

4. Laserspektroskopie

4.1 Freie Atome

F: Laserspektroskopie ; F : Anwendungen

Die Untersuchung atomarer Spektren interessiert in erster Linie mit dem Motiv, die Struktur der Atome zu bestimmen. Die Untersuchung der atomaren Struktur aufgrund optischer Spektren führte u.a. zur Entdeckung des Pauli-Prinzips und des periodischen Systems der Elemente. Sie ist auch die Voraussetzung für das Verständnis der Bindung zwischen Atomen, sowohl in Molekülen, wie auch in Festkörpern.

Wir diskutieren hier zunächst nur die Spektren freier Atome und beginnen mit dem Wasserstoffatom. Wie in der Quantenmechanik gezeigt sind die Energieniveaus gegeben durch die Formel

$$E_n = - h c R_H / n^2 = -3.3 \cdot 10^{15} \text{ Hz} / n^2.$$

Z: Niveauschema

Die Konstante R_H ist die Rydberg-Konstante. Für ein Wasserstoffatom im Grundzustand findet man damit Absorptionslinien bei den Frequenzen

$$\nu_n = 3.3 \cdot 10^{15} \text{ Hz} (1-1/n^2) = (3/4, 8/9, 15/16 \dots) 3.3 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Die entsprechenden Wellenlängen liegen im Ultravioletten:

$$\lambda_n = (121, 102, 97, \dots 91) \text{ nm}$$

Der Grenzwert entspricht der Ionisationsenergie.

Für Quantenzahlen $n > 1$ existieren Zustände mit unterschiedlichem Drehimpuls. Diese sind als s-, p-, d-, f-, g-, h- Orbitale bekannt.

Im Wasserstoff sind diese Orbitale beinahe entartet. Wie in Kapitel 3 erläutert sind aber die Übergangswahrscheinlichkeiten zu diesen Zuständen sehr unterschiedlich. Da der 2s Zustand nicht über einen erlaubten Übergang mit dem Grundzustand verbunden ist hat er eine sehr lange Lebensdauer.

Z: Orbitale, Übergänge

Da s- und p-Orbital praktisch entartet sind können in atomarem Wasserstoff Matrixelemente des elektrischen Dipoloperators zwischen Zuständen auftreten, welche fast entartet sind. Atomarer Wasserstoff besitzt deshalb einen linearen Starkeffekt, im Gegensatz zu den meisten anderen Materialien.

Z: Stark-Effekt

Alkalimetalle haben eine Elektronenstruktur, die häufig als wasserstoffähnlich bezeichnet wird: die Elektronen der geschlossenen Schalen sind für die Eigenschaften dieser Atome relativ unwichtig. Nur das Valenzelektron - ein einzelnes, wie beim Wasserstoff - ist für die optischen Eigenschaften verantwortlich. Es kann praktisch die gleichen Zustände einnehmen wie das einzelne Elektron des Wasserstoffatoms. Dieses einzelne Elektron „sieht“ einen teilweise abgeschirmten Rumpf. Es hat zwar eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, der mittlere Abstand ist aber größer als beim Wasserstoff und die Bindungsstärke, also das Ionisationspotential, nimmt ab:

H: 13.6 eV Li: 5.4 eV Na: 5.1 eV K: 4.3 eV Rb: 4.1 eV Cs: 3.9 eV

Der wichtigste Unterschied liegt darin, daß das Valenzelektron in diesem **F: Niveaus** Fall innerhalb der gleichen Schale mehrere unterschiedlich Drehimpulszustände einnehmen kann: es existieren p- (und höhere) Orbitale der gleichen Hauptquantenzahl wie der Grundzustand. Aufgrund der unterschiedlichen Abschirmung durch die Rumpfelektronen sind die Energie dieser Orbitale aber deutlich unterschiedlich. Insbesondere das s-Orbital, dessen Elektronendichte in der Kernnähe am höchsten ist, wird am wenigsten abgeschirmt und hat deshalb die niedrigste Energie.

Aufgrund dieses Bildes würde man erwarten, daß jedes wasserstoffähnliche Atom **Z: Orbital / Elektronendichte(r)** eine Absorptionslinie besitzt, welche der Anregung des Elektrons vom s- zum p-Orbital entspricht. Die Hauptquantenzahl ist 2 für Li, 3 für Na, usw. Dies ist auch der Fall. Dieser Übergang wird als D-Linie bezeichnet. Die Energie dieser Übergänge verringert sich mit zunehmender Elektronenzahl: Von Li über Na, K, Rb, Cs nimmt die Wellenlänge von 400 über 590 bis zu 850 nm zu.

Wenn man mit etwas höherer Auflösung hinschaut, so stellt man **Z: Aufspaltung** allerdings fest, daß es sich um mehrere Resonanzlinien handelt. Der Grund dafür ist, daß es mehrere p-Orbitale gibt, die unterschiedliche Energie besitzen.

