. 6). Die Absorptionslinie zeigt in der Umgebung der Resonanzfrequenz f_R

einen Einbruch. Dieser Einbruch wird nach dem Physiker W. E. LAMB als *LAMB-Dip* bezeichnet. Die Halbwertsbreite des LAMB-Dips entspricht in etwa der natürlichen Linienbreite, sofern keine Stoßverbreiterung vorliegt.

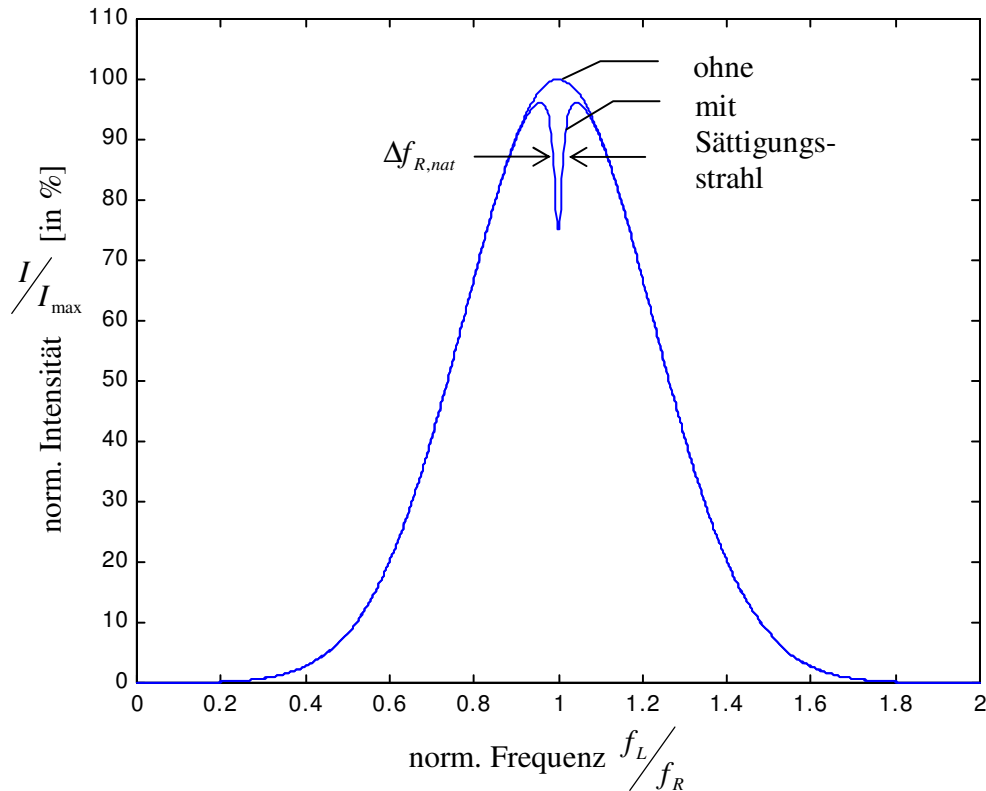


Abb. 6: Absorptionsgrad ohne und mit Sättigungsstrahl

3. Dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie

3.1 Zwei-Photonen-Absorption

Trifft ein Photon mit der Frequenz f auf ein Atom (oder Molekül) mit den Energieniveaus W_1 und W_2 , so kann das Photon absorbiert werden, wenn die Resonanzbedingung

$$W_2 - W_1 = hf \quad (9)$$

(h : PLANCKsches Wirkungsquantum) erfüllt ist und Auswahlregeln den Übergang nicht verbieten. Ist der Energieabstand zwischen den beiden atomaren Niveaus größer, z.B. $W_2 - W_1 = 2hf$, so findet (normalerweise) keine Absorption statt. Diese Aussage verliert bei großen Lichtintensitäten ihre Gültigkeit. Bei ausreichender Lichtintensität können von einem Atom zwei Photonen "gleichzeitig" absorbiert werden. Dabei geht das Atom vom Zustand mit der Energie W_1 über ein verbotenes ("virtuelles") Zwischenniveau W^* in den Zustand mit der Energie W_2 über (Abb. 7). Dieser Effekt wird *Zwei-Photonen-Absorption* genannt [7, S. 137-146].

