

DISS. ETH NR. 6528

MESSUNG DER HOMOGENEN UND INHOMOGENEN LINIENBREITE  
VIBRATORISCHER UEBERGAENGE MATRIXISOLIERTER MOLEKUELE  
MIT DIODENLASERN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

M A R T I N D U B S

Dipl. Phys. ETH Zürich  
geboren am 11. Januar 1947  
von Küttigen, Kt. Aargau

angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent  
Prof. Dr. F. Kneubühl, Korreferent

1980

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Eigenschaften von Infrarot-Halbleiterdiodenlasern werden im Hinblick auf deren Verwendung zur Hochauflösungsspektroskopie diskutiert. Die Vorteile dieser Diodenlaser sind kontinuierliche Abstimmbarkeit, hohe Auflösung ( $<5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) und hohe spektrale Leistung im Vergleich mit thermischen Strahlungsquellen. Der grösste Nachteil der Laser ist der beschränkte Abstimmbereich ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ), der ausserdem Lücken aufweist zwischen einzelnen Lasermodes. Bisher wurden Diodenlaser praktisch ausschliesslich für Gasspektroskopie eingesetzt. Für die Matrixspektroskopie, dem Hauptthema dieser Arbeit, werden besondere Anforderungen an das Spektrometer gestellt, welches genaue Transmissionsmessungen auch an optisch unvollkommenen Proben ermöglichen soll. Das beschriebene Zweistrahlsspektrometer erfüllt diese Anforderungen.

Die Matrix, ein Edelgas, das zusammen mit der zu untersuchenden Substanz auf einem mit flüssigem Helium gekühlten Fenster aufgedampft wird, wird in einem Kryostat hergestellt, der eine Temperaturstabilisierung auf  $\pm 0,1 \text{ K}$  erlaubt, für beliebige Temperaturen  $> 2,5 \text{ K}$ . Die Bedingungen, die beim Aufdampfen der Matrix gewählt wurden, werden diskutiert.

Ziel der Untersuchungen ist das Verständnis der beobachteten Linienbreiten von Schwingungsübergängen matrixisolierter Moleküle. Zur Erklärung des beobachteten Verhaltens wird die Unterscheidung zwischen homogener und inhomogener Linienbreite eingeführt und verschiedene Mechanismen, welche zur Verbreiterung der Matrixbanden beitragen, werden sowohl theoretisch als auch experimentell bei den Spektren von Schwefeldioxid und Acetaldehyd diskutiert.

Die Bestätigung des Konzepts der homogenen und inhomogenen Linienbreite erfolgt mit einem erstmals durchgeführten Hohlringexperiment an matrixisoliertem 1,2-Difluoräthan (DFE), wo-

bei mit dem Diodenlaser monochromatisch in das Absorptionsprofil von DFE(trans, $\nu_{17}$ ):X (X=Ar, Kr) eingestrahlt wurde und durch die Laserstrahlung ein Loch der Breite  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{hole}}$  im Absorptionsprofil der Bande erzeugt wurde. Diese Breite ist im Grenzfall kurzer Bestrahlung gleich der doppelten homogenen Linienbreite ( $\Delta\tilde{\nu}_h = 0,0025 \text{ cm}^{-1}$ , im Vergleich dazu beträgt die inhomogene Linienbreite  $\Delta\tilde{\nu}_i = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ), welche auf diese Art bestimmt wird. Aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit wird weiter auf Beiträge der Vibrationsrelaxation ( $T_1$ -Prozesse) und der Phasenrelaxation ( $T_2$ -Prozesse) zur homogenen Linienbreite geschlossen. Zur Erklärung der beobachteten Effekte beim hole burning wird die Reorientierung des Moleküls im Kristallgitter bei der Absorption eines Photons vorgeschlagen.

## ABSTRACT

The properties of infrared semiconductor diode lasers that are relevant for their application in high resolution spectroscopy are discussed. Their advantages are tunability, high resolution ( $<5.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) and high spectral power compared with thermal radiation sources. However their limited tuning range ( $<100 \text{ cm}^{-1}$ ) with gaps between particular laser modes limit their application. Up to now they had been used almost exclusively for gas phase spectroscopy. In matrix spectroscopy, the main subject of this work, reproducible transmittance measurements of optically imperfect samples are required. This problem was solved with a specially designed double beam spectrometer.

The matrix is formed by vacuum deposition of a noble gas together with the sample on a liquid helium cooled window. The window is mounted in a cryostat that allows a temperature control to  $\pm 0.1 \text{ K}$  at any temperature  $>2.5 \text{ K}$ . The chosen deposition conditions for the matrix are discussed.

The experiments were carried out to gain information about the causes of broadening in vibrational transitions of matrix isolated molecules. Homogeneous and inhomogeneous broadening are introduced to explain the observed widths and several contributing mechanisms are discussed theoretically and illustrated in spectra of sulfur dioxide and acetaldehyde.

The concept of homogeneous and inhomogeneous width is confirmed with a hole burning experiment carried out for the first time with matrix isolated 1,2-difluoroethane (DFE). In this experiment the sample isolated in Ar or Kr is irradiated monochromatically within the absorption profile of DFE (trans  $\nu_{17}$ ) and the hole produced in the absorption profile is recorded. Its width corresponds to twice the homogeneous width  $\Delta\tilde{\nu}_h$  ( $0.0025 \text{ cm}^{-1}$  at  $5 \text{ K}$ ) in the limit of short irradiation time. The homogeneous width, determined for the first time, is in this case much smaller than the inhomogeneous width ( $\Delta\tilde{\nu}_i = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ). The changes of

homogeneous width with temperature allow to distinguish vibrational relaxation ( $T_1$  processes) and dephasing ( $T_2$  processes) by comparison with theory. The observed hole burning effects are explained with reorientation of the molecule in its matrix cage after absorption of a photon.