



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Wolfgang Regenstern

Optische Spektroskopie dünner organischer Schichten in Stichpunkten

Optische Spektroskopie dünner organischer Schichten in Stichpunkten

Wolfgang Regenstein

Optische Spektroskopie dünner organischer
Schichten in Stichpunkten

Universität Potsdam

Die Publikation ist durch das Urheberrecht und/oder verwandte Schutzrechte geschützt. Nutzende sind berechtigt, die Publikation in jeder Form zu nutzen, die das Urheberrechtsgesetz (UrhG) und/oder einschlägige verwandte Schutzrechte gestatten. Für weitere Nutzungsarten ist die Zustimmung der Rechteinhaber*innen einzuholen.
<https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

Universität Potsdam 2023

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-60813
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-608135>

	Seite
Vorwort	1
1 Optische Spektroskopie zur Charakterisierung geordneter Schichten	2
2 Streuende Transmission	10
3 IR- Absorption ultradünner Schichten	12
4 Absorptions-Reflexions-Techniken	14
4.1 Spiegelnde (gerichtete, reguläre) Reflexion	14
4.2 Diffuse Reflexion	14
4.3 ATR	17
4.4 GIR	19
4.5 KRAMERS-KRONIG-Analyse	22
5 Total-internal-reflection-Fluoreszenzspektroskopie (TIRF)	25
6 RAMAN-Spektroskopie mit integrierten optischen Techniken	28
6.1 Wellenleiter-RAMAN-Spektroskopie (WRS)	28
6.2 Plasmonen-Oberflächen-Polaritonen verstärkte RAMAN-Spektroskopie (PSP-RS)	29
6.3 Oberflächenverstärkte RAMAN-Spektroskopie (SERS)	31
7 Spektroskopie mit hoher Ortsauflösung	36
7.1 Mikrospektrometrie an den Grenzen der Wellenoptik	36
7.2 Konfokale Mikrospektrometrie	38
8 Optische Spektroskopie einzelner Gastmoleküle in einer Polymerschicht	41
9 Einige Anwendungen	49
9.1 Energietransfer	49
9.1.1 Überblick über Energietransfermechanismen	49
9.1.2 Nachweis von Phasenübergängen mit Excimerbildung	56
9.1.3 Energietransfer in Flüssigkristallen	57
9.1.4 Bestimmung der Mikroviskosität von Polymeren	58

9.2	Bestimmung der Richtung von Schwingungsübergangsmomenten durch IR-Absorption	60
9.2.1	Grundlagen	60
9.2.2	Messung in Transmission	61
9.2.3	Messung in Reflexion	61
9.2.4	Beispiele	63
9.2.4.1	Qualitative Bestimmung von Übergangsmomenten	63
9.2.4.2	Quantitative Bestimmung	64

Vorwort

Organische dünne Schichten bestehen meist aus polymeren Verbindungen. Sie haben den Vorteil, dass sie sich relativ unkompliziert herstellen lassen. Das Grundmaterial ist preiswert und leicht verfügbar. Sie lassen sich an die verschiedensten Anwendungen anpassen. Wichtige Herstellungsmethoden sind Beschichten auf Unterlagen, Bedampfen, Selfassembling, LANGMUIR-BLODGETT-Technik. Die Schichtdicke kann von monomolekular bis zu einigen Millimetern betragen. Wachsende Bedeutung erlangt die Anwendung der Schichten in der Fotovoltaik, als organische Halbleiter, in der Lichttechnik, z. B. als OLED (optische Lichtemitterdioden), als Sensoren auch im biologischen und medizinischen Bereich. Zur Kontrolle der Schichtdicke und Beschaffenheit der Schicht gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die vorliegende Darstellung wurde unter dem Gesichtspunkt verfasst, Messungen mit spektroskopischen Methoden, die üblicherweise in den Labors vorhanden sind und nur durch Zusatzgeräte ergänzt werden müssen, zusammenzustellen. Stichpunktartig sind die einzelnen Methoden beschrieben und durch Beispiele illustriert.

Für die die Hilfe bei den Abbildungen danke ich meinem Sohn Dirk recht herzlich.

1. Optische Spektroskopie zur Charakterisierung geordneter Schichten

Messung mit polarisiertem Licht

- Fotoselektion: bei Anregung einer isotropen Probe mit polarisiertem Licht werden nur Moleküle angeregt, deren Dipolmomente in Richtung des polarisierten Lichtes liegen
- Zusammenhang: Bau des Moleküls und Dipolmoment
 - Schwingungsspektroskopie
 - Elektronenspektroskopie

- Absorptionsdichroismus: $D = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + E_{\perp}} = \frac{R_d - 1}{R_d + 1}$
mit dichroitischem Verhältnis $R_d = \frac{E_{\parallel}}{E_{\perp}}$
und der Extinktion $E = \varepsilon cd$

- reduzierter Lineardichroismus

$$LD^r = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{iso}}$$

$$\text{mit } E_{iso} = \frac{1}{3}(E_{\parallel} + 2E_{\perp})$$

- Absorptionsanisotropie

$$K = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + 2E_{\perp}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{E_{\parallel}}{E} - \frac{1}{2}$$

mit der Gesamtextinktion

$$E = E_{\parallel} + 2E_{\perp}$$

RAMAN-Depolarisation

- linearer Depolarisationsgrad: (einfallende und gestreute Strahlung sind linear polarisiert)

$$\rho_e = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

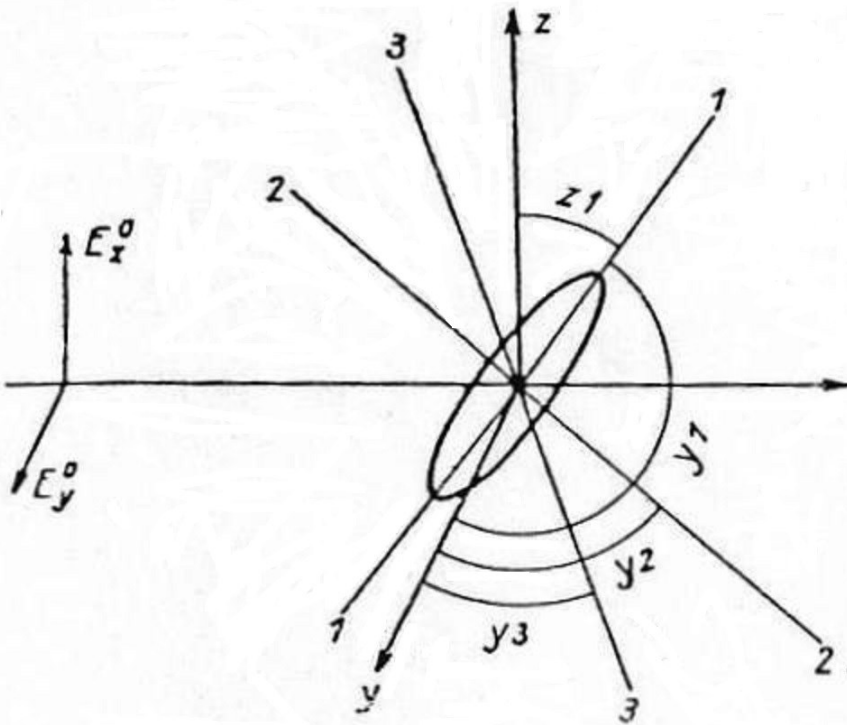


Abb.1: Zur Berechnung der Depolarisation des gestreuten Lichtes /1/

Licht fällt in x-Richtung ein und wird in y-Richtung beobachtet
 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ Hauptpolarisierbarkeiten

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$$

$$\rho_e = \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - \alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3 - \alpha_3\alpha_1}{3(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + 2(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1)} = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2},$$

mit $2\beta^2 = (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2$

β = Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors

- bei Bestrahlung mit natürlichem (unpolarisiertem Licht) und Beobachtung mit Polarisator

$$\rho_n = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{6\beta^2}{45\alpha^2 + 7\beta^2} = \frac{2\rho_e}{1 + \rho_e}$$

aus Depolarisationsgrad erhält man Informationen über die Symmetrie des Moleküls

für alle totalsymmetrischen Schwingungen $0 \leq \rho_e \leq \frac{3}{4}$

für alle anderen $\rho_e = \frac{3}{4}$

$\rho_e = 0 \Rightarrow \beta = 0$ Polarisierbarkeit ist isotrop

$\rho_e < \frac{3}{4}$ Schwingung partiell polarisiert

$\rho_e = \frac{3}{4}$ Schwingung ist depolarisiert

Fluoreszenzpolarisation

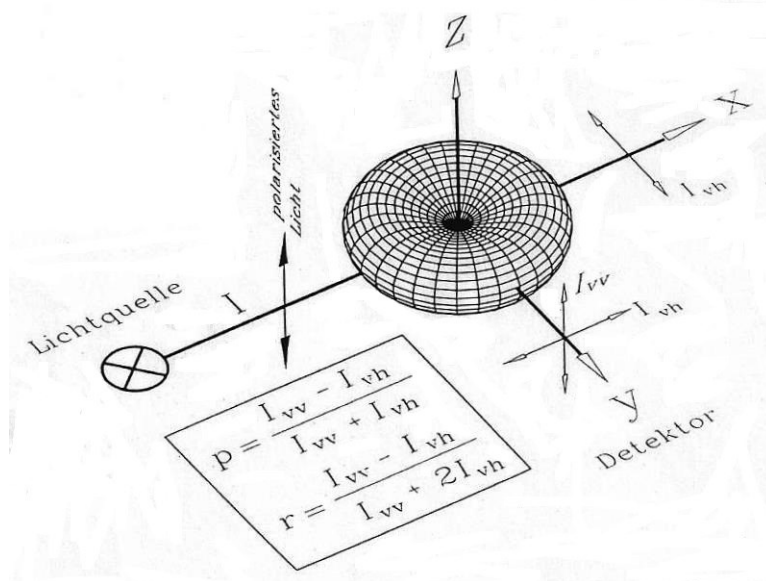


Abb. 2: Dreidimensionale Darstellung der räumlichen Verteilung von Fluoreszenzlicht bei Anregung mit senkrecht polarisiertem Licht in x-Richtung sowie Definitionen von Polarisation und Anisotropie./2/

Anregung: $\vec{E} \parallel z$ -Achse

Polarisation:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

Anisotropie:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I} \quad \text{mit} \quad I = I_{\parallel} + 2I_{\perp}$$

\Rightarrow Zusammenhänge zwischen beiden Größen

$$P = \frac{3r}{2+r}$$

und $r = \frac{2P}{3-P}$

- für vollständig polarisiertes Licht

$$I_{\perp} = 0$$

$$\Rightarrow P = r = 1,0$$

- solche Werte werden für Streulicht gefunden, nicht für Fluorophore, da durch Fotoselektion eine Winkelverteilung beobachtet wird

$$\Rightarrow P \neq 1$$

- unpolarisiertes Licht:

$$I_{\parallel} = I_{\perp} \Rightarrow P = r = 0$$

Anisotropie ist günstiger als Polarisation, schon von JABLONSKI 1960 erkannt:

Beispiel: i Mischungen von Fluorophoren mit Polarisationen P_i und Anisotropien r_i sowie Bruchteilen f_i der Fluoreszenzintensitäten

Mischungs $\langle P \rangle$:

$$\left(\frac{1}{\langle P \rangle} - \frac{1}{3} \right)^{-1} = \sum_i \left(\frac{f_i}{\frac{1}{P_i} - \frac{1}{3}} \right)$$

$$\langle r \rangle = \sum_i f_i r_i$$

Warum zwei verschiedene Maße?

- Polarisation dort von Vorteil, wenn Gesamtintensität $I = I_{\parallel} + I_{\perp}$
- bei Anisotropie werden alle Fälle erfasst

Fluoreszenzdepolarisation

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)}$$

- für einzelne Moleküle ist die Gesamtintensität einfach exponentiell

$$I_0(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

mit τ = Fluoreszenzlebensdauer

- aus der Definition der Anisotropie erhält man aus

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I} \quad \text{mit} \quad I = I_{\parallel} + 2I_{\perp}$$

$$r = \frac{3 I_{\parallel}}{2 I} - \frac{1}{2}$$

$$I_{\parallel}(t) = \frac{I}{3} \{1 + 2r(t)\} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{I}{3} \{1 - r(t)\} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Abklingen der Fluoreszenz ist unabhängig von der Fluoreszenzdepolarisation

Rotationsdepolarisation

- symmetrische ungehinderte Rotation

$$r(t) = r_0 e^{-t/\tau_{rot}}$$

r_0 = Anisotropie ohne Rotationsdiffusion

τ_{rot} = Rotationskorrelationszeit

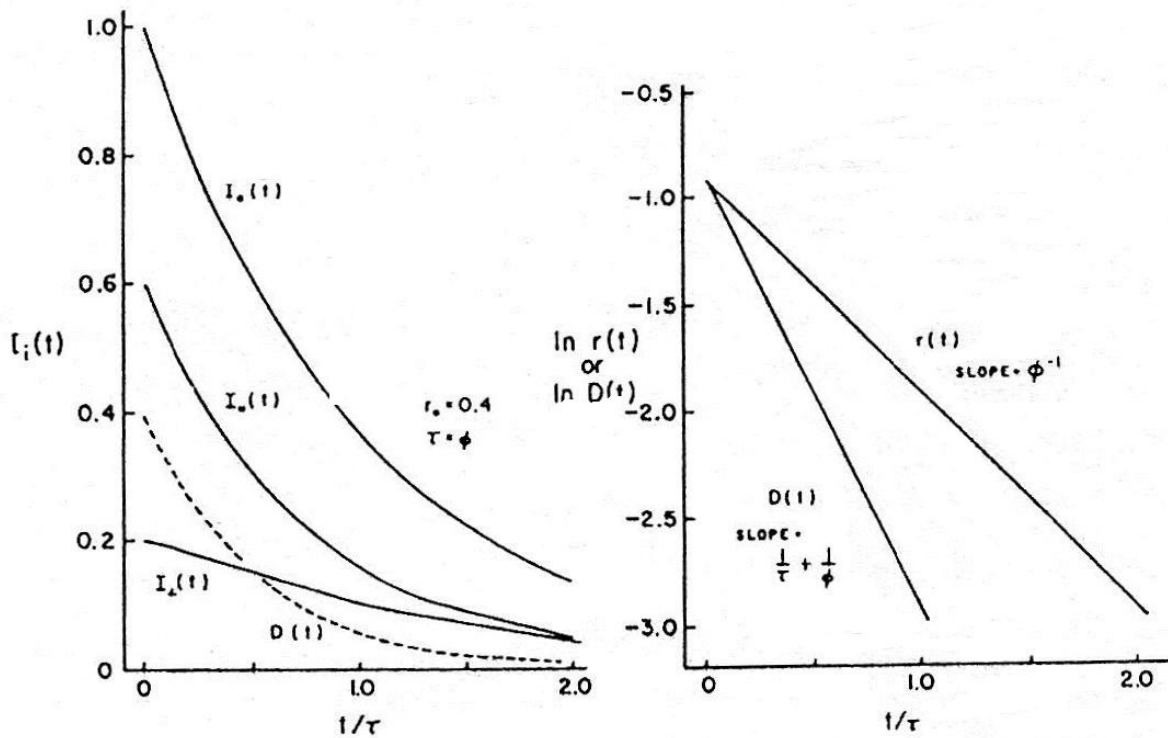


Abb.3: Time-resolved decays of fluorescence anisotropy /1/

Beispiel: für $t = 0$ ist Intensität der parallelen Komponente größer und $r_0 > 0$
besser: Darstellung halblogarithmisch

$$I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t) = I_0 r_0 \exp\left\{-t\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{rot}}\right)\right\}$$

Elimination des Abklingtermes:

$$\frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I(t)} = \frac{I_0 r_0 \exp\left\{-t\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{rot}}\right)\right\}}{I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}},$$

aber: Daten nur zu erhalten, wenn Fluoreszenzlebensdauer

- $\tau \ll \tau_{rot} \quad \Rightarrow \quad r(t) \approx r_0$
- $\tau_{rot} \ll \tau \quad \Rightarrow \quad I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t) = 0$
- Zwischenbereich $\tau \approx \tau_{rot}$