Die Aufspaltung ist auf die **F: Woher kommt diese Aufspaltung ?** Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin zurückzuführen: Falls die beiden Momente parallel orientiert sind haben sie eine andere Energie als wenn sie antiparallel orientiert sind. Dieser Effekt ist als Spin-Bahn Kopplung bekannt. Der Drehimpuls dieser Zustände ist gegeben durch die Vektorsumme von Bahndrehimpuls ($L=1$ für ein p-Orbital) und Spin ($S=1/2$ für ein einzelnes Elektron. Je nach relativer Orientierung erhalten wir einen Zustand mit Gesamtdrehimpuls $J = L \pm S = 1/2$ oder $3/2$.

Der Energieunterschied ist gegeben durch die **Z: Gekoppelte Zustände** Kopplungskonstante A für die Spin-Bahn Wechselwir-

kung. Sie verschwindet für s-Orbitale. Für das 2p-Orbital des Wasserstoffs liegt sie bei etwa 10 GHz. Sie fällt mit der 3. Potenz der Hauptquantenzahl ab,

$$A \propto Z^4/n^3,$$

so daß sie für höhere Orbitale rasch klein wird.

Sie nimmt aber auch mit der vierten **Z: Wasserstoffatom - Feinstruktur** Potenz der Hauptquantenzahl zu, so daß sie für schwerer Atome sehr viel wichtiger wird. Für die Alkaliatome z.B. wächst die Aufspaltung von Bruchteilen eines nm bis zu 50 nm beim Cs. Die beiden Übergänge werden als D₁, resp. D₂-Linie bezeichnet.

Bei noch höherer Auflösung sieht man, daß auch diese Linien nochmals aufgespalten sind.

In diesem Fall ist die Aufspaltung auf eine **F: Dopplerfreies Spektrum Na** Kopplung zwischen elektronischem Gesamtdrehimpuls und Kernspin zurückzuführen.

Natrium hat einen Kernspin von $I=3/2$. Dieser **Z: Hyperfeinaufspaltung** koppelt im elektronischen Grundzustand mit dem Spin $S=1/2$ des Elektrons, so daß der Gesamtdrehimpuls $F=1$ oder 2 sein kann. Im angeregten Zustand müssen wir zwischen dem $P=1/2$ und dem $p=3/2$ Zustand unterscheiden: Im ersten Fall erhalten wir wiederum $F=1$ oder 2 , im letzteren $F=0, 1, 2$ oder 3 .

Die Spin-Bahn Kopplung kann bei anderen Atomen noch sehr viel stärker werden. Bei den seltenen Erden z.B. wird sie so groß, daß zwischen den unterschiedlichen Zuständen Übergänge stattfinden können, deren Frequenzen im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen. Durch die grössere Zahl von Valenzelektronen wird hier das Zustandsschema rasch unübersichtlich.

4.2 Zeeman Effekt

Äußere Magnetfelder beeinflussen die Energien der atomaren Zustände über den Zeeman Effekt. Diese Effekte werden einerseits im Rahmen der magnetischen Resonanz untersucht, andererseits auch in der Atomphysik und Laserspektroskopie. Hier soll eine kurze Diskussion des Zeeman Effektes auf die elektronischen Zustände durchgeführt werden, während im folgenden Kapitel nur Kernspins diskutiert werden.

Die Wechselwirkung zwischen dem externen Magnetfeld B und dem Bahndrehimpuls wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$H_m = - \mu_m \cdot \vec{B} = - (eh/2m) \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}) = - \mu_b \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}), \quad ()$$

Aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten für Bahn- und Spindrehimpuls des Elektrons (g=2 statt 1) ist das magnetische Moment nicht parallel zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Der nicht **Z: Drehimpuls / Magnetisches Dipolmoment Vektoren** parallele Teil

präzediert jedoch um die Richtung des Gesamtdrehimpulses \vec{J} und verschwindet deshalb im zeitlichen Mittel. Wir können also ein zeitlich gemitteltes magnetisches Moment betrachten, das parallel zum Gesamtdrehimpuls liegt. Der Wechselwirkungsoperator ist dann

$$H_m = - \mu_b g_J \vec{B} \cdot \vec{J}, \quad ()$$

Die Kopplungsstärke g_J , also das Verhältnis zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment ist bestimmt durch die relative Orientierung der drei Momente. Es wird bezeichnet als Landé Faktor und beträgt

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}. \quad ()$$

Als ein Beispiel betrachten wir den Grundzustand der Alkaliatome, wo $J = S = 1/2$ und $L = 0$. Der Landé Faktor beträgt dann $g_J = 2$, wie wir auch erwarten wenn nur der Spin des Elektrons beiträgt. In den elektronisch angeregten Zuständen $^2P_{1/2}$ and $^2P_{3/2}$ beträgt $g_J = 2/3$ respektive $g_J = 4/3$. Auch dies entspricht der qualitativen Erwartung dass die Kopplungsstärke größer sein sollte wenn die beiden einzelnen Momente parallel sind als wenn sie antiparallel sind. Die resultierenden Aufspaltungen betragen 28 MHz/mT im Grundzustand und 9.3 MHz/mT resp. 18.7 MHz/mT für die $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ Zustände.