Wir berechnen nun die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer Zwei-Photonen-Absorption. Ausgehend von der HEISENBERG'schen Energie-Zeit-Unschärfe-Relation [8]

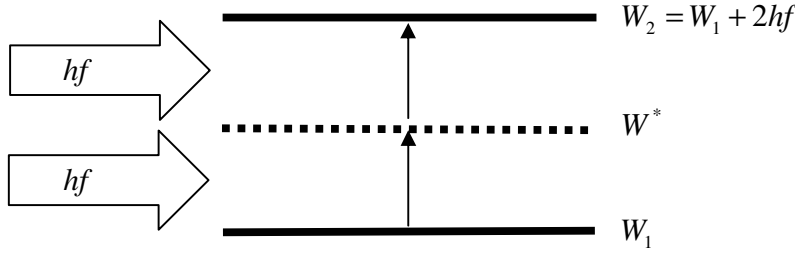


Abb. 7: Schematische Darstellung der Zwei-Photonen-Absorption

$$\Delta W \cdot \tau \geq \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

wird die kürzeste Zeitspanne τ_{\min} abgeschätzt, innerhalb der *nicht* zwischen den beiden Energien hf und $2hf$ unterschieden werden kann. Aus Gleichung (10) folgt mit $\Delta W \approx hf/2$

$$\tau_{\min} \approx \frac{1}{\pi f} . \quad (11)$$

Innerhalb dieser Zeitspanne (für sichtbares Licht größenordnungsmäßig 10^{-15} s) kann prinzipiell nicht erkannt werden, ob es sich um *ein* Photon oder um *zwei* Photonen handelt. Eine Zwei-Photonen-Absorption kann daher stattfinden, wenn das Atom bzw. Molekül innerhalb des Zeitintervalls τ_{\min} von zwei Photonen "getroffen" wird.

Treffen im Mittel \bar{n} Photonen im Zeitraum τ_{\min} auf ein Atom, so kann die Wahrscheinlichkeit, dass im gleichen Zeitraum zwei Photonen auf das Atom treffen mit der POISSON-Verteilung⁴ berechnet werden [7, S.117]:

$$w(2) = \frac{1}{2} e^{-\bar{n}} \bar{n}^2 . \quad (12)$$

Im Allgemeinen ist $\bar{n} \ll 1$, sodass die durch Gleichung (12) gegebene Wahrscheinlichkeit ohne großen Fehler durch

$$w(2) = \frac{1}{2} \bar{n}^2 \quad (13)$$

angenähert werden kann. Die mittlere Anzahl \bar{n} von Photonen, die während des Zeitintervalls τ_{\min} auf ein Atom treffen, berechnet sich zu

$$\bar{n} = \frac{I\sigma\tau_{\min}}{hf} . \quad (14)$$

Hierbei ist I die Intensität der in der Regel fokussierten Laserstrahlung und σ der Wirkungsquerschnitt eines Atoms für Absorption. Einsetzen der Gleichung (14) in Gleichung (13) liefert

$$w(2) = \frac{1}{2} \left(\frac{I\sigma\tau_{\min}}{hf} \right)^2 . \quad (15)$$

⁴ Für die POISSON-Verteilung gilt allgemein: $w(n) = \frac{e^{-\bar{n}}}{n!} \bar{n}^n$.

Wird dieses Ergebnis noch mit der Dichte n_0 der zur Verfügung stehenden Atome multipliziert und durch die Zeit τ_{\min} dividiert, so gibt

$$\dot{z} = \frac{n_0 \tau_{\min}}{2} \left(\frac{I\sigma}{hf} \right)^2 = \frac{n_0}{4f^3} \left(\frac{I\sigma}{h} \right)^2 \quad (16)$$

die Anzahl der Zwei-Photonen-Absorptionen pro Volumen- und Zeiteinheit an. Das wesentliche Ergebnis dieser Überlegung ist, dass die Wahrscheinlichkeit für die Zwei-Photonen-Absorption mit dem Quadrat der Lichtintensität anwächst. Die Zwei-Photonen-Absorption ist daher ein nichtlinearer optischer Effekt.

3.2 Zwei-Photonen-Spektroskopie

Der experimentelle Aufbau der Zwei-Photonen-Spektroskopie ähnelt dem der bereits besprochenen dopplerefreien Sättigungsspektroskopie. Durch die Absorberzelle läuft ein Laserstrahl. Über einen Spiegel wird dieser Laserstrahl in sich zurückreflektiert und durchläuft erneut, nun in entgegengesetzter Richtung, den Absorber (Abb. 8). Für die Frequenz f_L des durchstimmbaren Laserstrahls und die Resonanzfrequenz f_R der zu untersuchenden Probe gilt

$$2f_L \cong f_R \quad (17)$$

Eine Absorption ist damit nur über einen Zwei-Photonen-Prozess möglich. Dabei können prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden: Jeder der beiden entgegengesetzt laufenden Laserstrahlen liefert ein Photon zur Zwei-Photonen-Absorption oder die beiden Photonen werden nur einem Laserstrahl (entweder dem hin- oder rücklaufenden Strahl) entnommen.