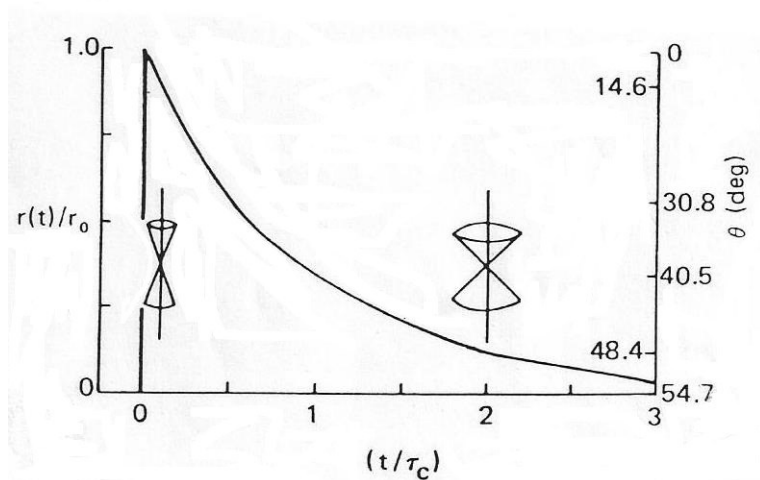


Abb.4: Time dependence of fluorescence depolarization /1/

Molekül z.B. mit Winkel θ bei $t = 0$ (wegen Wahrscheinlichkeit der Anregung $\cos^2\theta$ nicht komplett in Richtung z-Achse ausgerichtet)

durch Rotationsdiffusion ändert sich mit der Zeit der Winkel

für $t = 0,1\tau_{rot}$	ist Fluorophor um	$4,6^\circ$
$t = 2 \tau_{rot}$		$49,4^\circ$
$t = \infty$		$54,7^\circ$
		Depolarisation vollständig

Behinderte Rotation: phänomenologische Beschreibung

Merkmal: Anisotropie geht nicht gegen null

$$r(t) = (r_0 - r_\infty)e^{\frac{-t}{\tau_{rot}}} + r_\infty$$

$t \Rightarrow \infty : r_\infty$ entsteht durch eine Energiebarriere

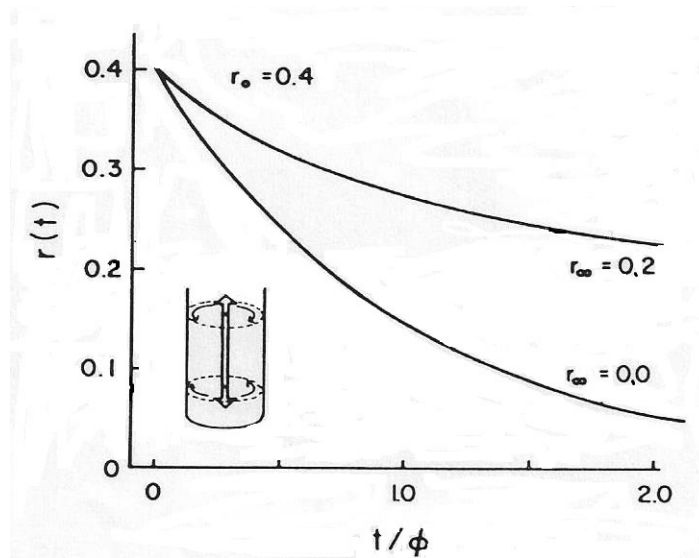


Abb.5: Time- resolved decays of free and a hindered fluorophore /1/

Literatur: / 1/ J. R. Lakowicz:
 Principles of Fluorescence Spectroscopy
 Plenum, New York 1983
 /2/ W. Schmidt:
 Optische Spektroskopie
 Weinheim 1994

2. Streuende Transmission

Prinzip: Bei stark streuenden Proben wird das Absorptionssignal durch die Streuung so klein, dass man keine auswertbaren Spektren erhält. Als Ausweg wird die Probe vor eine ULBRICHTsche Kugel positioniert, die alles Streulicht sammelt und zum Ausgang, an dem der Detektor angebracht ist, reflektiert.

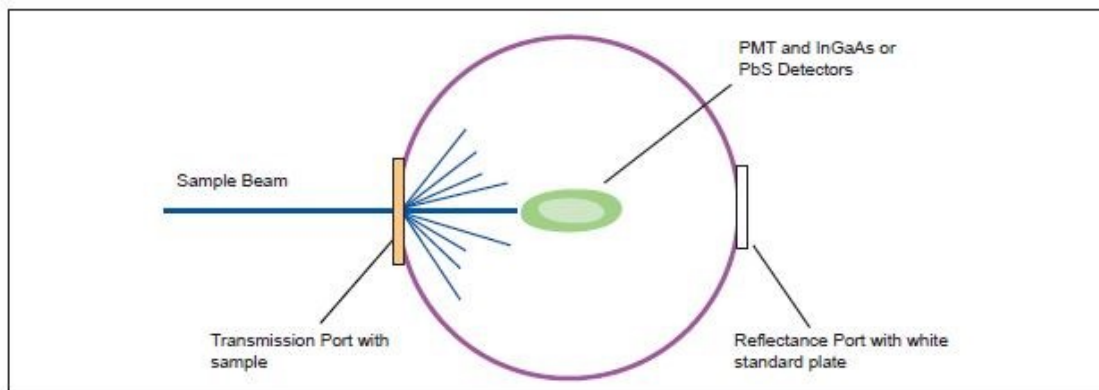
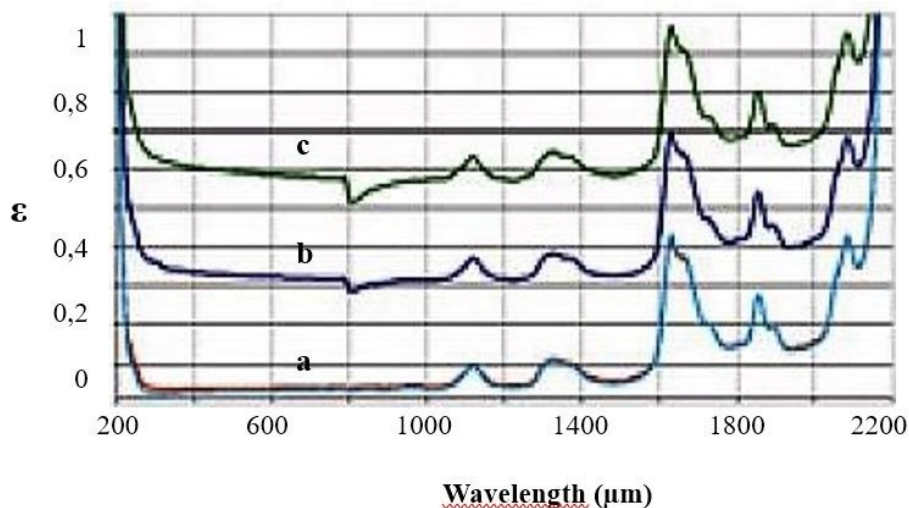


Abb. 6: Schema der Apparatur PELA1000 für die LAMBDA UV- Spektrometer von PERKIN-ELMER (ULBRICHTsche Kugel, $\varnothing = 150$ mm) zur Messung der diffusen Transmission /3/

Beispiel: Polymethylmetacrylat-Platte (PMMA), die als Unterlage zur Messung der UV-Durchlässigkeit von Sonnenschutzcremes verwendet wird.



a 2 and 6 micronplate with sphere, b 2 micronplate without sphere, c 6 micronplate without sphere

Abb. 7: Messungen von aufgerauhten PMMA- Platten mit und ohne Kugel, Platten unterscheiden sich durch die Rauigkeit (in μm) (vom Autor bearbeitet) /3/

Wenn neben der Transmission auch die Streueigenschaften des zu untersuchenden Materials von Interesse sind und darüber keinerlei Informationen bestehen, bietet die Fa. Gigahertz das Spektrometersystem "SphereSpectra 150H" an. Dabei misst man mit einer ULBRICHTschen Kugel das gesamte remittierte und transmittierte Licht einer beleuchteten Probe. Auf Basis der Strahlungstransportgleichungen werden Absorptionskoeffizient und effektiver Streukoeffizient mit einer mitgelieferten Software berechnet. /4/

Literatur: /3/ www.labsphere.com, Lambda Spectroscopy Brochure.pdf
/4/ www.gigahertz-optik.de

3. IR-Absorption ultradünner Schichten (Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie, RAIRS)

Prinzip:

Da das Messsignal in der Größenordnung der Änderung der Umgebungsluft ist, muss die Messung so durchgeführt werden, dass der Umgebungseinfluss konstant bleibt und dann mit der Untergrundkorrektur herausgerechnet werden kann. Das erreicht man am besten, wenn die Messungen nachts und die Apparatur von einem anderen Raum angesteuert wird.

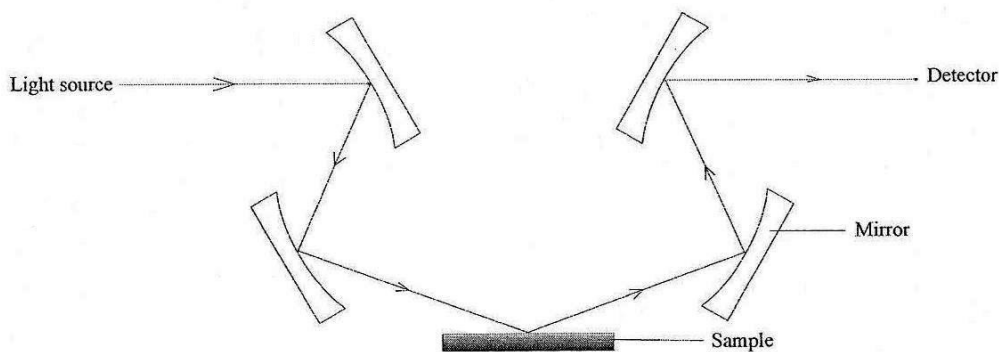


Abb.8: Reflexionsanordnung für RAIR- Spektroskopie /5/

Probenanordnung:

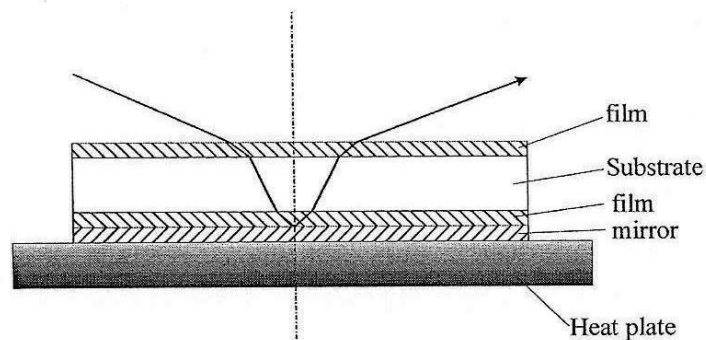


Abb.9: Ein Spiegel unter der Probe verstärkt die Reflexion. Eine Heizplatte dient zur Messung von Temperaturabhängigkeiten /5/.

Probenart: auf beidseitig polierte Siliciumscheibe werden Filme einer Dicke von 20 – 50 nm durch Vakuum-Verdampfung (V D) aufgebracht

Information: - Vergleich von Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen
- Temperaturverhalten

Beispiele:

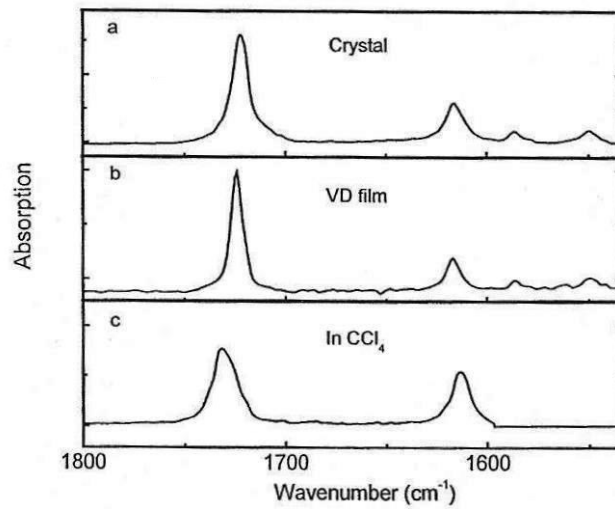


Abb.10: C = O- Bande in verschiedenen Zuständen (Kristall, VD, Lösung) /5/

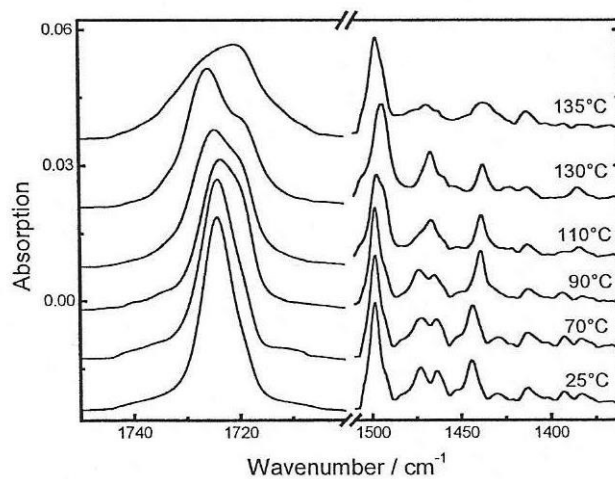


Abb.11: Strukturveränderungen bei thermischer Behandlung /5/

Literatur: /5/ C. Xü:
Preparation and characterization of VD- films based on substituted 2,5 - diphenyl- 1,3,4- oxadiazole derivatives
Dissertation, Universität Potsdam 2004

4. Absorptions- Reflexions- Techniken

4.1 Spiegelnde (gerichtete, reguläre) Reflexion

- Anwendung bei spiegelnden Oberflächen: aufgedampfte Metalle auf Unterlagen (Si, Quarz,...)
- nach Gesetzen der geom. Optik berechenbar

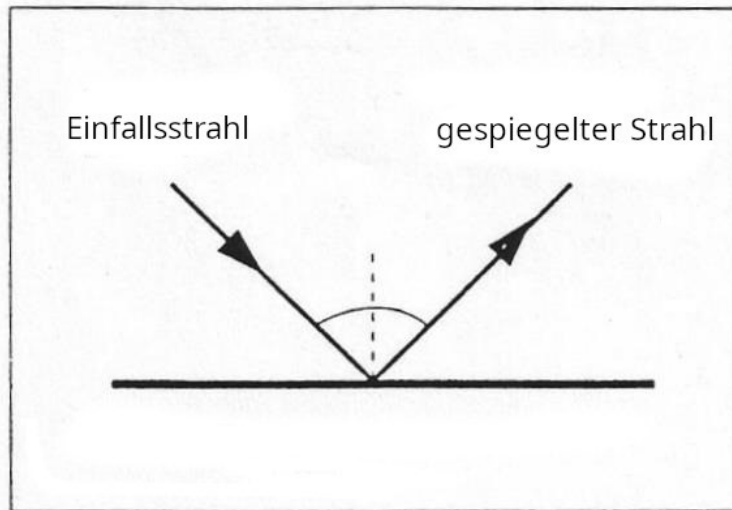


Abb. 12: Gerichtete Reflexion

4.2 Diffuse Reflexion /6/

Messung des an der Oberfläche gestreuten Lichtes, dabei neben Streuung auch Absorption.