Ähnlich wie die Spin-Bahn Wechselwirkung führt auch die Hyperfeinwechselwirkung zu einer partiellen Ausmittelung des magnetischen Momentes.

Für schwache Felder ist **Z: schwache Felder: linearer Zeemaneffekt** das magnetische Moment des Elektrons wesentlich stärker an den Kernspin gekoppelt als an das externe Feld.

$$H_m = - \mu_b g_F \vec{B} \cdot \vec{F}, \quad ()$$

mit einem ähnlichen Ausdruck für den Faktor g_F . Wir erhalten deshalb eine Aufspaltung der m_F -Zustände im externen Feld, welche wiederum abgeschwächt ist gegenüber der m_J -Aufspaltung. Die magnetische Resonanz beschäftigt sich mit den Übergängen zwischen den einzelnen aufgespaltenen Spinzuständen. Weitere Einzelheiten werden deshalb im Kapitel 5 diskutiert. Da im Kapitel 5 jedoch nur die Kernspinresonanz explizit diskutiert wird (keine

ESR) und die Aufspaltungen auch in der Laserspektroskopie eine wichtige Rolle spielen sollen einige Aspekte an dieser Stelle diskutiert werden.

Für sehr starke Felder erwarten wir, daß die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem äußeren Magnetfeld alle anderen Wechselwirkungen dominiert.

In diesem Bereich sollte sich das System demnach **Z: Grenzfall hohe Felder** wie ein isolierter Spin 1/2 verhalten.

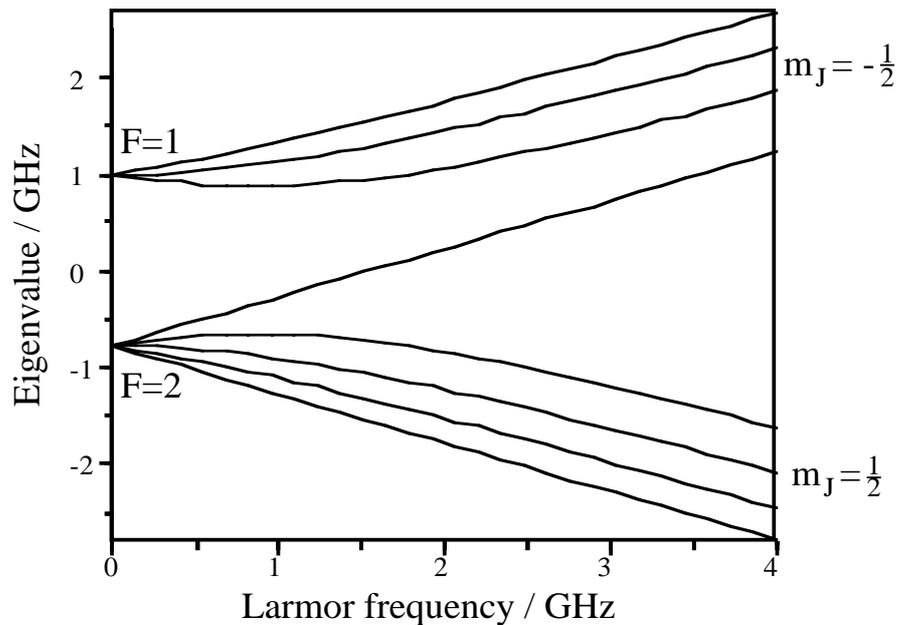
Figur xxx stellt die Zustände dar und zeigt den Übergang zwischen den beiden Bereichen. Die Feldstärke wird über die Wechselwirkungsenergie mit dem freien Elektron parametrisiert.

Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen, d.h. die Übergangsfrequenzen, sind gegeben durch