Im ersten Fall spielt die Bewegung eines Absorberatoms keine Rolle. Läuft das Atom (bzw. Molekül) auf einen der Laserstrahlen zu, so "sieht" das Atom wegen des DOPPLER-Effekts eine größere Frequenz:

$$f_+ = f_L \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (18)$$

Aufgrund der antiparallelen Strahlführung "sieht" das gleiche Atom den anderen Laserstrahl um den gleichen Betrag in der Frequenz vermindert:

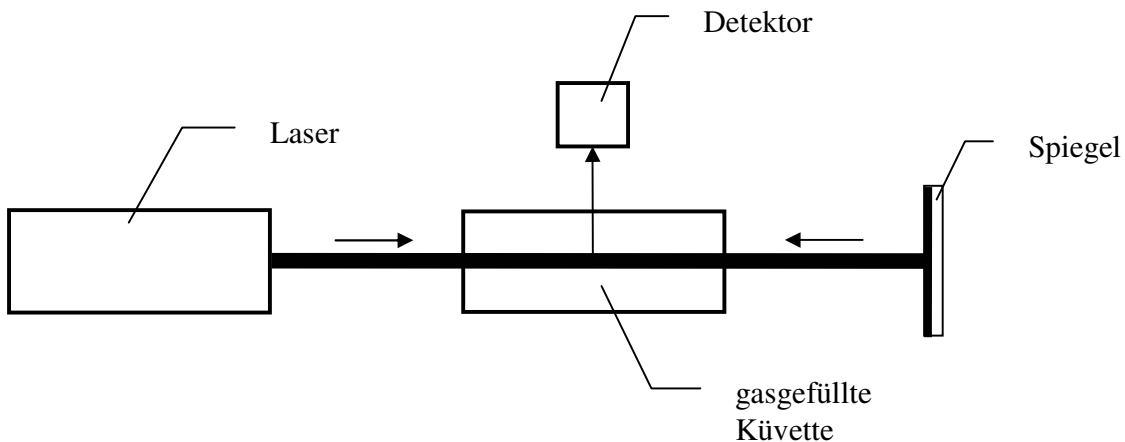


Abb. 8: Experimenteller Aufbau zur dopplerefreien Zwei-Photonen-Spektroskopie

$$f'_- = f_L \left(1 - \frac{v}{c}\right). \quad (19)$$

Bei einer Absorption von je einem Photon aus jeweils einem der beiden Strahlen wird dem Atom die Energie

$$W = hf'_+ + hf'_- = hf_L \left(1 + \frac{v}{c} + 1 - \frac{v}{c}\right) = 2hf_L \quad (20)$$

übertragen. Die absorbierte Energie ist damit *unabhängig* von der Bewegung des Atoms. Die Zwei-Photonen-Absorption ist somit nur möglich, wenn Absorptionsfrequenz f_R und doppelte Laserfrequenz $2f_L$ (im Rahmen der Linienbreite) übereinstimmen. Dies eröffnet die Möglichkeit zur dopplerfreien Spektroskopie.