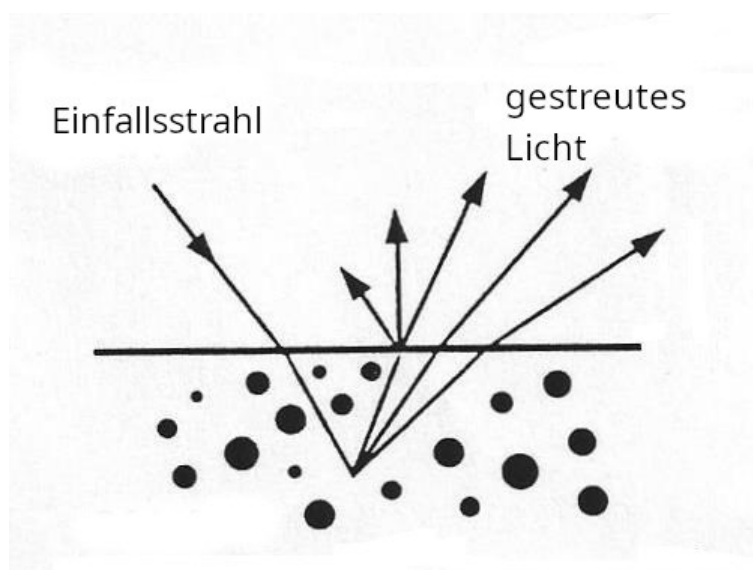


Abb.13: Diffuse Reflexion

Beschreibung mit KUBELKA-MUNK-Funktion:

$$F = \frac{k}{S} = \frac{(1 - R)}{2R}$$

k = Absorptionskoeffizient, S = Streukoeffizient (oft wellenlängenabhängig),
R = Reflexionsvermögen

Referenzsubstanz: Bariumsulfat-Standard (weiß)

Experimentelle Anordnung

Praying Mantis™ (HARRICK)

- 2 elliptische Spiegel
- nur für diffuse Reflexion von Pulvern, Mikrokristallen und Schichten
- universeller Einbau in verschiedene Spektrometer (UV, IR)
- Zusätze für Temperierung und Hochdruck

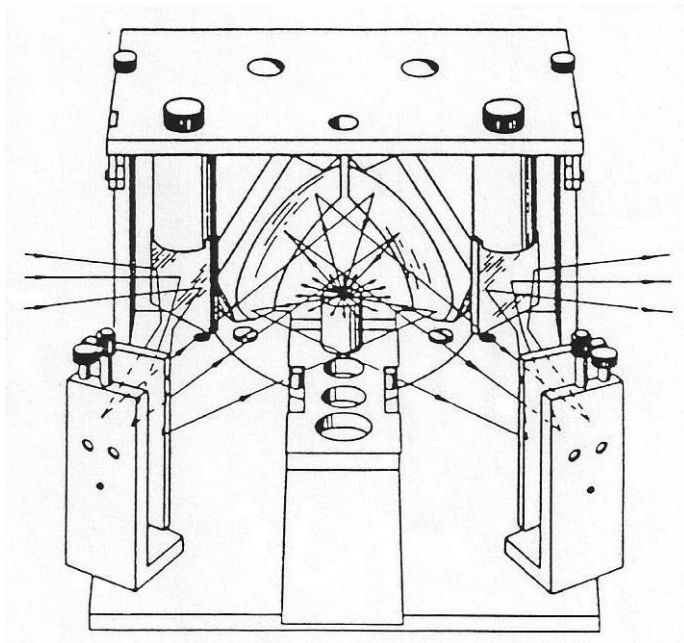


Abb.14: Messung der diffusen Reflexion mit Praying Mantis™ (HARRICK)

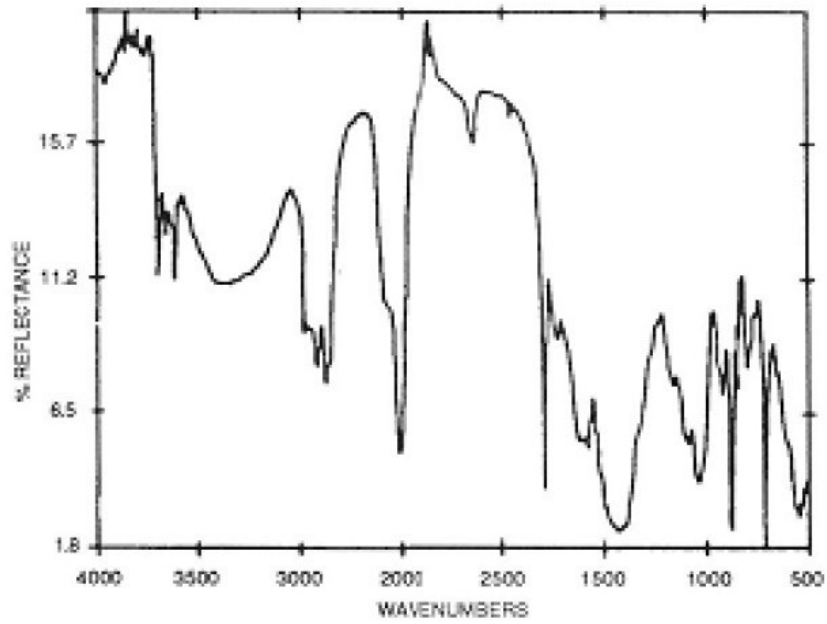


Abb.15: Messung von Kreide mit Praying Mantis™ (HARRICK),
Harrick Scientific Products, Inc. www.harricksci.com

4.3 ATR (attenuated total reflection - geschwächte Totalreflexion) auch IRS (internal reflection spectroscopy)

Prinzip der Totalreflexion:

Licht geht vom optisch dichteren n_1

- in optisch dünneres (n_3) Medium über
mit $\theta > \theta_T$: Grenzwinkel

$$\sin\theta_T = \frac{n_3}{n_1}$$

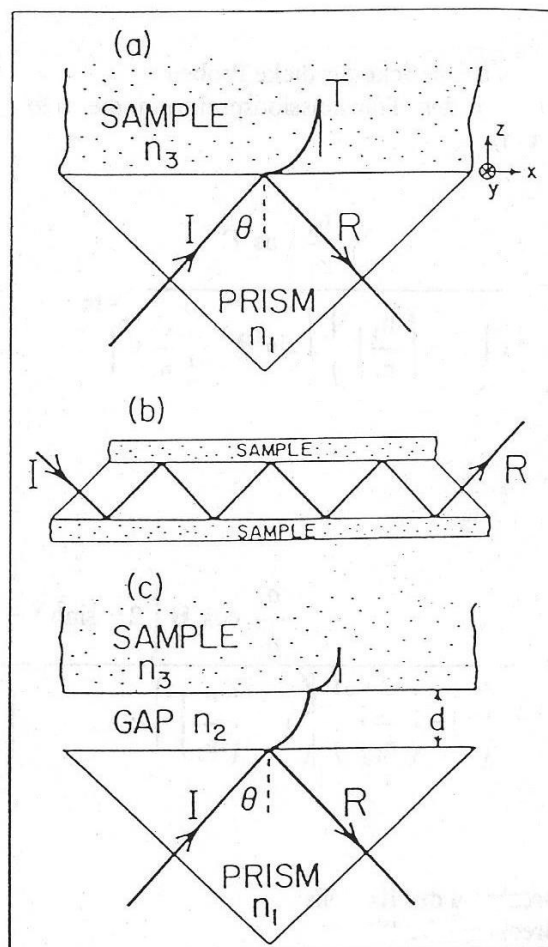


Abb.16: a) Schematic presentation of IRS technique; b) Multiple internal reflections in a trapezoid; c) IRS with a gap between sample and prism/7/.

- Einfallswinkel hat Einfluss auf die Anzahl der Reflexionen
⇒ bestimmt effektive Schichtdicke = Dicke der Schicht im Transmissions-Spektrum die gleiche Extinktion hat, wie im in ATR-Spektrum

- Messung des Reflexionsgrades R_{\parallel}, R_{\perp} für verschiedene Polarisationsrichtungen
- Auswertung für dicke Schichten für verschiedene Fälle mit FRESNELschen Gleichungen
- für Nanometer-Schichten noch unklar!

ATR-Kristall

- horizontale und vertikale Anordnung
- verschiedene Formen

Materialien	n_1
Germanium	4,01
KRS-5	2,38 (Mischung aus Thalliumbromid und Thalliumiodid)
Silicium	3,42
ZnSe	2,43
AgCl	2,00
AgBr	2,30

Effektive Schichtdicke für dicke Proben (Dicke, die in Transmission gleiche Extinktion aufweist wie im ATR- Spektrum)

$$d_{e\perp} = \frac{\lambda_1 \frac{n_3}{n_1} \cos\theta}{\pi \left(1 - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right) \left(\sin^2\theta - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}}$$

mit $\lambda_1 = \frac{\lambda}{n_1}$

$$d_{e\parallel} = \frac{\frac{n_3}{n_1} \cos\theta \left(2\sin^2\theta - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right)}{\pi \left(1 - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right) \left[\left(1 + \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right) \sin^2\theta - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right] \left(\sin^2\theta - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2\right)^{1/2}}$$

$$d_{e\perp} < d_{\parallel}$$

n_1 = Brechzahl des Kristalls

n_3 = Brechzahl der Probe

θ = Einfallswinkel

4.4 Grazing incidence reflection (GIR)-Spektroskopie auch (infrared reflection absorption-spectroscopy-IR-RAS auch grazing-angle-Spektroskopie)

Schema des Experimentes

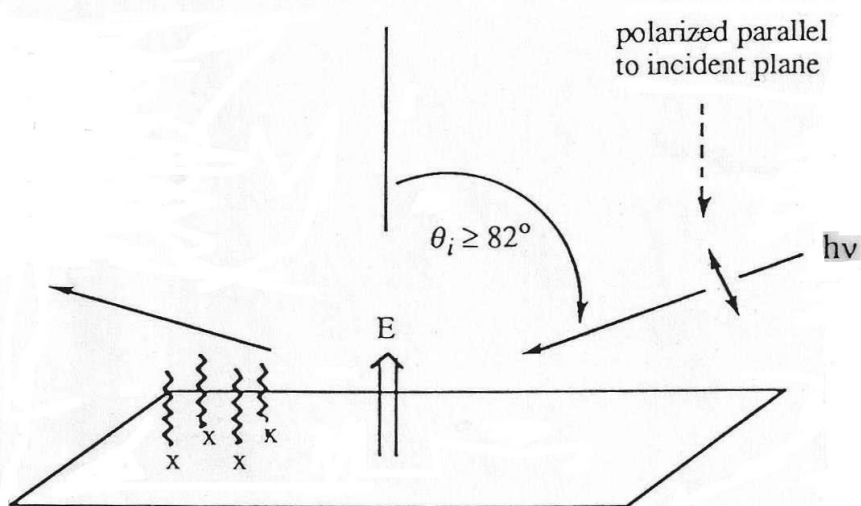


Abb.17: A schematic diagram of the grazing- angle IR experiments /8/.

- Probe: organische Schicht auf Metallsubstrat
- günstig große Winkel (streifender Einfall) - große Winkelabhängigkeit des IR-Spektrums
- messbare Absorption nur für parallel zur Schicht polarisiertes Licht
- Alkanethiol ν_a (CH₂) und ν_s (CH₂) parallel zur Metallschicht

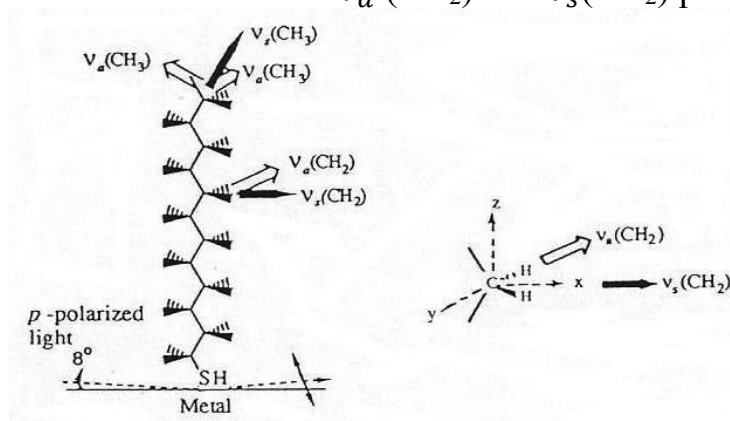


Abb. 18: An alkanethiol on a metal surface in a grazing- angle FTIR experiment (left), and an in-plane diagram of the CH₂ group and its transition dipoles (right). Note that the CH₂- plane is parallel to that of the substrate, and that both ν_s (CH₂) and ν_a (CH₂) are in that plane, where ν_s (CH₂) and ν_a (CH₂) are orthogonal to each other /8/.

Intensität ändert sich mit Tiltwinkel der Schicht \Rightarrow Rückschlüsse auf Struktur aus der Richtung der Dipolübergänge

Modifikation: Vielfach-Grazing incidence-Anordnung

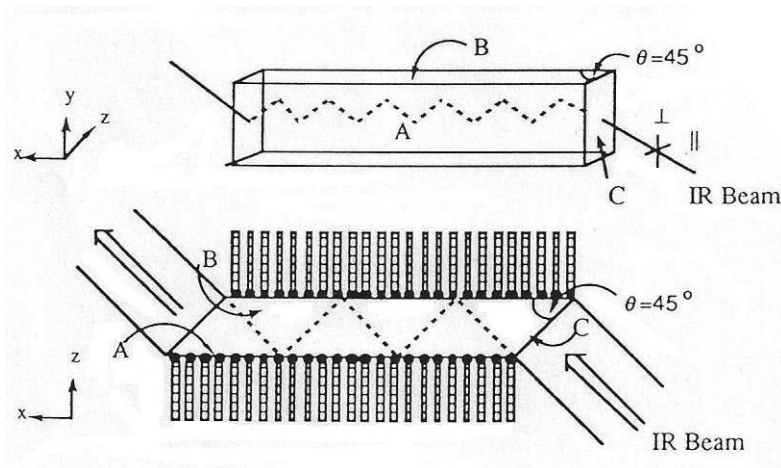


Abb. 19: A schematic description of an optical setup for ATR measurements /8/.

- **Interferenzschichtdickenbestimmung**

Schichtdicke einer leeren Küvette.

Abzählen der Maxima oder Minima zwischen zwei Wellenlängen λ_1 und λ_i

$$d = \frac{k}{2} \frac{\lambda_1 \lambda_i}{\lambda_i - \lambda_1} = \frac{k}{2} \frac{1}{\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_1}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ Wellenzahl}$$

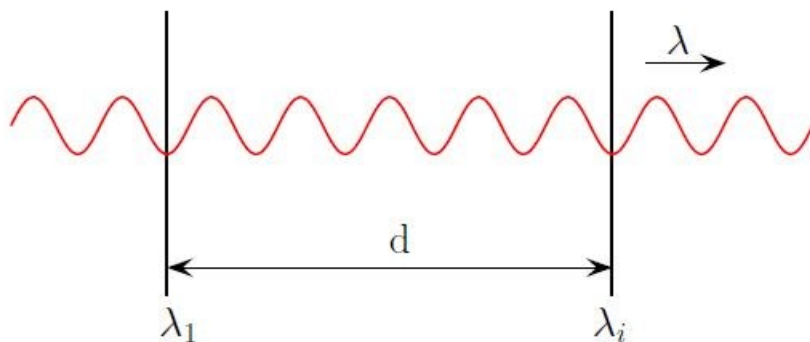


Abb.20a: Interferenz bei senkrechtem Einfall

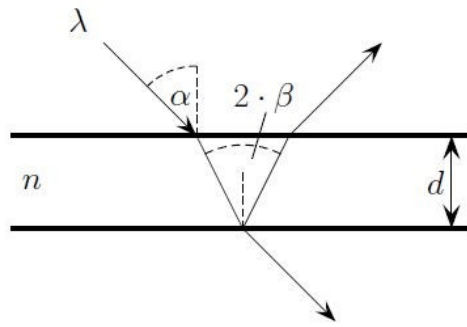


Abb. 20b: Interferenz an planparalleler Schicht

Interferenzmaxima: $2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} = \left(k - \frac{1}{2}\right)\lambda$

Interferenzminima: $2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} = k\lambda$

n=Brechzahl der Luft, d=Schichtdicke, k=Ordnung der Interferenzen

4.5 KRAMERS-KRONIG-Analyse

- Prinzip:**
- Messung des Absorptions- oder des regulären Reflexionspektrums
 - Berechnung des Absorptionsindex k und der Brechzahl n über KRAMERS-KRONIG-Relationen

$$\varepsilon_r'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_{\omega'=0}^{\omega'_{max}} \varepsilon_r'(\omega') \frac{\omega'}{\omega' - \omega^2} d\omega'$$

$$\varepsilon_r'(\omega) - \varepsilon_r''(\omega_{max}) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega'=0}^{\omega'_{max}} \varepsilon_r'(\omega') \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

mit $\hat{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$

bzw. $\hat{n} = n - ik$

aus $\hat{n}^2 = \hat{\varepsilon}_r$

folgen $\varepsilon_r' = n^2 - k^2$

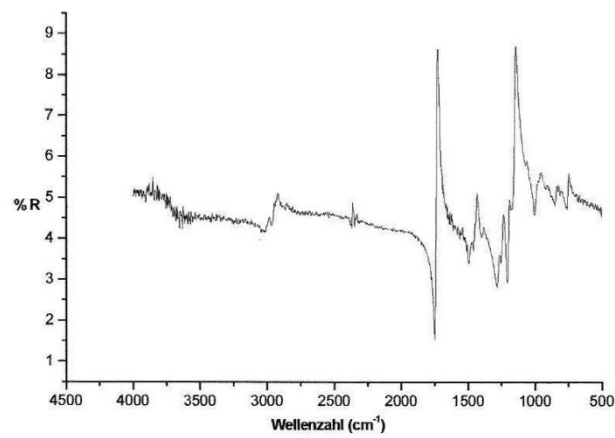
und $\varepsilon_r'' = 2nk$

\Rightarrow Verknüpfung von n und k

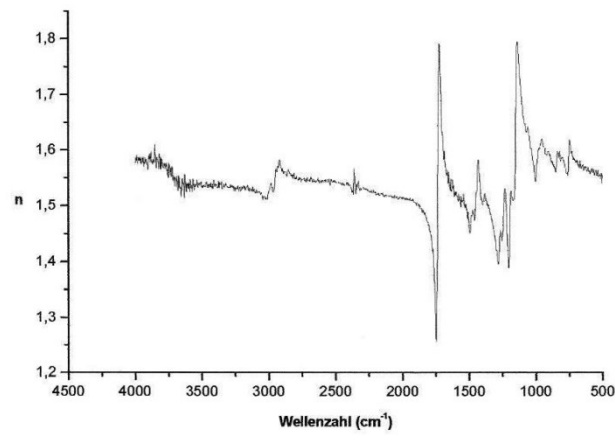
Herleitung von Gleichungen für Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen unter Verwendung der Analogie von $\hat{\varepsilon}_r$ und \hat{n}