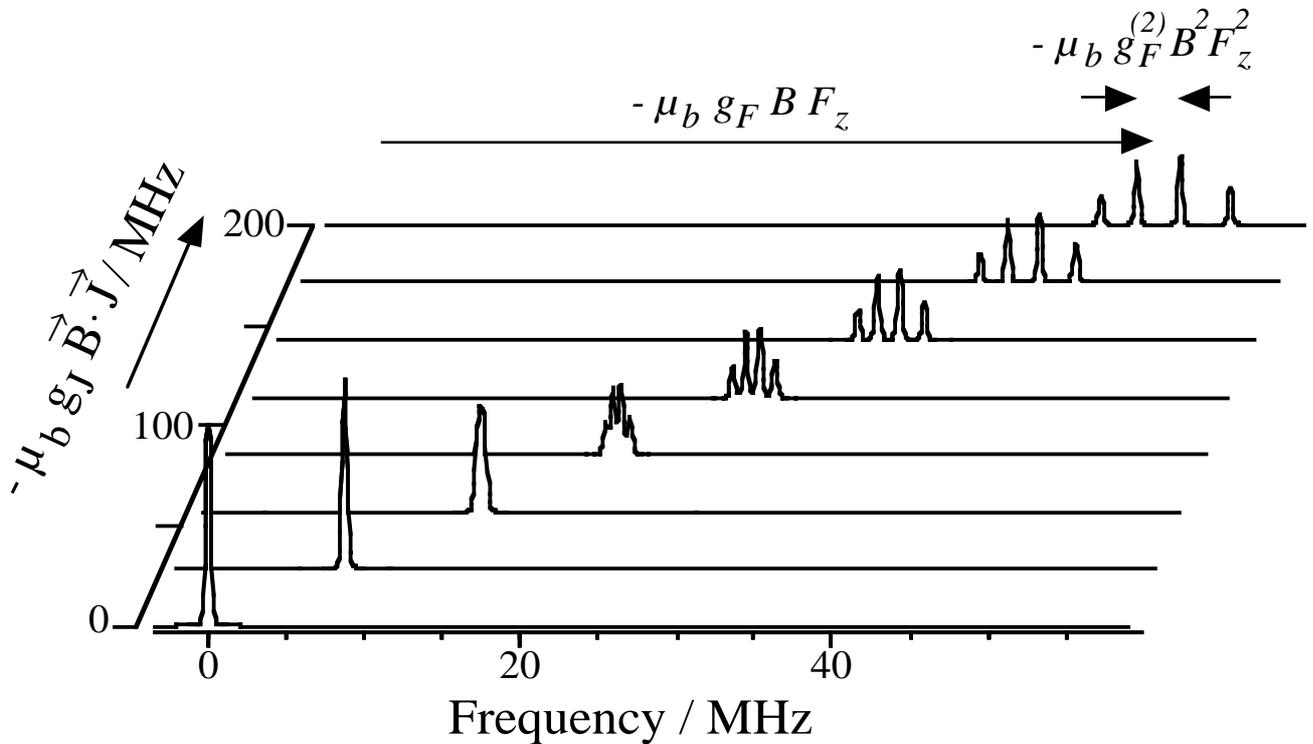
$$\Delta\nu = -\mu_B g_F B \Delta m_F,$$

wobei für magnetische Dipolübergänge $\Delta m_F = \pm 1$ gilt. Im Fall des Na-Grundzustandes beträgt die Aufspaltung 7 GHz / Tesla.

Wird das Feld stärker so weicht die Energie der Zustände von der linearen Beziehung ab. Man kann dies z.B. über die Übergangsfrequenzen zwischen benachbarten Zuständen beobachten, wie in der folgenden Figur dargestellt.

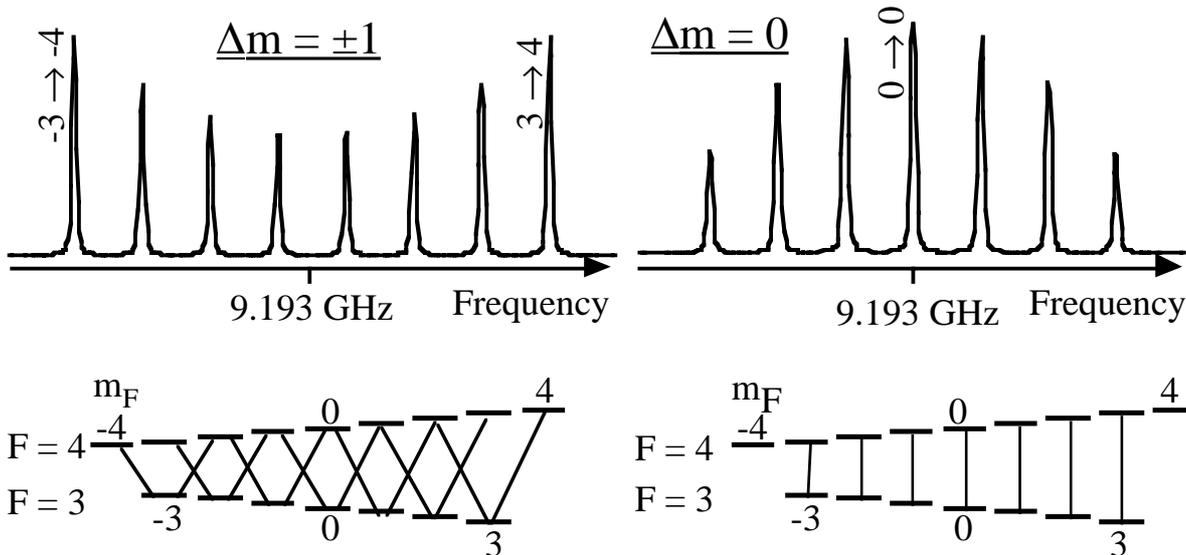


Im linearen Bereich findet man eine einzige Übergangsfrequenz, welche identisch ist für alle möglichen Übergänge. Mit zunehmender Feldstärke spalten die Übergangsfrequenzen auf. Bei niedrigen Feldstärken sind alle möglichen Übergänge entartet, aber bei stärker werdendem Feld führt die Krümmung der Linien dazu daß benachbarte Übergänge