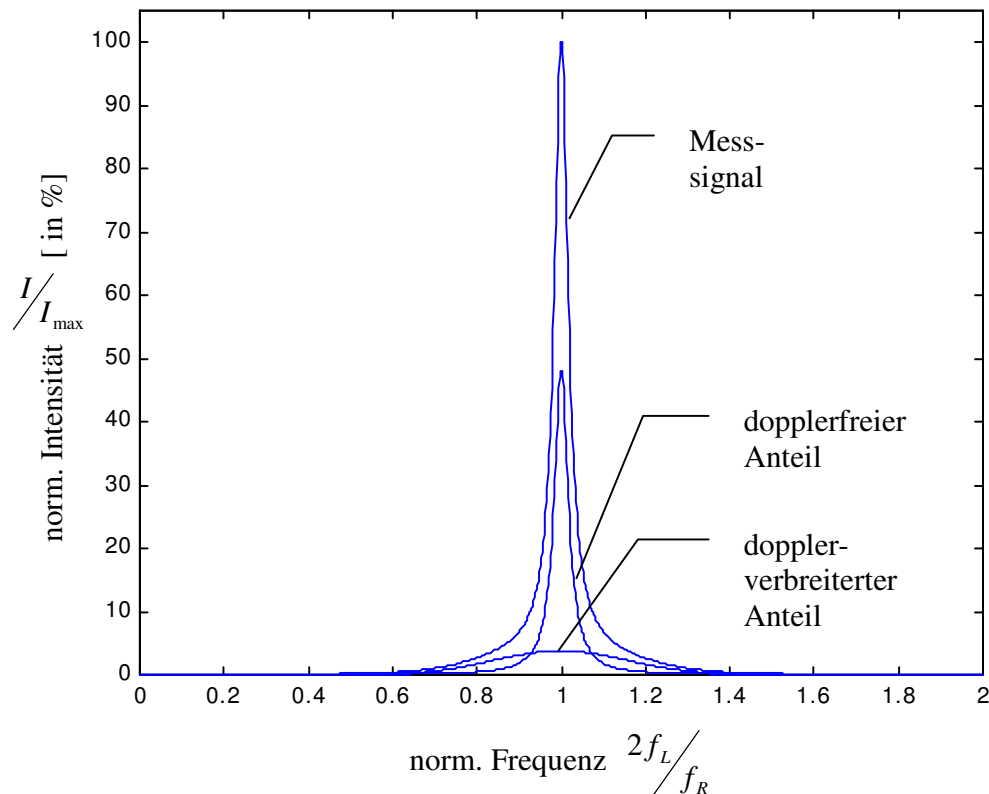


Abb. 9: Intensität der Fluoreszenzstrahlung bei Variation der Laserfrequenz f_L

Die angeregten Atome geben nach kurzer Zeit (typischerweise 10^{-8} s) die zugeführte Energie wieder in Form von spontan emittierten Lichtquanten der Energie hf_R (*Fluoreszenzstrahlung*) ab. Die Intensität dieser Strahlung wird mit einem Lichtdetektor gemessen (Abb. 8). Der Intensitätsverlauf der Fluoreszenzstrahlung bei Variation der Laserfrequenz f_L zeigt die dopplerfreie Spektrallinie des Übergangs $W_2 \rightarrow W_1$ (Abb. 9). Die Halbwertsbreite entspricht

praktisch der natürlichen Linienbreite, sofern wieder die Stoßverbreiterung vernachlässigt werden kann. Stammen die zur Zwei-Photonen-Absorption benötigten Photonen aus nur einem der beiden antiparallelen Laserstrahlen, so kann der DOPPLER-Effekt nicht kompensiert werden. Dies führt zu dem dopplerverbreiterten Untergrund in dem Fluoreszenzspektrum in Abbildung 9. Dabei enthält der dopplerverbreiterte Untergrund halb so viele Photonen wie der dopplerfreie Signalanteil [3, S. 198-200].

Photonen besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin), dessen Betrag in Ausbreitungsrichtung $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ beträgt [7, S. 28-29]. Wird ein Photon von einem Atom (bzw. Molekül) emittiert oder absorbiert, so muss sich aus Gründen der Drehimpulserhaltung auch der Drehimpuls des Atoms ändern. Mit den gängigen Spektroskopieverfahren können daher immer nur *optisch erlaubte Übergänge* zwischen atomaren Energieniveaus untersucht werden. Die Zwei-Photonen-Spektroskopie eröffnet jedoch die Möglichkeit, auch *optisch verbotene* Übergänge (mit Änderungen der Drehimpulsquantenzahl von 0 bzw. ± 2) zu spektroskopieren.

Literaturverzeichnis:

- [1] K. Tradowsky: Laser, 4. Auflage. Würzburg: Vogel-Buchverlag (1983), S. 35
- [2] A. Donges: A simple derivation of the acoustic Doppler shift formulas. European Journal of Physics 19 (1998), S. 467
- [3] A. Winnacker: Physik von Maser und Laser. Mannheim: B.I.-Wissenschaftsverlag (1984)
- [4] E. Grimsehl: Lehrbuch der Physik (Bd. 3: Optik). Leipzig: BSB Teubner (1988), S. 267-268
- [5] W. Petrich: Ultrakalte Atome: die Jagd zum absoluten Nullpunkt. Physik in unserer Zeit (1996), 27. Jahrgang, Nr. 5, S. 206-213
- [6] H. Weber, G. Herziger: Laser – Grundlagen und Anwendungen. Weinheim: Physik-Verlag (1972), S. 140
- [7] A. Donges: Elementare Quantenoptik. Heidelberg: Hüthig (1990)
- [8] W. Kuhn, J. Strnad: Quantenfeldtheorie, Photonen und ihre Deutung. Braunschweig: Vieweg (1995), S. 77