Probenart: isotrope und anisotrope organische Schichten auf Substraten, Folien

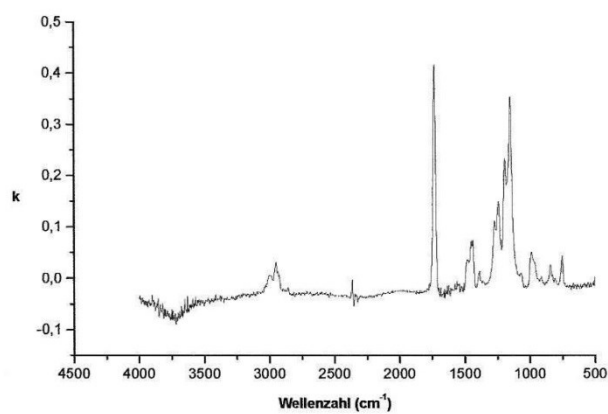
Information: wellenlängen- und orientierungsabhängiger Verlauf der komplexen Brechzahl



Reflexionsspektrum von Polystyrol



n-index berechnet mit Kramers-Kronig



k-index berechnet mit Kramers-Kronig

Abb.21: n- und k-Index berechnet aus Reflexionsspektrum von Polystyrol

- Literatur:** /6/ N.J. Harrick:
Internal Reflection Spectroscopy 2nd. ed. NY 1979
- /7/ E. D. Palik and R. T. Holm
Optical Engineering 17, 512- 524 (1978)
- /8/ H. Bässler (ed.):
Optical Techniques to Characterize Polymer Systems
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1989
- /9/ Bergmann-Schaefer:
Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. IV, Teil 1, Aufbau der
Materie,
Walter de Gruyter, Berlin, New York 1981
- /10/ D. Haarer u. H.W. Spiess (eds.):
Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper
Steinkopff, Darmstadt 1995

5. Total-internal-reflection-Fluoreszenzspektroskopie (TIRF)

- Variante der internal-reflection-Spektroskopie
- Experimentelle Anordnung:

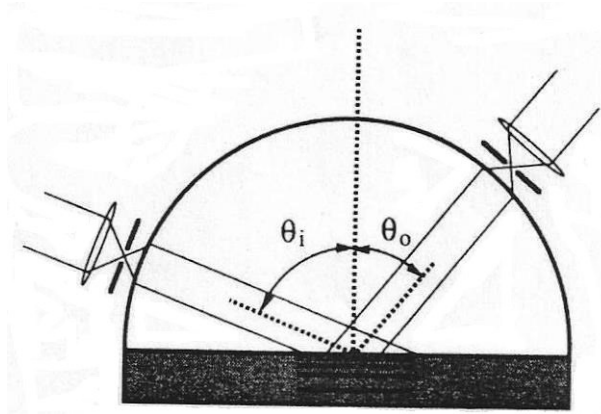


Abb.22: Schematic configuration for the excitation of fluorescence and observation in TIRF /11/

- Anregung mit UV-Licht \Rightarrow große Absorption \Rightarrow Eindringtiefe hängt vom Einfallswinkel ab (geringe Absorption \Rightarrow große Abhängigkeit)
- Theorie:

$$n_1 > n_2: \text{ beide Medien isotrop und homogen}$$

Probe: mit Absorption

$$\hat{n}_2 = n_2(1 + i\chi)$$

Absorptionsindex

$$\chi = \frac{\alpha \lambda_0}{4\pi n_2}$$

mit α = Absorptionskoeffizient

λ_0 = einfallende Vakuumwellenlänge

Berechnung mit klassischer Elektrodynamik

FRESNELSche Gleichungen:

$$\Rightarrow \text{Eindringtiefe: } d_e = \frac{\lambda_{exc,0}}{2\pi \text{Im}}$$

$$Im = \left[\frac{-n_2^2(1 - \chi^2) + n_1^2 \sin^2 \theta_i + \{[n_2^2(1 - \chi^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_i]^2 + 4n_2^4 \chi^2\}^{\frac{1}{2}}}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

⇒ große Absorption bedeutet kleines Anregungsvolumen
Fluoreszenzintensität wird unter Winkel θ_0 beobachtet:

$$I_{em} = \eta E_0^2 \frac{4n_1^2 \cos^2 \theta_i}{(n_1 \cos \theta_i + Re)^2} \frac{4n_1^2 \cos^2 \theta_0}{\left[n_1 \cos \theta_0 + (n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_0)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \int_0^d \varepsilon c \exp\left(\frac{-4\pi z Im}{\lambda_{em,0}}\right) dz$$

für $\theta_0 < \theta_c$ kritischer Winkel

$$Re = \frac{\left(n_2^2(1 - \chi^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_i + \{[(1 - \chi^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_i]^2 + 4n_2^4 \chi^2\}^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}}}{2}$$

mit d = Probendicke

ε = molarer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration des Fluorophors

Im = Imaginärteil

Re = Realteil

Proportionalitätskonstante beinhaltet: Fluoreszenzquantenausbeute, Beobachtungsfläche und Nachweiseffizienz ist gleich $\eta = 1$ gesetzt.

- Reichweite der Fluoreszenz in der Probe:

$$d_f = \frac{\lambda_{em,0}}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta_0 - n_2^2)^{\frac{1}{2}}}$$

- Messung der Fluoreszenz für verschiedene Einfallswinkel
- Gleichung für Fluoreszenzintensität kann als LAPLACE-Transformierte der Konzentrationsverteilung c aufgefasst werden mit dem Pseudoabsorptionskoeffizienten als Parameter

$$\frac{4\pi z Im}{\lambda}$$

⇒ Inverse LAPLACE-Transformation der Winkelverteilung der Fluoreszenz liefert das Tiefenprofil der fluoreszierenden Moleküle, scharfer Knick beim kritischen Winkel

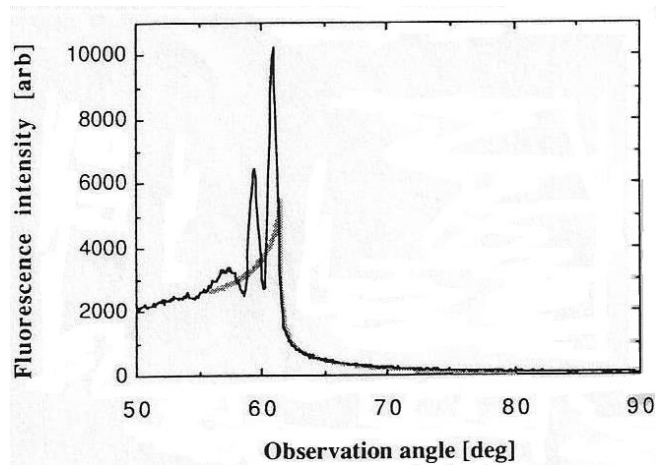


Abb.23:

⇒ Berechnung der Tiefenverteilung der fluoreszierenden Moleküle/11/

Literatur: /11/ M. Toriumi, M. Yanagimachi and H. Masuhara:
Appl. Optics 31, 6376 (1992)

6. RAMAN-Spektroskopie mit integrierten optischen Techniken

- Motiv:**
- RAMAN-Spektroskopie hat nicht so große Empfindlichkeit wie IR-Spektroskopie
 - Ausweg: Techniken der integrierten Optik

6.1 Wellenleiter-RAMAN-Spektroskopie (WRS)

- Prinzip:**
- Schicht hat höheren Brechungsindex als das Substrat
 - \Rightarrow Wellenleiter für das Licht
 - Einkopplung in die Schicht z.B. mit Prisma

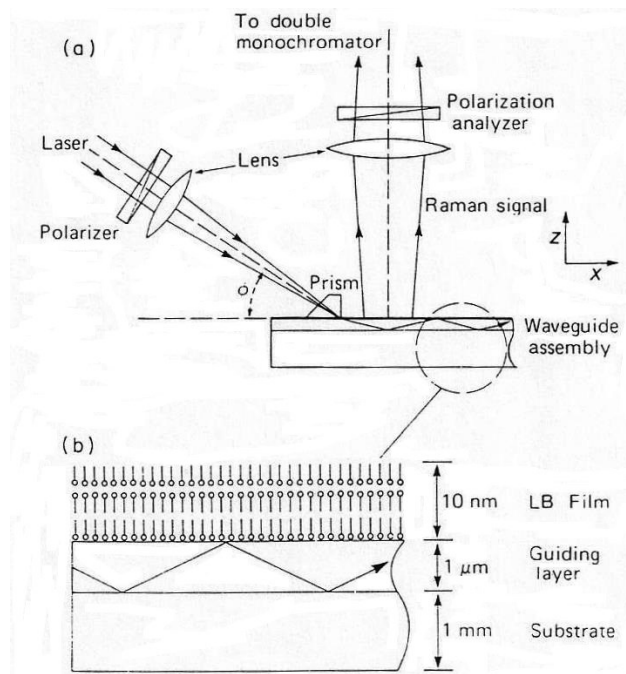


Abb.24: a) Schematic drawing showing the Raman scattering arrangement and b) the waveguide magnified with an overcoating of three monolayers. Note the scale change from substrate to guiding layer to Langmuir-Blodgett (LB) film./12 /

- Streulicht des geleiteten Laserlichtes wird auf den Eintrittsspalt einer RAMAN-Apparatur abgebildet
 \Rightarrow Vergrößerung des Streuvolumens und der Intensität in der Schicht, Verstärkung bis zu 10^4 -fach)
- Messung mit polarisiertem Licht bei verschiedenen Einfallswinkeln
Bestimmung von Moleküllorientierungen

- Kopplungsarten:
 - **End - Fire:** Beleuchtung seitlich in die Schicht
 - **Prisma:** Bedingung $k_{x,m} = k_0 n_p \sin \theta$
Feldverteilung für Laserwellen
 - koppeln unterschiedlich
 - aus Abhängigkeit vom Einfallswinkel feststellbar
 - verschiedene Typen mit Prismenkopplung
 - **Gitter:** $k_{x,m} = k_0 n_1 \sin \theta \pm \mu G$
Gittervektor $G = \frac{2\pi}{\Lambda}$
mit Λ : Furchenabstand
 - **Taper-Koppler:** Nachteil: divergenter Ausgangsstrahl aus Faser

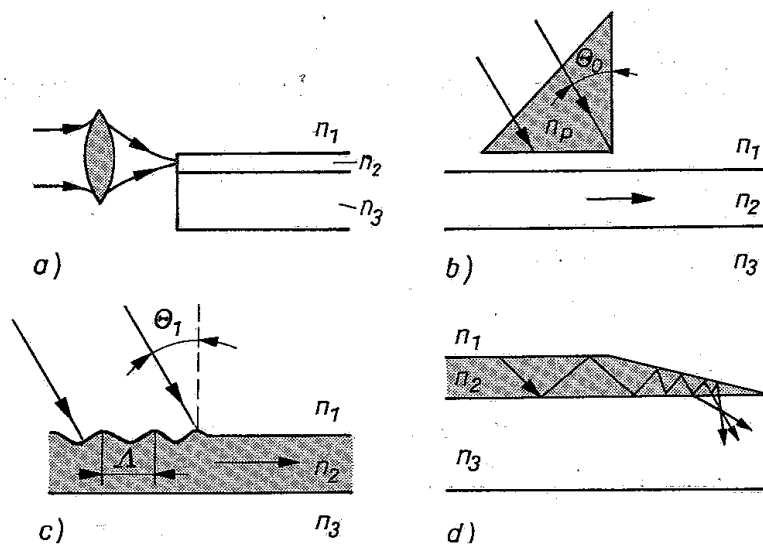


Abb.25: Methoden zur Einkopplung in wellenleitende Schichten
 a) Fokussierung in die Schicht, b) Prismenkoppler, c) Gitterkoppler,
 d) Taper- Koppler /10/

6.2 Plasmonen-Oberflächen-Polaritonen verstärkte RAMAN-Spektroskopie

- Analogie zur Totalreflexion
- Oberflächenplasmonen

- KRETSCHMANN-Konfiguration:
 - Metallschicht an der Grundfläche des Prismas wirkt als Resonator
 - freies Elektronengas oszilliert, wird durch Lichtfeld angetrieben
 - ⇒ resonante Anregung zwischen Plasmaoszillationen und dem Foton
 - ⇒ Plasmon surface polariton (PSP)
 - in ATR-Technik wirkt Metallschicht als Spiegel, oberhalb θ_c bis θ_0 ist tiefer Einschnitt in der Reflexionskurve
 - ⇒ resonante Anregung einer PSP-Welle an der Metall-Luft-Schicht

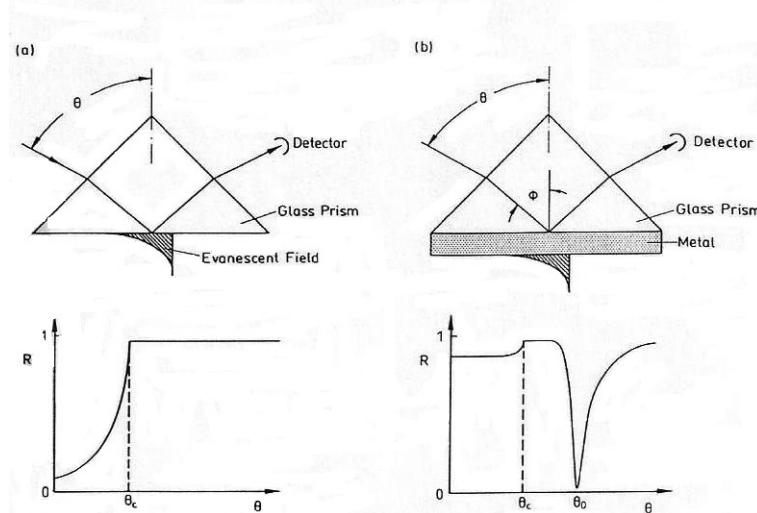


Abb. 26: Two configurations for evanescent wave optics. a) Top: total internal reflection of a plane wave at the base of a glass prism; bottom: the reflectivity R recorded by a detector as a function of the angle of incidence shows the increase to unity at θ_c , the critical angle for total reflection. b) ATR setup for the excitation of surface plasmons (PSPs) in Kretschmann geometry. Top: a thin metal film ($d \approx 50\text{nm}$) is evaporated onto the base of the prism and acts as a resonator driven by photon field; bottom: the resonant excitation of the PSP wave is seen in the reflectivity curve as a sharp dip at coupling angle θ_0 ./13/

- Kopplungswinkel ist durch Energie und Kopplung der Wellenzahlvektoren zwischen Foton k_f^0 und Oberflächenplasmon k_{sp}^0 bestimmt
- Resonanzcharakter drückt sich in Steigerung der Empfindlichkeit aus (bis zu 10fach)
- dielektrische Schicht verschiebt die Dispersionskurve
- $\omega = f(k_{sp})$ bzw. $\omega = f(\theta)$ zu höheren Wellenzahlen und damit zu größeren Winkeln:

$$k_{sp}^1 = k_{sp}^0 + \Delta k_{sp}$$

⇒ aus der Verschiebung und den FRESNELSchen Gleichungen kann man die optische Dicke bestimmen

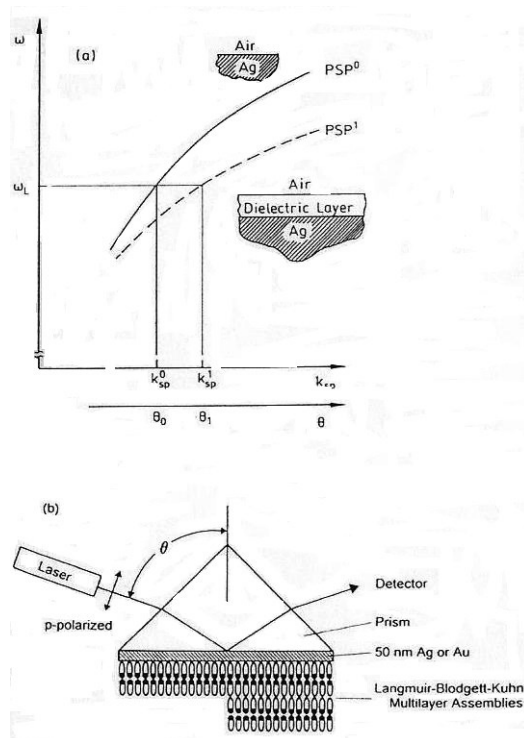


Abb.27: a) Dispersion relation, ω vs. k_{sp} , of plasmon surface polaritons at an Ag-air interface (PSP^0 , solid line) and at an Ag- dielectric coating-air interface (PSP^1 , broken line). Laser light of energy $\hbar\omega_L$ couples at angles θ_0 and θ_1 , respectively, given by the energy and momentum matching condition (see the intersection of the horizontal line at ω_L with the two dispersion curves). b) Schematic of the experimental set-up for surface plasmon spectroscopy. /12/

6.3 Oberflächenverstärkte RAMAN-Spektroskopie (SERS)

Experimentelle Anordnung:

- integrierte Optik zum Ein- und Auskoppeln von Licht in die Schicht(Halbzylinder, Halbkugel)
- Untersuchung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit der Metallschicht auf die Verstärkung des RAMAN-Signals
- Präparation der Metallschicht:
 - unregelmäßig geformte Silberinseln
 - reguläre Anordnung durch Mikrolithografie

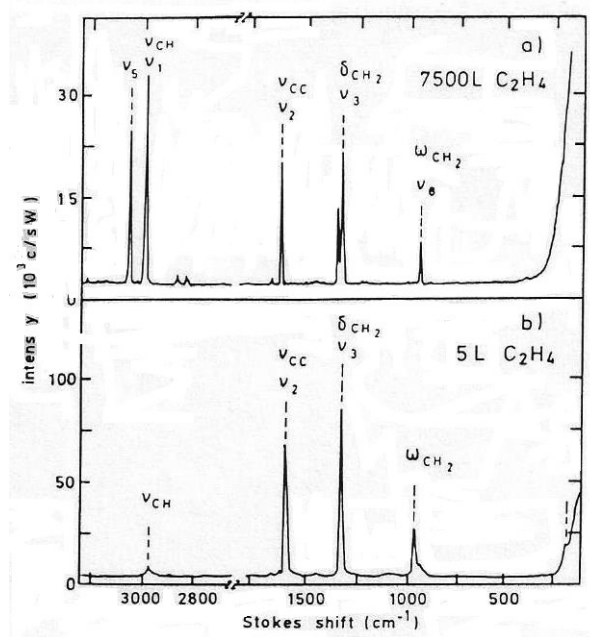


Abb.28: Raman spectra of ethylene (C₂H₄), laser wavelength 514,5 nm. Intensity (counts per second) is normalized for incident laser power. a) Substrate is a 'smooth' silver film (deposited at room temperature in UHV), covered by a condensed film of C₂H₄ by exposure to 7500 L at the substrate temperature of 40 K; b) substrate is a 'porous' silver film, thickness 100nm, cold deposited at 40 K; exposed to 5L of C₂H₄. ν₂ is the C-C stretch mode ν_{CC}, ν₃ is the CH₂ scissor mode δ_{CH₂}, ν₈ is the symmetric CH₂ wagging mode ω_{CH₂} and ν₁ is the symmetric CH stretch mode ν_{CH}. For a comprehensive assignment see [38]. After [38] (hier /14/).