unterschiedliche Frequenzen aufweisen. Die Aufspaltung ist proportional zum Quadrat des Feldstärke und indirekt proportional zur Hyperfeinkopplungskonstante. Sie kann somit direkt als Konsequenz der endlichen Hyperfeinwechselwirkung interpretiert werden: Kern und Elektron sind nicht völlig starr aneinander gekoppelt.

Magnetische Dipolübergänge können nicht nur zwischen magnetischen Zuständen innerhalb eines Hyperfeinmultiplets auftreten, sondern auch zwischen Zuständen von zwei unterschiedlichen Multiplets. Der wichtigste derartige Übergang ist der Übergang zwischen den Hyperfeinmultiplets des Cäsium-Grundzustandes, welcher bei einer Frequenz von 9'192'631'770 Hz auftritt. Je nach Polarisierung des Mikrowellenfeldes treten Übergänge zwischen Zuständen auf, deren magnetische Quantenzahl sich um $\Delta m_F = 0, \pm 1$ unterscheidet.

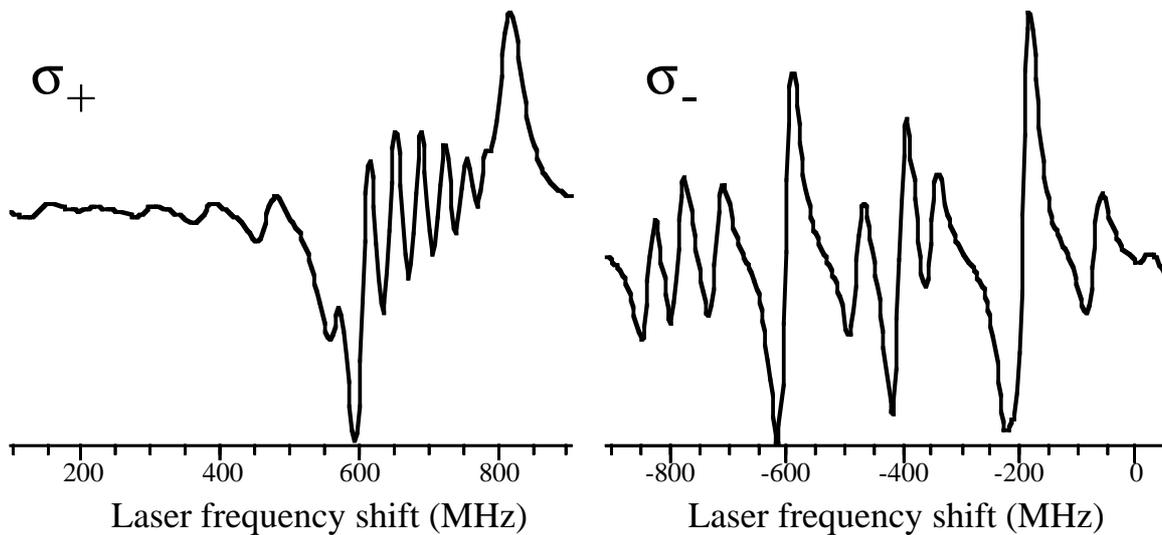


Übergänge zwischen den Unterzuständen des Cäsium-Grundzustandes. Die linke Hälfte zeigt die möglichen Resonanzen für den Fall dass das Feld senkrecht zur Quantisierungsachse (d.h. zur Feldrichtung) polarisiert ist. die rechte Hälfte für parallele Polarisation. In der oberen Hälfte sind die Resonanzlinien dargestellt, in der unteren die entsprechenden Übergänge.

Die Aufspaltung zwischen dem $F=3$ und $F=4$ Multipllett ist auf die Hyperfeinwechselwirkung zurückzuführen, die Verschiebung der Niveaus innerhalb der Multiplets auf die Zeemanwechselwirkung. Diese ist in der Figur stark übertrieben. Der einzige Übergang, der durch den Zeemaneffekt nicht verschoben wird ist der Übergang zwischen den beiden $m_F=0$ Zuständen. Dieser Übergang wird in Atomuhren verwendet, wo es wichtig ist, den Effekt von magnetischen Streufeldern auszuschalten.

Im Bereich wo die Zeemanwechselwirkung und die Hyperfeinwechselwirkung vergleichbare Stärke aufweisen können die Zustände nicht mehr einfach klassifiziert werden. Dies tritt vor allem im angeregten Zustand sehr rasch auf, da hier die Kopplungskonstanten der Hyperfeinwechselwirkung relativ klein sind.