Erklärung der Verstärkung:

- **klassische elektromagnetische Theorie:**
 (CEME: classical electromagnetic enhancement)
 $\text{CEME} \sim (r / r + d)^{12}$ für ein Molekül
 $\text{CEME} \sim (r / r + d)^{10}$ für eine Monoschicht
 mit d = Abstand des Streuers von der Silberoberfläche
 r = Radius der Kugel
- **chemischer Effekt:**
 Bildung eines Metall-Adsorbat-Komplexes
aber keine geschlossene Theorie

SERS-Variante: Nachweis weniger Moleküle (< 100)

- SERS im NIR liefert für einige Moleküle in kolloidalen Silberlösungen, die durch NaCl-Ionen aktiviert werden, Verstärkung:
 - CEME: Resonanzeffekt zwischen optischem Feld und Oberflächenplasmonen auf SERS-aktivem Substrat im Nanometerbereich
 - chemische Verstärkung: charge-transfer-Übergang zwischen Metall und Probenmolekül für adsorbierte Moleküle an speziellen “aktiven Plätzen”
- Anregung im NIR verhindert Fluoreszenzuntergrund
- **Probenpräparation:**
 - kolloidale Silberlösung - Zitratreduktion
 - Zusatz von NaCl (1 M) induziert spezielle kolloidale Aggregation
 - Farbstoff-Methanol-Lösung (Verdünnung bis 10^{-14} M)
- **Versuchsordnung:**
 - Anregung : Argon-Ionen-Laser (Innova 90)
 $\lambda = 514,5$ nm pumpt CW- Ti-Saphir-Laser (Spectra Physics 3900S), $\lambda = 830$ nm, 100 - 400 mW
 wahlweise Zeiß-Mikroskop oder 18 Glasfasern
 ($\varnothing : 0= 100$ μ m je Faser)
 \Rightarrow Streuvolumen 30 - 120 pl;
 $c = 8 \cdot 10^{-13}$ M R6G: 60 Moleküle
 - Monochromator: (25 cm Chromex 2501)
 - CD-System : (Princeton Instruments)

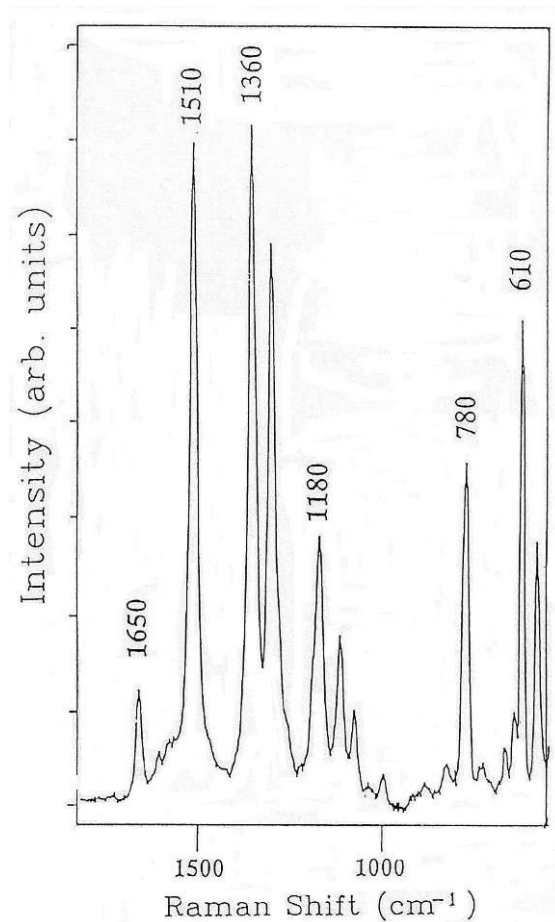


Abb.29: SERS spectrum obtained from estimated 60 rhodamine 6G molecules adsorbed on colloidal silver. Excitation power 200 mW at 830 nm, 10 seconds collection time/15/.

- Ergebnisse:
 - Anregung bei 830 nm liefert besseres Spektrum als mit 514,5 nm
 - Fotostabilität in kolloidaler Silberlösung größer
 - unterschiedliche optische Sättigung zwischen Fluoreszenz - ns und RAMAN - ps
 - ⇒ Zahl der gestreuten RAMAN-Fotonen pro Zeit ist drei Größenordnungen für jedes Molekül höher, SERS-Querschnitte vergleichbar
- aber: RAMAN-Spektroskopie liefert bezüglich Molekülstruktur bessere Aussagen

- Literatur:** /10/ W. Brunner und K. Junge (eds.):
Wissensspeicher Lasertechnik
Fachbuchverlag Leipzig, 3. Auflage 1989
- /12/ J. F. Rabolt and J. D. Swalen:
Structure and orientation in thin films: RAMAN studies with
integrated optical techniques in: Spectroscopy of surfaces
John Wiley & Sons, Chichester 1988, S.1-33
- /13/ A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn and W. Akemann:
J. Phys.:Condens. Matter **4**, 1143-1212 (1992)
- /14/ H. Grabhorn :
Ph D Dissertation, Universität Düsseldorf 1991
- /15/ K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, R. R. Dasari and M. S. Feld:
Exp. Techn. Phys. **41**, 225-234 (1995)

7. Spektroskopie mit hoher Ortsauflösung

- optische Mikroskopie: $\Delta x \approx \frac{\lambda}{2}$
- konfokale Mikroskopie: $\Delta x \approx \frac{\lambda}{3}$
- SNOM (NSOM) scanning near field optical microscopy

$$\Delta x \approx \frac{\lambda}{10}$$

7.1 Mikrospektrometrie an den Grenzen der Wellenoptik

- räumliche Auflösung hängt von der Apertur A_N ab:

$$A_N = n \sin \alpha$$

3 Fälle: - kohärente Beleuchtung: $\Delta x_{koh} = \frac{\lambda}{A_N}$

- inkohärente Beleuchtung

(RAYLEIGHsche) $\Delta x_{Ray} = \frac{0,6\lambda}{A_N}$

- partiell kohärent: $d'_{koh} \approx \frac{0,16\lambda}{A_N}$

Beispiel: IR-Mikroskop von PERKIN-ELMER ($A_N = 0,6$)

$\frac{\bar{\nu}}{cm^{-1}}$	$\frac{\Delta x_{Ray}}{\mu m}$	$\frac{\Delta x_{koh}}{\mu m}$	$\frac{d'_{koh}}{\mu m}$
500	20	33	5,3
750	13,3	22	3,5
1000	10	16,6	2,6
2000	5	8,3	1,3
3000	3,3	5,5	0,9
4000	2,5	4,2	0,7

Beugung an einer Lochblende: AIRY-Scheibe

$$I_{\gamma_i} = I_0 \left(\frac{2J_1(kA_N \sin\gamma_i)}{kA_N \sin\gamma_i} \right)^2$$

mit $\sin\gamma_1 = \frac{0,61\lambda}{A_N}$ $\sin\gamma_2 = \frac{1,11\lambda}{A_N}$,

Effizienz eines IR-Mikroskops bei inkohärenter Beleuchtung in Abhängigkeit vom Verhältnis Probengröße zur Wellenlänge:

$$I_{Bild} = \int_0^\infty I_{ob}(\xi) \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 d\xi$$

I Intensitäten von Bild und Objekt

Verteilung der Lichtintensität für kreisförmige und rechteckige Apertur

	Kreisblende			Rechteckblende	
Ring	$\sin\gamma_i$	Intensität	Energie in %	$\sin\gamma_i$	Intensität
Zentrum	0	1,0	83,9	0	1,0
1. Min.	$0,61\lambda / A_N$	0		$0,5\lambda / A_N$	0
1. Max.	$0,82\lambda / A_N$	0,017	7,1	$0,72\lambda / A_N$	0,047
2. Min.	$1,12\lambda / A_N$	0		$1\lambda / A_N$	0
2. Max.	$1,33\lambda / A_N$	0,0041	2,8	$1,23\lambda / A_N$	0,017

Signal/ Rausch- Verhältnis

$$\frac{S'}{N'} = \frac{u_{\bar{\nu}}(T)\Theta\xi\Delta\nu t^{\frac{1}{2}}}{NEP}$$

mit

$u_{\bar{\nu}}(T)$ = spektrale Energiedichte

Θ = Lichtleitwert (sr cm^2)

$\Delta\nu$ = spektrale Auflösung

t = Messzeit

ξ = Gesamteffizienz des Systems

NEP = V_N / R_V in Watt $\text{Hz}^{-1/2}$

V_N = Wurzel aus dem Quadratmittelwert der Detektorrauschspannung ($\text{V Hz}^{-1/2}$)

R_V = Spannung ($\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$)

$$\frac{s}{N} = \frac{s'}{N'} \delta$$

δ = Effizienz

7.2 Konfokale Mikroskopie

Entdecker: Marvin MINSKY, Professor am MIT Cambridge, Mikroskop gebaut in den 50er Jahren, Patent 1961, unbeachtet bis Ende der 80er Jahre

Problem: bei konventioneller Mikroskopie erfolgt bei sukzessiver vertikaler Fokussierung eine zunehmende Unschärfe durch zunehmende diffuse Streuung

Ausweg: konfokales Prinzip:

1. Reduzierung der Unschärfe durch Verringerung des Streulichtes: Fokussierung des Fluoreszenzanregungslichtes und des Beleuchtungslichtes (bei konventioneller M. gleichmäßige Ausleuchtung des gesamten Gesichtsfeldes)
2. Lochblende lässt nur Strahlung aus dem Fokusbereich mit hoher Schärfe hindurch (ohne Detektorblende - normales Mikroskop)
3. dreidimensionale Abrasterung mit Bildverarbeitung (Lichtschnitte durch laterale und axiale Diskriminierung - Voxel (in Anlehnung an Pixel)) - wichtig ist axiale Diskriminierung, Abtasten durch Bewegen des Lichtstrahls (Spiegel) oder des Objektes

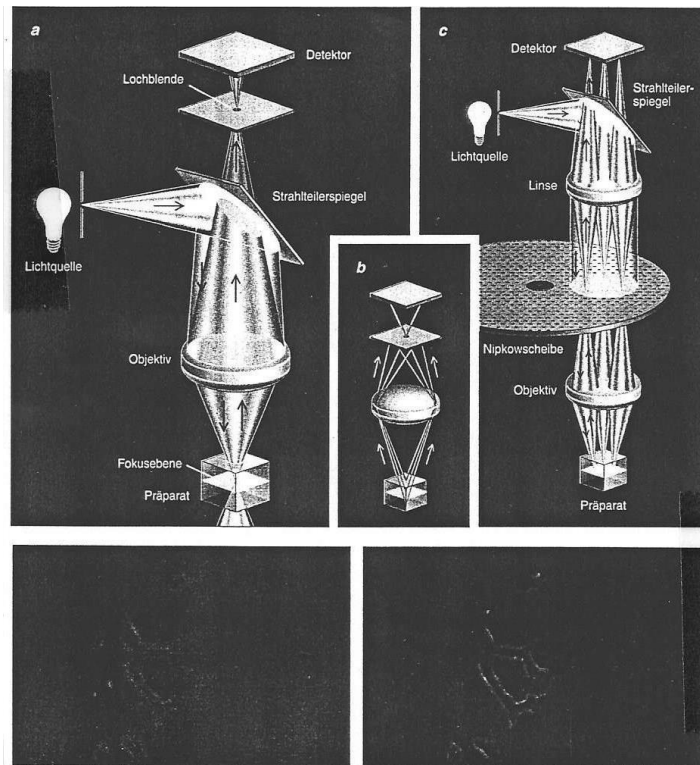


Abb. 30: Konfokales Prinzip /22/

- Literatur:** /10/ W. Brunner, K. Junge (eds.):
Wissensspeicher Lasertechnik
Fachbuchverlag Leipzig, 3. Auflage 1989
- /16/ R. G. Messerschmidt, M. A. Harthcock (eds.):
Infrared Microspectroscopy. Theory and Applications
Marcel Dekker, Inc., New York, Basel 1988
- /17/ P. B. Roush (ed.):
The Design, Sample Handling and Applications of Infrared
Microscopes
ASTM, Philadelphia 1987
- /18/ E. Wolf (ed.):
Progress in Optics Vol.7, Elsevier North-Holland,
New York 1969
- /19/ W. J. Smith
Modern Optical Engineering
Mc Graw-Hill, New York 1966
- /20/ M. Born, E. Wolf
Principles of Optics
Pergamon, Oxford 1980
- /21/ H. Hänsel und W. Neumann
Physik: Elektrizität * Optik * Raum und Zeit
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford
1993
- /22/ J.W. Lichtman:
Spektrum der Wissenschaft Oktober (1994)
- /23/ E.H.K. Stelzer u.a.:
Biologie i.u.Zeit 21,19(1991)

8. Optische Spektroskopie einzelner Gastmoleküle in einer Polymerschicht

Einleitung

- Konzentration des Anregungslichtes: $1\mu\text{m}^3$
 \Rightarrow 10^{10} Matrixmoleküle + 1 Einzelmolekül
 RAYLEIGH-S. RAMAN-S. ----- Fluoreszenz
- Festkörper als Falle: Analogie zu PAUL-Falle, aber inhomogene Verbreiterung auch bei 1,5 K in Kristallen und besonders in amorphen Matrizen
- Signal/Rausch-Verhältnis für Einzelmolekül-Detektion:
 z. B. für Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie im Festkörper

$$\frac{S}{N} = \frac{\frac{D\phi_f\sigma P_0\tau}{Ah\nu}}{\left[\left(\frac{D\phi_f\sigma P_0\tau}{Ah\nu}\right) + C_b P_0\tau + N_d\tau\right]^{\frac{1}{2}}}$$

- S_1 = Fluoreszenzsignal eines Moleküls
 N = mittleres Rauschsignal
 D = $\eta_Q F_P F_f F_e D$ Gesamteffizienz für die Detektion der emittierten Photonen
 η_Q = Quantenausbeute des Ga As - Fotomultipliers
 F_P = Bruchteil des Gesamttraumwinkels, der beim Messen erfasst wird
 F_f = Bruchteil der emittierten Fluoreszenz, der durch Filter hindurchgeht
 F_e = Gesamttransmission der Fenster und Optiken
 σ = Absorptionsquerschnitt bei Resonanz
 P_0 = Laserleistung
 τ = Integrationszeit (Zählintervall)
 A = Laserstrahlfläche
 $h\nu$ = Photonenenergie
 N_d = Dunkelrauschrate
 C_b = Untergrundzählrate pro Watt der Anregungsleistung

\Rightarrow Kriterien für optimales S/N Verhältnis bei optimaler Detektionseffizienz:

- σ und ϕ_f möglichst groß
- A möglichst klein, d. h. enges Laserbündel
- P_0 wegen Sättigung nicht beliebig groß:

$$\sigma \Rightarrow \sigma(I) = \frac{\sigma_0}{I + \frac{I}{I_S}}$$

- Sättigungsintensität für org. Moleküle:
geringe Tripletquantenausbeute und kurze Triplettlebensdauer

Meßmethoden: - hohe Zeitauflösung (ps)
 - hohe Frequenzselektivität
 - hohe Empfindlichkeit

Linienform

Theorie: LORENTZ-Form (homogen)

$$I(\omega) = \frac{\frac{\Gamma}{\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}$$

Γ = Halbwertsbreite

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi\tau_i}$$

GAUß-Form (inhomogen - DOPPLERverbreiterung)

$$I(\omega) = I(\omega_0) \exp \left\{ -c \left[\frac{(\omega - \omega_0)}{(\omega_0 v_W)} \right]^2 \right\}$$

$$I(\omega) \approx I(\omega_0) \exp \left\{ - \left(\frac{\omega - \omega_0}{0,6\delta\omega_0} \right)^2 \right\}$$

mit $\delta\omega_0$ = DOPPLER verbreiterte Halbwertsbreite

v_W = wahrscheinlichste Geschwindigkeit

Experimente zur Linienform

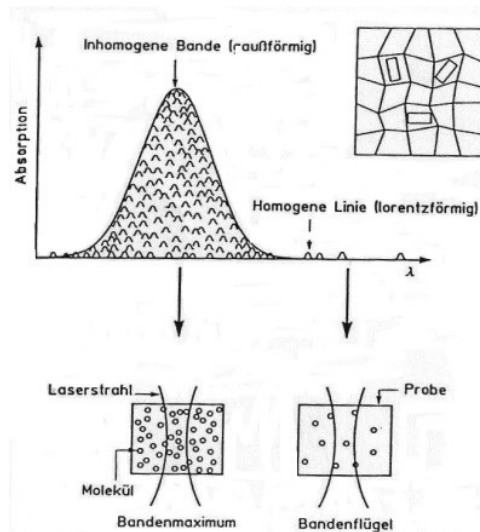


Abb.31: Oben: Schematische Darstellung einer inhomogenen Absorptionsbande bei tiefen Temperaturen und das Prinzip der Detektion einzelner Moleküle im Festkörper. Die gesamte Bande resultiert aus der Überlagerung der LORENTZ-Profile der individuellen Absorber. Diese weisen eine Verteilung von Resonanzfrequenzen auf, die durch zufällige Verspannungen und Kristallbaufehler zustande kommt. Unten ist gezeigt, wie die Zahl der in Resonanz befindlichen Moleküle im untersuchten Volumen durch die Laserwellenlänge verändert werden kann. Die Laserlinienbreite ($\cong 3$ MHz) ist vernachlässigbar (nach Lit. /34/).