In diesem Bereich werden **Z: Hyperfeinww. im GZ / anger. Zustand** die Spektren sehr unübersichtlich.



Zeeman-verschobene optische Übergänge der Cs D₂ Resonanzlinie zwischen dem F=4 Grundzustand und dem angeregten Zustand in einem Magnetfeld von 272 G.

4.3 Moleküle

Für die Diskussion von molekularen Spektren gehen wir immer von der Born-Oppenheimer Näherung aus, d.h. wir nehmen an, daß die Atome sich sehr viel langsamer bewegen als die Elektronen und wir deshalb die Bewegung der Kerne unabhängig von der Bewegung der Elektronen diskutieren können. Für die Kerne bedeutet dies, daß diese nur ein mittleres Potential der Elektronen sehen, in dem sie sich bewegen. Für die Elektronen bedeutet dies, daß die Kerne statisch sind und so ein Potential erzeugen das ebenfalls zeitunabhängig ist.

Zu jeder molekularen Struktur gehört somit eine Reihe **Z: Potential - Struktur** von elektronischen Energien, wobei jede elektronische Konfiguration unterschiedliche Gleichgewichtszustände aufweisen kann.

In der Umgebung dieser Gleichgewichtsposition führen die **Z: Oszillationen** Atome Bewegungen kleiner Amplitude durch, wie im Zusammenhang mit der Infrarotspektroskopie diskutiert.

Aufgrund des Kerngerüsts besitzen Moleküle keine sphärische **F: H₂-Molekül** Symmetrie mehr. Dadurch gibt es hier auch keine s-, p- und d- Orbitale mehr. Statt dessen gibt es andere Nomenklaturen, die der Symmetrie des entsprechenden Moleküls angepasst sind. Wichtige Beispiele: π - und σ -Bindungen:

Im Falle von σ -Bindungen ist die Elektronendichte auf der **Z: π -, σ -Bindungen** Bindungsachse maximal; im Falle von π -Bindungen minimal.

Die Trennung zwischen den elektronischen und **Z: Vibronische Übergänge**

den Kern-Freiheitsgraden ist nicht exakt. So haben unterschiedliche elektronische Zustände verschiedene Kernkonfigurationen. Dies kann man einfach verstehen, da ja die elektronischen Zustände das Potential für die Kernbewegung bestimmen. Beim Übergang in den angeregten Zustand befinden sich deshalb die Atome häufig nicht mehr am Potentialminimum.

Im Prinzip kann das Molekül aus dem Grundzustand in jeden vibratorischen Zustand des elektronisch angeregten Zustandes übergehen, sofern die entsprechende Resonanzbedingung erfüllt ist. Die entsprechenden Übergänge, bei denen der elektronische wie auch der vibratorische Zustand des Moleküls sich ändern werden als vibronische Übergänge bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Übergänge hängen ab u.a. vom räumlichen Überlapp der Zustandsfunktionen. Derjenige Übergang, bei dem die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes bei der gleichen Bindungslänge auftritt wie beim Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes ergibt deshalb die größte Übergangswahrscheinlichkeit. Solche Übergänge werden als „senkrecht“ bezeichnet.

F: Franck-Condon Prinzip

Wir rechnen hier als Beispiel die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den vibratorischen Grundzuständen, wobei wir annehmen, daß die beiden Potentiale identisch seien, die Gleichgewichtsabstände aber um einen Betrag ΔR verschoben. Das Matrixelement ist dann reduziert um das Überlappintegral. Die Grundzustandsfunktionen des harmonischen Oszillators sind

Z: Zustände

$$\Psi_0(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad \Psi_1(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha(x-\Delta R)^2/2} \quad \alpha = m\omega/\hbar .$$

Damit wird das Überlappintegral zu

$$S = (\alpha/\pi)^{1/2} \int e^{-\alpha x^2/2} e^{-\alpha(x-\Delta R)^2/2} dx = (\alpha/\pi)^{1/2} e^{-\alpha(\Delta R/2)^2} \int e^{-\alpha(x-\Delta R/2)^2/2} dx = e^{-\alpha(\Delta R/2)^2} .$$

Offenbar hängt es sehr stark von ΔR ab.

Im Falle eines zweiatomigen Moleküls ist in den meisten Fällen die Gleichgewichtsdistanz der Kerne im angeregten Zustand grösser als im Grundzustand. Es ist auch möglich daß der angeregte Zustand dissoziiert - dies wird als Photodissoziation bezeichnet. Unter anderem führt dies dazu daß - im Gegensatz zu Atomen - die Absorptions- und Emissionswellenlänge unterschiedlich sind.

F: Potential von |g> und |e>

Man beschreibt dies so, daß die Absorption das Molekül aus dem Grundzustand so in den angeregten Zustand bringt, daß der Kernabstand konstant bleibt. Dies erzeugt eine Superposition verschiedener Zustände, so daß das Molekül vibriert.