- Statistische Feinstruktur /24/
 homogene Linienbreite 3 - 4 Größenordnungen kleiner als
 inhomogene Breite \Rightarrow Messung im Bereich der Bandenflügel
 z. B.: Pentacen in p-Terphenyl: 7,8 MHz ---- 42 GHz Messung mit
 Laser- Frequenzmodulationsspektroskopie
 Linienbreite ≈ 3 MHz

- Signal
$$\alpha l = \sigma \left(\frac{\bar{N}_H}{A} \right)^{\frac{1}{2}} = \sigma \left(\frac{\rho_H l}{A} \right)^{\frac{1}{2}}$$
 - α = Absorptionsindex
 - l = Probendicke
 - σ = Absorptionsquerschnitt
 - A = Fläche des Laserstrahls
 - \bar{N}_H = Anzahl der Moleküle mit homogener Linienbreite im Probenvolumen
 - $\rho_H = \frac{\bar{N}_H}{Al}$ Moleküldichte

- “spektrales Rauschen” $\sim \sqrt{\overline{N}_H}$ durch Fluktuationen der Absorbermoleküle pro Wellenlängenintervall

- Computersimulation

($\overline{N}_H = 1$: Einzelmolekülspektroskopie)

$\overline{N}_H = 10$: einzelne Linien

$\overline{N}_H \geq 10$: Verschmelzen einzelner Linien

$\overline{N}_H > 10^3$: homogene Linien verschmelzen zu inhomogenem GAUßprofil

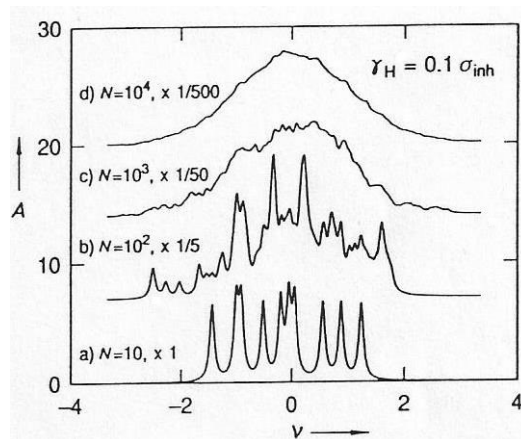


Abb. 32: Simulierte Absorptionsspektren mit unterschiedlich großen Zahlen N an Absorber. Die Mittenfrequenzen wurden aus einer gaußförmig verteilten Zufallsvariablen generiert. Die homogene Linienbreite beträgt ein Zehntel der Standardabweichung der inhomogenen Verteilung. A =Absorption in willkürlichen Einheiten, ν = Frequenz in Einheiten von σ_{inh} (siehe Text).

- Ortsauflösung durch Verschieben des Laserstrahls
- Linienbreite /29/
 - Abhängigkeit der Breite der Fluoreszenzanregungslinien von der Laserintensität \Rightarrow Sättigung
 - Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur (von 4 K \rightarrow 10 K um Faktor 100)

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi\tau_2} = \frac{1}{2\pi\tau_1} + \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\pi\tau_2(\infty)}$$

mit τ_1 = Lebensdauer
 $\tau_2(\infty)$ = Phasenverschiebung
 ΔE = Schwingungsenergie

- Orientierung von Übergangsmomenten /27/
- Spektrales Lochbrennen einzelner Moleküle /24/30/32/
 - bei Einzelmolekül verschwindet isoliertes Absorptionsprofil als Folge des Brennprozesses
 - Leistungsabhängigkeit des Lochbrennprozesses
- Spektrale Diffusion in Festkörpern und amorphen Materialien /28/29/30/
 - Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Absorbers
 - Ursache: wahrscheinlich Umgebungseinfluss
 - Phänomene:
 - in kurzen Zeiten Sprünge bis 100 MHz
 - in langen Zeiten "Frequenzkriechen" bis 800 MHz
 - Temperaturerhöhung erhöht die Diffusionsrate
 - Verschmelzen einzelner Linien
- zeitabhängige Fluoreszenzanregungssignale /29/32/

zwei Klassen von Molekülen:

 - Klasse 1: feste Lage der Absorptionslinien
 - Klasse 2: stochastischer Wechsel zwischen verschiedenen Frequenzpositionen
- zeitabhängiges Emissionsspektrum /33/

Effekte: - shift \pm 8nm

 - Bandenbreite bis 8 nm vergrößert

Erklärung: - WW mit lokaler Umgebung

Einwirkung äußerer Felder

- quadratischer STARKeffekt /24/32/
 - bei unpolaren und zentrosymmetrischen Molekülen
 - Feldstärke: $E = 0$ bis ± 25 keV/cm
 - Beispiel: Pentacen in p-Terphenyl:
 - vier verschiedene Moleküle
 - lineare Verschiebungen durch lokale Kristallfelder

- linearer STARKeffekt /24/31/
 Beispiel: Terrylen in Polyethylen
 - Feldstärke: $E = 0$ bis $\pm 1,5 \text{ keV/cm}$
 - durch Erniedrigung der Symmetrie durch lokale Felder nur lineare Effekte
 - Anstieg hängt von der Orientierung der Moleküle zum Feld ab
 - Bestimmung von $\Delta\mu_E$ bezogen auf lokales Feld E

$$h\Delta\nu - \Delta\mu_E f_e E$$

mit $f_e = 1,5$

- magnetische Resonanz /24/:
 - magnetische Resonanz (NMR, ESR) hat gegenüber optischer Spektroskopie verbesserte spektrale Auflösung
 - aber: optische Methoden haben höhere Empfindlichkeit: < 1 Foton/s
 - bei Anregung mit homogener Linienbreite (einige MHz) für Übergang $S_0 - S_1$: 10^5 Absorptions-Fluoreszenzzyklen pro Sekunde
 - Unterbrechung der Folge von Absorptions- Fluoreszenzzyklen durch ISC in Triplett \Rightarrow Dunkelperioden der Fluoreszenz
 - Einschalten des Magnetfeldes ändert die Abfolge der "Hell-Dunkel"- Perioden
 - Experiment: Nachweis der Fluoreszenz bei Einstrahlen in Absorptionsmaximum in Abhängigkeit vom angelegten Mikrowellenfeld

Ergebnis: Linien einzelner Moleküle deutlich schmaler als für mehrere Moleküle, aber inhomogen verbreitert durch Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronen und Kernspin

- Spinkohärenz:
 - resonantes Einstrahlen des Mikrowellenfeldes mit der Amplitude B_1
 - Messen der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Länge des Mikrowellenimpulses der Amplitude B_1 :
 - \Rightarrow RABI - Frequenz:
 - $\omega = \gamma B_1$
 - Nutation der Dunkelperioden

Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten /25/

- Nachweis der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit mit MCA bei Samplingzeit von 0,1 ms
- im ms-Bereich Nachweis von Fluoreszenzfluktuationen
- Bestimmung der “on” und “off” Intervalllängen
⇒ Schluss auf Quantenzustand des Systems
(andere Ursachen dieser Fluktuationen können ausgeschlossen werden)
- Auftragen der Intervalllängen “on” und “off”
⇒ Exponentialfunktion
- $\tau_{off} = 0,4ms \Rightarrow k_{23} = 2,5 \cdot 10^3 s^{-1}$
 $\tau_{on} = 4,5ms$ (Lebensdauer von T_1) ⇒ bei Sättigung $S_0 \rightarrow S_1$
 $\tau_{on} = \frac{2}{k_{23}} \Rightarrow k_{23} \approx 0,4 \cdot 10^3 s^{-1}$
- gute Übereinstimmung mit Autokorrelationsmessungen

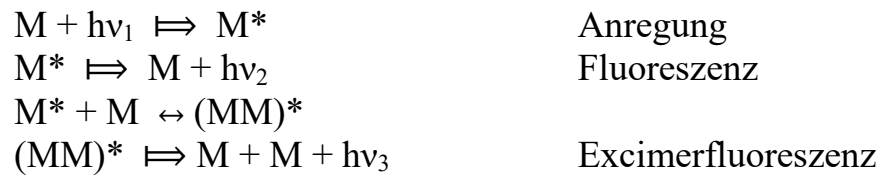
- Literatur:** /24/ W.E. Moerner u. Th. Basché:
Angew. Chemie 105, 537 (1993)
- /25/ Th. Basché, S. Kummer u. C. Bräuchle:
Nature 373, 132 (1995)
- /26/ C. von Borczyskowski, J. Wrachtrup, M. Orrit,
J. Bernard u. R. Brown:
Phys. Bl. 50, 58 (1994)
- /27/ F. Güttler, J. Sepiol, T. Plakhotnik, A. Mitterdorfer,
A. Renn u. U.P. Wild:
J. Luminescence 56, 29, (1993)
- /28/ L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown u. J. Bernard:
J. Luminescence 56, 15, (1993)
- /29/ W.P. Ambrose, Th. Basché, W.E. Moerner:
J. Chem. Phys. 95, 7150 (1991)
- /30/ Th. Basché, W.P. Ambrose, W.E. Moerner:
J. Opt. Soc. Am. B 9, 829, (1992)
- /31/ M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch u. R.I. Personov:
Chem. Phys. Letters 196, 595 (1992)
- /32/ D. Haarer, L. Kador:
Phys. Bl. 49, 291 (1993)
- /33/ J.K. Trautman, J.J. Macklin, L.E. Brus u. E. Betzig:
Nature 369, 40 (1994)
- /34/ L. Kador, D. E. Horne, W. E. Moerner:
J. Phys. Chem. 94, 1237 (1990)

9. Einige Anwendungen

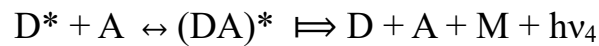
9.1 Energietransfer

9.1.1 Überblick über Energietransfermechanismen

- Quantenausbeute der Fluoreszenz ist konzentrationsabhängig
 - ⇒ Konzentrationslöschung mit Auftreten neuer Fluoreszenzbande:
- Excimere: Doppelmoleküle der gleichen Art im angeregten Zustand (Unterschied zu Dimer: Doppelmolekül im Grundzustand)



- Exciplex: Doppelmolekül aus unterschiedlichen Molekülen im angeregten Zustand (Unterschied zu Komplex)



⇒ Exciplexfluoreszenz

- Quantenausbeute der Fluoreszenz ist abhängig von Fremdstoffen (Löschung - Quenching) ohne neue Fluoreszenzbande

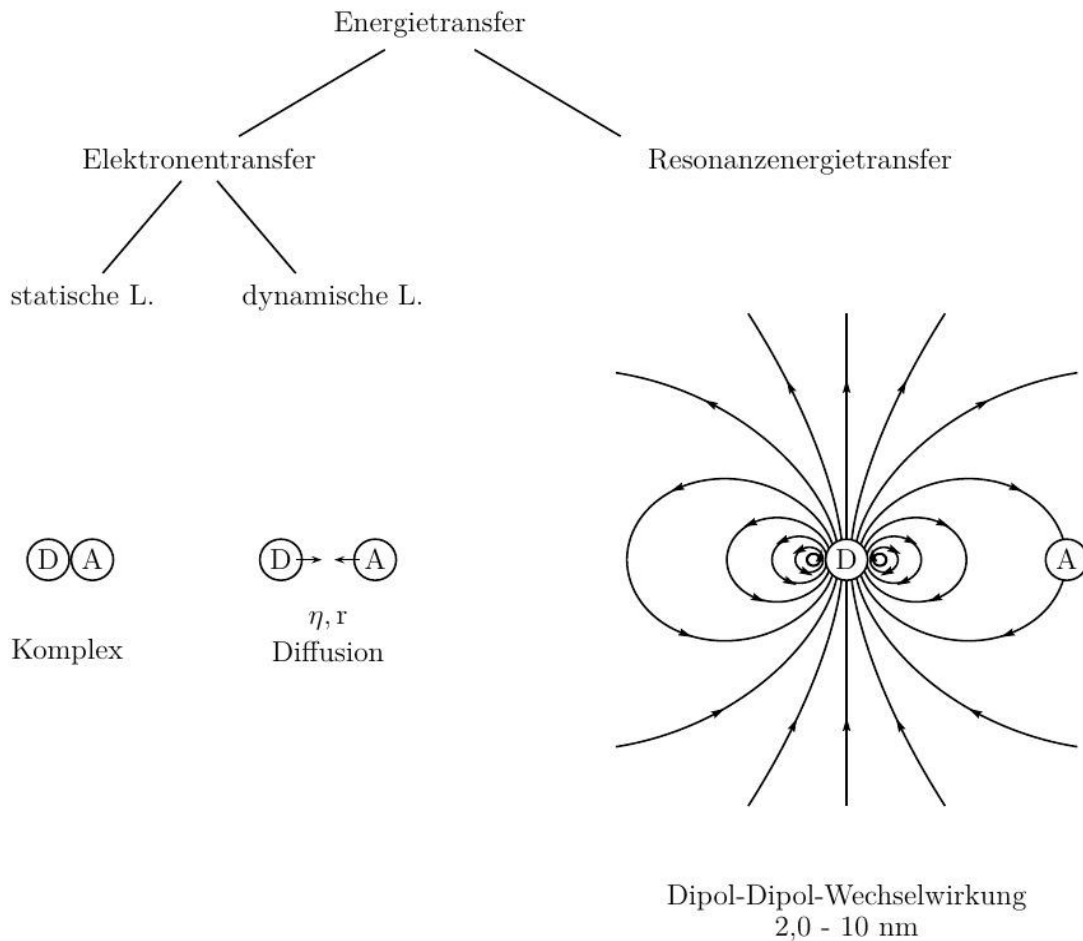


Abb.33: Wechselwirkung (WW) von Fluorophor und Löscher

Unterscheidung der Mechanismen durch stationäre und zeitaufgelöste Messungen

- **statische Fluoreszenzlöschung**

- Fluorophor und Löscher im WW-abstand
- für Löschwahrscheinlichkeit $p = 1$

$$\frac{q^0}{q} = e^{-K_{stat}C_A} \approx 1 + K_{stat}C_A$$

K_{stat} : Löschkonstante der statischen Löschung

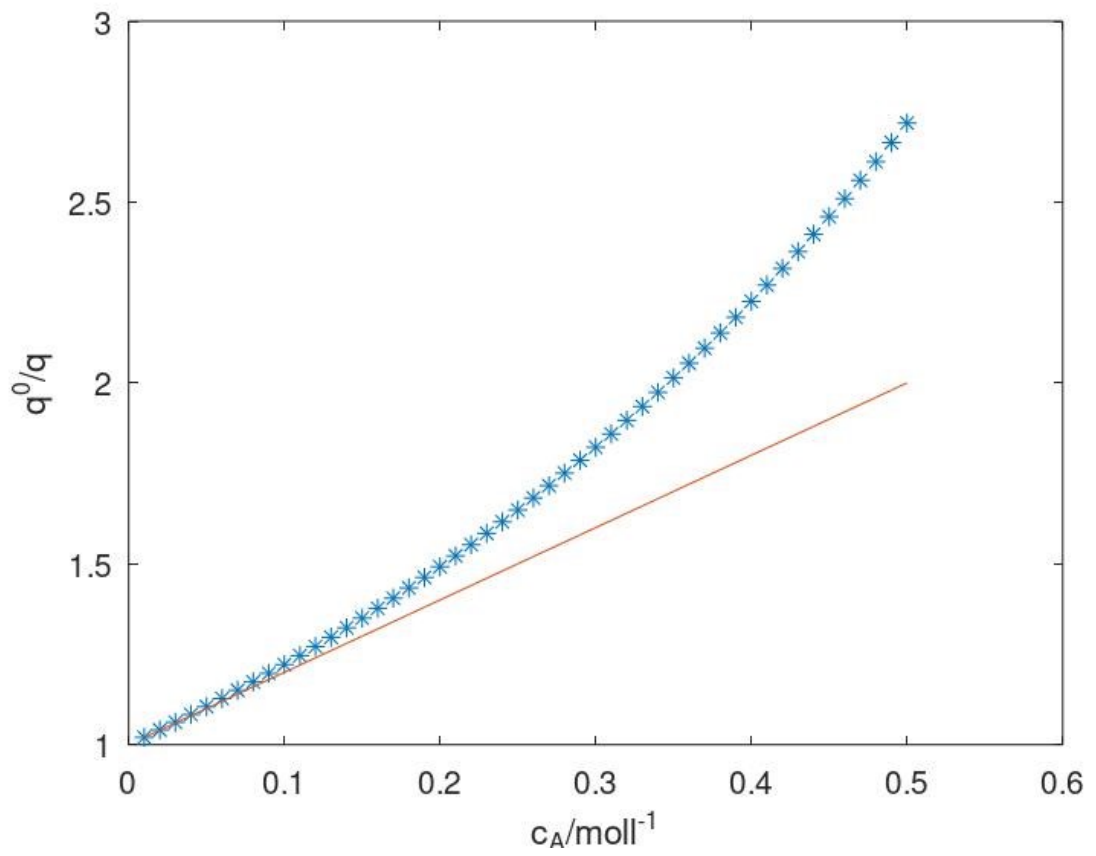


Abb. 34: Stationäre Messung mit Löschkonstante $K_{\text{stat}} = 21 \text{ mol}^{-1}$