Z: Absorptions / Emissionswellenlänge

Vibrationsrelaxation bringt es in den vibratorischen Grundzustand. Von dort kann es unter Emission eines optischen Photons in den elektronischen Grundzustand zurückfallen. Dabei endet es üblicherweise auch in einem vibratorisch angeregten Zustand, welcher anschliessend relaxiert. Die Energie des anregenden Photons wird dabei in mehrere Vibrationsquanten sowie ein optisches Photon niedrigerer Energie aufgeteilt.

Wenn man sich die 4 wichtigsten Niveaus aus diesem System **Z: 4-Niveau Laser** heraussucht findet man dass diese gerade dem Schema eines 4-Niveau Lasers entsprechen. Man benutzt solche Systeme z.B. bei Farbstofflasern ausgenutzt. Man benutzt einen Pump Laser, dessen Wellenlänge möglichst in der Nähe des Absorptionsmaximums liegt. Die Emissionswellenlängen eines solchen Lasers sind gegenüber der Absorptionswellenlänge zu längeren Wellenlängen verschoben.

Da jedes Molekül mehrere angeregte Zustände **F: Energieniveausystem** aufweist erhält man insgesamt ein relativ komplexes System von Absorptions- und Emissionslinien, welche durch strahlungslose Übergänge aneinander gekoppelt sind.

Zusätzlich haben Moleküle auch Rotationsfreiheitsgrade.

Die Energie der Rotationszustände ist bestimmt durch den **Z: Molekülrotation** Trägheitstensor I des Moleküls. Für einen axial symmetrischen Tensor findet man:

$$E = (\hbar^2/2I_{\perp})J(J+1) + \{(\hbar^2/2I_{\parallel}) - (\hbar^2/2I_{\perp})\}K^2 .$$

Hier bezeichnet die Quantenzahl J den Drehimpuls, K seine z-Komponente.

Die Vibrationszustände sind deshalb **Z: Vibrations-Rotationszustände** noch einmal aufgespalten.

Offensichtlich ergibt die Kombination von elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Freiheitsgraden eine sehr große Zahl von möglichen Übergängen. Die Untersuchung dieser Zustände und der Übergänge dazwischen ist eines der Themen der Molekülphysik. Nur bei einfachen Molekülen sind diese noch vollständig klassifizierbar. Das bekannteste Beispiel ist das zweiatomige Iod-Molekül. Mehrere tausend seiner Übergänge sind katalogisiert und werden als Frequenzstandards benutzt. Komplexere Moleküle eignen sich dafür nicht mehr. Diese Klassifikation geht ausserdem davon aus, daß sich die Moleküle in Gasphase befinden. In kondensierter Materie sind die Linien durch die Wechselwirkung mit der Umgebung verbreitert. Insbesondere in Flüssigkeiten führen die häufigen Stöße mit anderen Molekülen dazu daß Vibrations- und Rotationszustände eine sehr kurze Lebensdauer aufweisen und die Übergänge deshalb sehr breit werden.

4.4 Dielektrische Festkörper

Werden Atome oder Moleküle in einen Festkörper eingebaut, so trägt auch die Wechselwirkung mit der Umgebung zur Niveaustruktur und damit zum Spektrum bei. Insbesondere wird immer die Symmetrie des Systems erniedrigt: der Raum ist nicht mehr isotrop. Man berücksichtigt die Wechselwirkung bei Atomen oder Molekülen in dielektrischen Verbindungen meist über das sogenannte Kristallfeld: Das Potential, welches der Festkörper mit Ausnahme des berücksichtigten Zentrums erzeugt. Der Hamiltonoperator des Atoms beinhaltet dann einen zusätzlichen Term:

Z: Unterschied freie Atome / Festkörper

$$H = H_{\text{atom}} + V(r)$$

Wir betrachten als Beispiel ein Atom mit einem einzelnen p-Elektron, das sich in einem oktaedrischen Potential befindet. In Richtung der 3 Koordinatenachsen soll sich jeweils in + und - Richtung eine Einheitsladung befinden.

Z: Ladungen

Das Potential wird dann

Z: Potential

$$V(r) = q (1/(r-x_0) + 1/(r+x_0) + 1/(r-y_0) + 1/(r+y_0) + 1/(r-z_0) + 1/(r+z_0))$$

Sind die Abstände alle identisch, so befindet sich das Atom an einem Punkt oktaedrischer Symmetrie. Damit sind die p_x -, p_y - und p_z -Orbitale symmetrisch äquivalent und ihre Energie identisch.