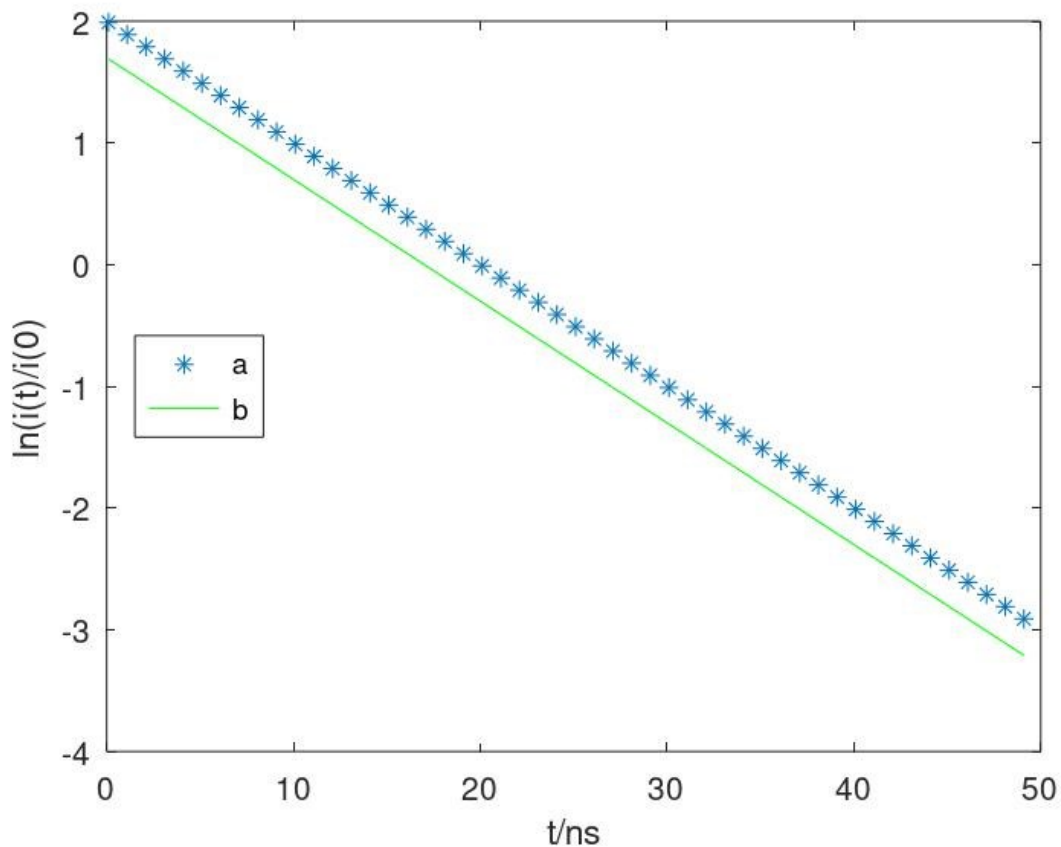


Abb.35: Zeitaufgelöste Messung (im Nanosekundenbereich)

- a) spontanes Abklingen mit $\tau^{w,0} = 10$ ns
- b) Abklingen bei statischer Löschung

spontan: $i_0(t) = i_0(0) \exp\left(\frac{t}{\tau^{w,0}}\right)$ für $c_A = 0$

statisch: $i(t) = i(0) \exp\left(\frac{t}{\tau^{w,0}}\right)$ für $c_A > 0$

⇒ Änderung der Konzentration der Fluorophore (bzw. Abklingen durch statische Löschung ist viel schneller!)

- **Dynamische Fluoreszenzlöschung**

- Diffusion behindert Zusammentreffen D – A
(diffusionskontrolliert - Berechnung von STERN und VOLMER für Gase - Übertragung auf Flüssigkeiten)

$$\frac{q^0}{q} = 1 + k_q \tau^{w,0} c_A$$

bzw.

$$K_{SV} = k_q \tau^{w,0}$$

- q = Fluoreszenzquantenausbeute
- k_q = Löschgeschwindigkeitskonstante
- $\tau^{w,0}$ = wahre Lebensdauer, ohne Löscher
- K_{SV} = STERN-VOLMER-Löschkonstante
- c_A = Konzentration des Löschers A
- $(\tau^w = \tau^n q \text{ mit } \tau^n \text{ aus Absorptionsmessungen})$

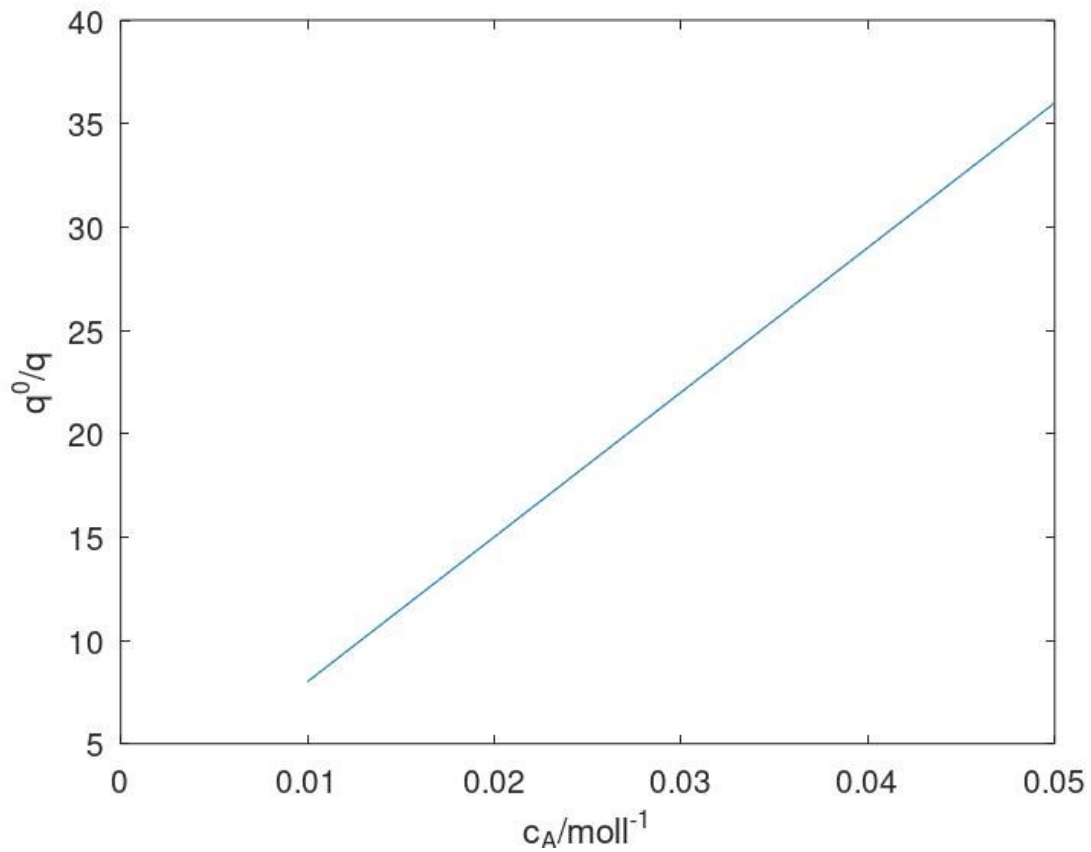


Abb.36: Stationäre Messung mit STERN-VOLMER- Konstante $K_{SV}=700 \text{ l mol}^{-1}$

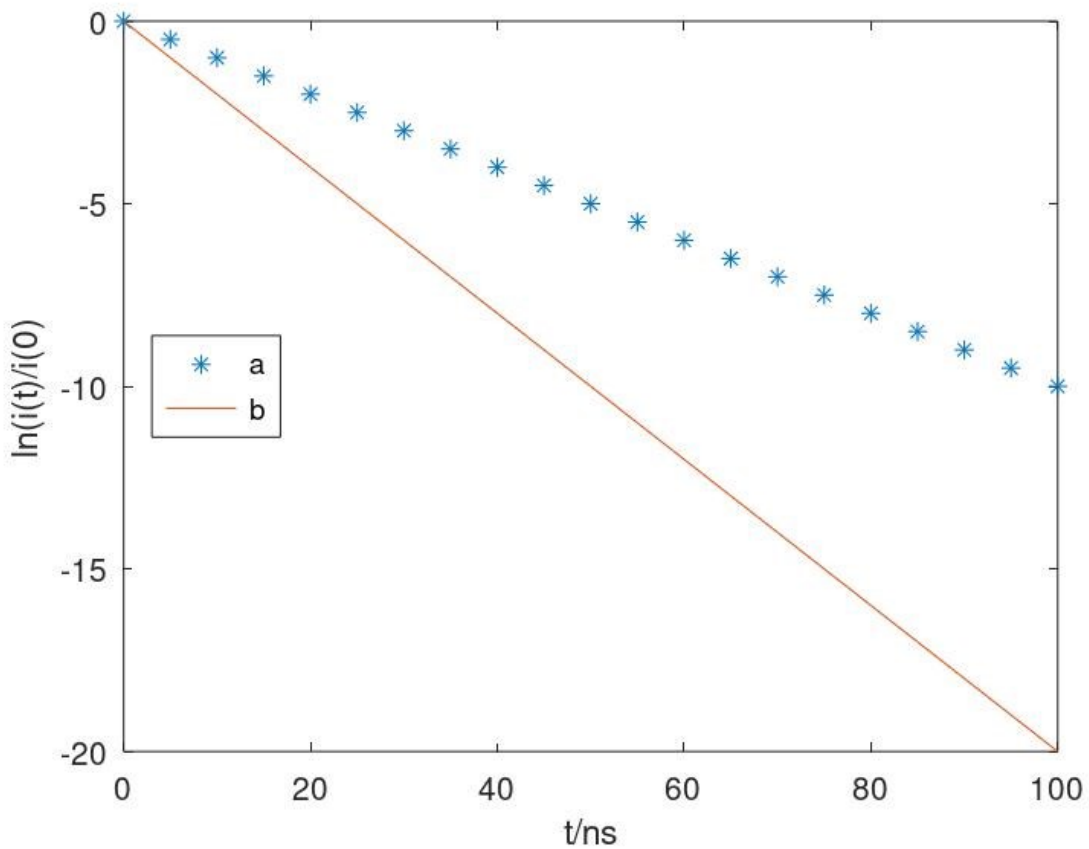


Abb.37: Zeitaufgelöste Messung der dynamischen Löschung

- a) Spontanes Abklingen mit $\tau^{w,0} = 10$ ns
- b) Abklingen mit Löscher $\tau = 5$ ns

$$i(t) = i(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau^{w,0}}\right) \text{ spontan}$$

mit Löscher A

$$i(t) = i(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \text{ mit } \tau = f(c_A), \tau^{w,0} > \tau$$

für reine Diffusion:

$$k_{diff} = k_q$$

$$k_{diff} = \frac{8RT}{3\eta} \text{ nach DEBYE für Kugeln}$$

⇒ Bestimmung der Mikroviskosität

- **Resonanzenergietransfer**

experimentelles Merkmal: Überlappung von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum

FÖRSTER:

$$\frac{q}{q^0} = 1 - \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) [1 - \operatorname{erf}(\gamma)]$$

mit $\gamma = \frac{c_A}{c_{0A}}$ c_{0A} = kritische Konzentration

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma e^{-x^2} dx$$

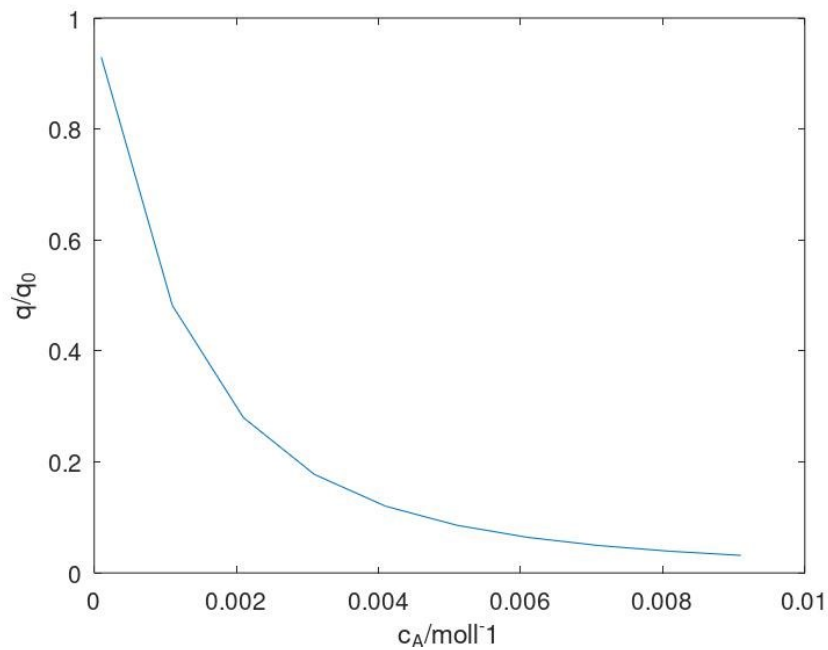


Abb.38: Stationäre Messung mit $c_{0A} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

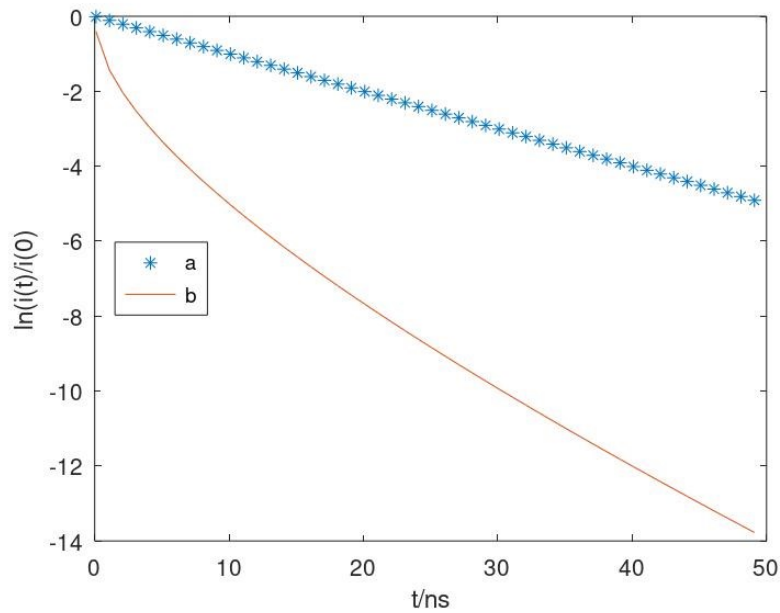


Abb.39: Zeitaufgelöste Messung

- a) spontanes Abklingen mit $\tau^{w,0} = 10$ ns
- b) Resonanzenergietransfer mit $c_{0A} = 2 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹

$$i(t) = i(0) \exp \left[\frac{-t}{\tau^{w,0}} - 2\gamma \left(\frac{t}{\tau^{w,0}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

9.1.2 Nachweis von Phasenübergängen mit Excimerbildung

Beispiel 1: LC: 12CB (Dodecylcyanobiphenyl) /35/

- Aufnahme der Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Temperatur
- Ansteigen der Excimerfluoreszenz bis 40°C, bei 58,5°C starker Abfall
- Übereinstimmung mit Phasenübergängen:

48°C	58,5°C
kristallin	smektisch
←	←
isotrop	
4ns	18ns
	10ns

- Bestätigung durch zeitaufgelöste Messung

Beispiel 2: guest-host-System /36/
substituiertes Pyren in Nematen PCH 5

- Excimerbildung ist diffusionskontrolliert
- Ausrichtung in LC
- Messung mit Fluoreszenzpolarisation:

Monomer: $\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \approx 1,3$

⇒ Übergangsmoment nicht parallel zur Moleküllängsachse

Excimer: $\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \approx 0,7$

Übergangsmoment senkrecht zur Längsachse

9.1.3 Energietransfer in Flüssigkristallen

Beispiel 1: Energietransfer nach FÖRSTER /37/

LB-Filme mit im Polymer gebundenem Fluorophor

Polymer: Polymethacrylat

Fluorophor: Coumarin

Löcher: Rhodamin

Fluorophor- und Löcherschicht durch Spacerschicht des reinen
Polymers zur Verhinderung der direkten WW getrennt

Beobachtung der Fluoreszenzlöschung bis zu Löcherkonzentrationen
von $10^{-15} \text{ molmm}^{-2}$

⇒ Anwendung als Biosensor möglich

Beispiel 2: Energietransfer und Energiemigration /38/

Energiemigration: Energieübertragung zwischen gleichartigen Molekülen

Donator: 8CB (4-cyano-4'-octyloxybiphenyl) Flüssigkristall

Akzeptor: Perylen

- Ergebnis:
- Excimerbildung in mesomorpher und isotroper Phase
 - STERN-VOLMER-Kinetik mit sehr großen Löschkonstanten $k_{q,M}$ und $k_{q,E}$ in allen Phasen für Monomer- und Excimerlöschung
 - Versuch der Erklärung mit FÖRSTER-RET:

- theoretischer Wert: (für Excimerlöschung)
 $r_{WW} = 2,5 \text{ nm}$ für Quantenausbeute $q_F = 0,15$ mit

$$r_{WW}^{theor.} = \frac{\ln 10 \chi^2 q_F}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty F_0(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\nu^4}$$

mit ε_A in $\frac{cm^2}{l}$

- exp. Wert: aus Löschkurve
 $r_{WW} = 3,6 \text{ nm}$

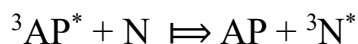
- Erklärung:
- größere experimentelle Werte sind durch Energiewanderung zwischen Molekülen der gleichen Art erklärbar
 $D^* \rightleftharpoons D \rightleftharpoons D \rightleftharpoons D \rightleftharpoons A$
 - Beschreibung nach VOLTZ:
 Kombination von FÖRSTER- und STERN-VOLMER-Theorie

9.1.4 Bestimmung der Mikroviskosität von Polymeren /39/

Prinzip: Messung der Bewegung (Translation und/oder Rotation) kleiner Moleküle, die in Polymeren eingebettet sind durch ihre dynamische Löschung

Definition: Mikroviskosität: Viskosität in unmittelbarer Umgebung der WW Moleküle, im allgemeinen $\eta_{Micro} < \eta$

Beispiel: Löschung der Tripletanregung von Acetophenon ($^3AP^*$) durch Naphthalen in Polydimethylsiloxan in Abhängigkeit von der Temperatur



durch diffusionskontrollierte Reaktion

Diffusionsgeschwindigkeitskonstante nach SMOLUCHOWSKI:

$$k_D = 4\pi r_{WW} N_A (D_1 + D_2)$$

mit $r_{WW} = r_{AP} + r_N$, Kugeln gleicher Größe
 D_i = Diffusionskoeffizienten

nach DEBYE gilt

$$k_D = \frac{8RT}{3\eta} \quad \text{für } r_1 = r_2$$

- Ergebnis: • $k_q = k_D$ in STERN-VOLMER Gleichung
 • mehr als 3 Größenordnungen Unterschied zwischen
 $\eta_{Macro} > \eta_{Micro} \Rightarrow$ Einfluß auf Transporteigenschaften

Erklärung: einzelne Segmente des Polymers haben höhere Beweglichkeit als das gesamte Makromolekül (freies Volumen)

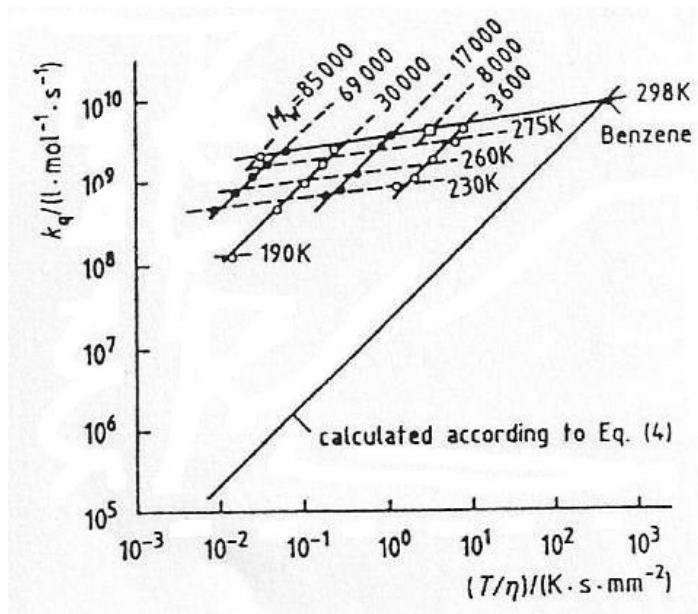


Abb.40: Plot of the quenching rate constant k_q vs. T/η . The straight line on the right was calculated according to Eq. (4). η is the kinematic viscosity of polydimethylsiloxanes expressed in mm^2/s ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$). (Bem. des Verfassers: Eq.(4) ist k_q aus STERN-VOLMER-Gl.)

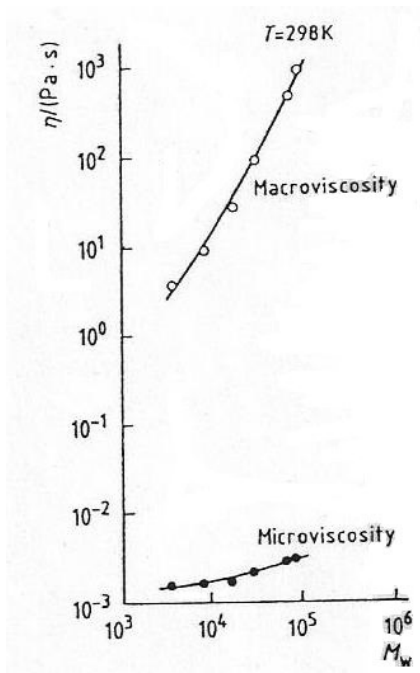


Abb.41: The macro- and microviscosity of polymethylsiloxane at 298 K as a function of the weight- average molar mass M_w . The lower curve was calculated according to the equation $\eta = \frac{8RT}{(3k_q)}$ with $R=8,314 \cdot 10^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and expressed in units of $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

9.2 Bestimmung der Richtung von Schwingungsübergangsmomenten durch IR-Absorption

9.2.1 Grundlagen

- Übergangsmoment \vec{M}_i einer Bande i im elektrischen Feld \vec{E} :
Änderung des Dipolmomentes $\vec{\mu}_i$ bezogen auf Normalkoordinate q_i

$$\vec{M}_i = \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial q_i}$$

- integrierte Intensität der Bande i :

$$A_i = \int_{\text{Bande } i} \ln \frac{I_0(\bar{\nu})}{I(\bar{\nu})} d\bar{\nu}$$

- allgemein gilt

$$A_i \left| \vec{M}_i \vec{E} \right|^2 M_i^2 \cos^2 \alpha \quad \text{mit } \alpha = \angle(\vec{M}_i, \vec{E})$$

- für isotrope Proben gilt

$$\cos^2 \alpha = \frac{1}{3}$$

$$\Rightarrow A_{Bi} = C_B M_i^2 \quad \text{mit } C_B = \text{Konstante der experimentellen Parameter}$$

- Messungen in Transmission und Reflexion

9.2.2 Messung in Transmission

- Wellenzahlvektor \vec{k} der einfallenden Lichtstrahlung ist parallel zur Oberflächennormale \vec{n}
- \vec{E} - Vektor liegt in der Ebene des Substrats (x,y) mit Richtung \vec{e}
- Tauchrichtung \vec{t} der LB-Schicht liegt in x-Richtung
- Richtung von \vec{M}_i Drehwinkel ψ_i , Azimutwinkel θ_i

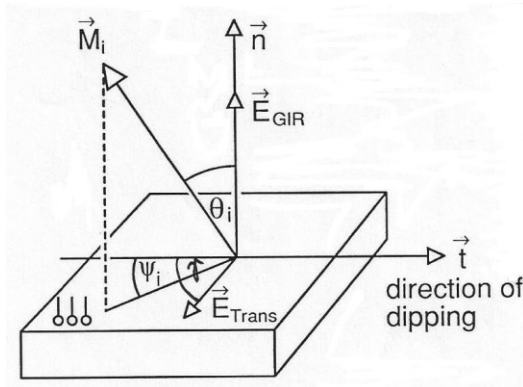


Abb.42: Orientation of an IR transition moment with respect to the substrate./40/

- Projektion von \vec{M}_i auf \vec{E} liefert für die Intensität der Bande i:

$$A_{iT} \sim M_i^2 \sin^2 \theta_i \cos^2(\gamma - \psi_i)$$

- für Ensemble gilt bei festem Feld Winkelverteilungsfunktion
 $\Rightarrow A_{iT} = K_T M_i^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g(\theta_i, \psi_i) \sin^2 \theta_i \cos^2(\gamma - \psi_i) d\Omega$
 \Rightarrow Ableitung von Spezialfällen
- $(\theta_i, \psi_i) = f(\theta_i)$: keine Ordnung **in** der Schicht
- $g(\theta, \psi_i)$ separierbar \Rightarrow Integrale separierbar

9.2.3 Messung in Reflexion

- Schicht auf metallischer Oberfläche:

Dreiphasensystem

- | | | | |
|---|--------------------|-----|--------------------------|
| - | Vakuum | (1) | $n_1 = 1$ |
| - | organische Schicht | (2) | $\hat{n}_2 = n_2 + ik_2$ |
| - | Metallsubstrat | (3) | $\hat{n}_3 = n_3 + ik_3$ |

- Absorptionsfaktor:

$$a_{\beta} = 1 - \frac{|E_{r\beta}(k_2)|^2}{|E_{r\beta}(k_2=0)|^2}$$

$E_{r\beta}$: reflektierte Amplitude des \vec{E} -Feldes mit Polarisationswinkel β
in absorbierender bzw. nichtabsorbierender Schicht ($k_2 = 0_2$)

Frage: Wann ist a_{β} maximal?

$$a_{\beta} = f(\alpha_1, \vec{v}) \text{ mit } \alpha_1 = \text{Einfallswinkel}$$

Phasensprung δ_{β} an Metalloberfläche als Funktion von α_1

$$\delta_{\perp} \sim \delta_{\perp} \sim -180^{\circ} (\sim \text{const})$$

δ_{\parallel} $70^{\circ} < \alpha_1 < 90^{\circ}$: Konstruktive Überlagerung der einfallenden und reflektierten \vec{E} -Vektoren

\Rightarrow elliptische Polarisation

Berechnung von a_{β} mit FRESNELSchen Gleichungen als Funktion von α_1 und β

Ergebnis: - $a_{\parallel} > a_{\perp}$

- Maximum bei $\sim 88^{\circ}$ für a_{\parallel}

\Rightarrow Gesamtfeld praktisch linear senkrecht zur Oberfläche polarisiert

\Rightarrow Grazing Incidence Reflection (GIR)

- für $80^{\circ} < \alpha_1 < 88^{\circ}$ praktisch kein Einfluss der metallischen Unterlage

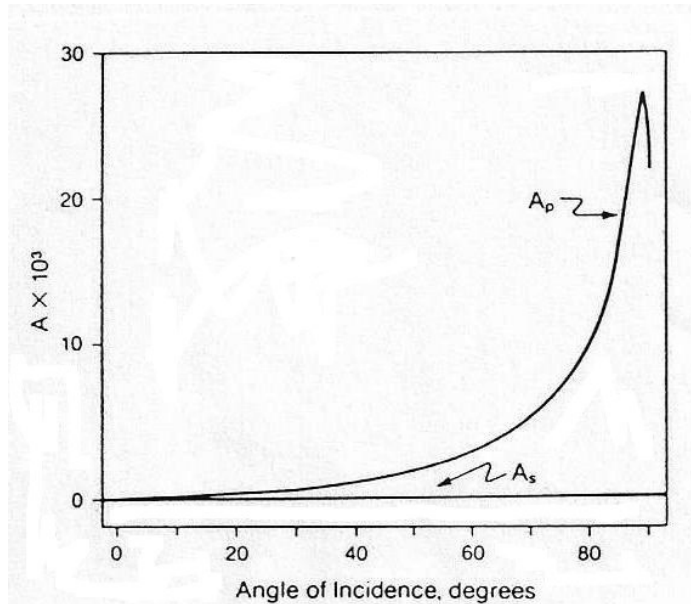


Abb.43: Dependence of the absorption factors for the parallel (A_p) and perpendicular (A_s) Polarizations at the wavenumber of maximum adlayer absorption as a function of angle of incidence. The calculation was for a 1 nm film of acetone on gold. /40/

9.2.4 Beispiele

9.2.4.1 Qualitative Bestimmung von Übergangsmomenten

- Experiment:
 - Spektren der Schicht in Transmission und Reflexion
 - Spektrum der isotropen Probe (z.B. Pressling)
 - Skalierung jedes Spektrums auf stärkste Bande
- Fälle:
 - Übergangsmoment senkrecht zur Substratoberfläche
 \Rightarrow Banden im GIR stärker als bei isotroper Probe, Transmission am schwächsten
 - Übergangsmomente parallel zur Substratebene
 \Rightarrow umgekehrtes Verhalten
 - fehlende Banden sind streng parallel bzw. senkrecht

9.2.4.2 Quantitative Bestimmung

integrale Bandenintensitäten (bei Weglassen der Mittelwertzeichen bei Winkelfunktionen) und keiner Vorzugsrichtungen der Substratebene:

$$A_{iB} = C_B M_i^2 \quad \text{für isotrope Probe}$$

$$A_{iG} = C_G M_i^2 \cos^2 \theta_i \quad \text{für GIR-Spektrum}$$

$$A_{iT} = C_T M_i^2 \sin^2 \theta_i \quad \text{für Transmission}$$

⇒ fünf Unbekannte und drei Gleichungen für **eine** Bande

Varianten des Vorgehens

- Allara und Nuzzo (1985) /41/:
 - Berechnung eines hypothetischen GIR-Spektrums mit KRAMERS-KRONIG Analyse
$$A_{ihyp} = C_G \frac{M_i^2}{3}$$
 - Vergleich mit GIR-Spektrum führt zu $\cos^2 \theta_i$
- Chollet /42/:
 - Messung der Transmissionsspektren für verschiedene α_1 und β mit FRESNELschen Gleichungen Berechnung der θ_i

- Literatur:**
- /1/ J.R. Lakowicz:
Principles of Fluorescence Spectroscopy
Plenum, New York 1983

 - /35/ R. Subramanian, L.K. Patterson and H. Leronon:
Chem. Phys. Letters 93, 578 (1982)

 - /36/ H. Stegemeyer, J. Hasse and W. Laarhoren:
Chem. Phys. Letters 137, 516 (1987)

 - /37/ H.-U. Siegmund, A. Becker u. D. Möbius:
Adv. Mat. 3, 605 (1992)

 - /38/ R. Voltz, G. Laustriat, A. Coche:
J. Chim. Phys. 63, 1253 (1966)

 - /39/ M. Tilley, S. Pappas und W. Schnabel:
Makromol. Chem. 188, 2427 (1987)

 - /40/ W.G. Golden: Fourier Transform Infrared Reflection-
Absorption Spectroscopy, in:
R. Ferraro and L.J. Basile (eds.):
Fourier Transform Infrared Spectroscopy Vol. 4
Academic Press, New York 1985, S.321

 - /41/ D.L. Allaro und R.G. Nuzzo:
Langmuir 1, 52 (1985)

 - /42/ A. Bounerot, P.A. Chollet, H. Frisby, M. Hoclet:
Chem. Phys. 97, 365 (1985)