Wir können als nächstes diskutieren **Z: Orbitalenergien für verschiedene Symmetrien**

was geschieht wenn wir die Symmetrie erniedrigen. So können wir z.B. die Ladungen auf der z-Achse weiter entfernen. Dies entspricht einer tetragonalen Verzerrung des Gitters. Da das z-Orbital in der Nähe dieser Ladungen die höchste Amplitude aufweist erwarten wir, daß es durch diese Verzerrung stärker betroffen wird als die x- und y- Orbitale. Diese bleiben weiterhin symmetrisch äquivalent und damit entartet. Als zusätzliche Verzerrung können wir auch den orthorombischen Fall betrachten, also den Fall wo die x- und y-Achsen nicht mehr äquivalent sind. Dies führt dazu, daß alle 3 Orbitale unterschiedliche Energie aufweisen. So lange die Verzerrungen nicht allzu stark sind bleiben die drei Orbitale aber Eigenzustände des gesamten Hamiltonoperators.

Die Aufhebung der Entartung der p-Orbitale führt offensichtlich zu einer Aufspaltung der spektralen Linien. Da der Übergang zwischen einem s-Orbital und unterschiedlichen p-Orbitalen durch Licht unterschiedlicher Polarisation angeregt wird wird der Kristall auch optisch anisotrop, also doppelbrechend. Neben den optischen Eigenschaften werden aber

auch andere physikalische Größen durch diese Verzerrungen verändert. Die wichtigste bisher diskutierte Größe ist der Drehimpuls der Elektronen. Alle p-Orbitale sind Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators L zum gleichen Eigenwert ($L=1$). So lange das Kristallfeld lediglich die Entartung der p-Orbitale aufhebt bleibt somit der Drehimpuls eine gute Quantenzahl. p_z ist gleichzeitig eine Eigenfunktion der z-Komponente des Drehimpulses zum Eigenwert 0. In diesem Orbital hat das Elektron somit weiterhin scharfe Quantenzahlen L und m_L . Hingegen sind p_x und p_y keine Eigenfunktionen von L_z . So lange diese entartet sind können wir auch Eigenfunktionen

$$p_{\pm} = p_x \pm i p_y$$

von L_z konstruieren. m_L bleibt damit auch in einer tetragonalen Umgebung eine gute Quantenzahl. Bei orthorombischer Verzerrung hingegen sind p_{\pm} keine stationären Zustände mehr und m_L somit keine gute Quantenzahl. Man bezeichnet dies als „quenching“ des Drehimpulses. Es tritt in allen Festkörpern auf deren Symmetrie keine mindestens dreizählige Drehachse zulässt.

4.5 Quasifreie Elektronen

Die Diskussion von elektronischen Übergängen anhand

Z: lokalisierte / delokalisierte Elektronen

lokalisierter Elektronen ist sinnvoll für einzelne Atome oder Ionen in dielektrischen Kristallen, aber auch für Moleküle in den meisten Molekülkristallen oder in anderen Matrizen. Wir können aber auch den Fall delokalisierte Elektronen betrachten. Wichtig ist dabei, daß die Absorption eines Photons nur dann erlaubt ist, wenn Energie und Impuls gleichzeitig erhalten bleiben

$$E' = E + h\nu \quad q' = q + k$$

Es lässt sich leicht zeigen, daß freie Elektronen keine Photonen

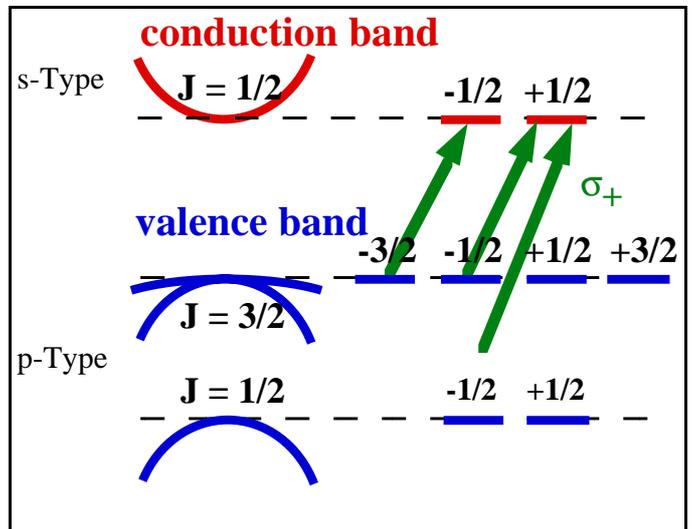
Z: Absorption durch freie Elektronen

absorbieren können, da dabei nicht gleichzeitig Energie und Impuls erhalten bleiben können. In Festkörpern hat man aber quasifreie Elektronen, die in Bändern angeordnet sind. Energie- und Impulserhaltung können dann gleichzeitig erfüllt werden.

Absorption durch quasifreie Elektronen spielt vor allem bei Halbleitern eine wichtige Rolle. Die Bedingung daß ein Übergang stattfindet ist wiederum das Auftreten eines Matrixelementes des elektrischen Dipoloperators, und damit die Impulserhaltung, und natürlich ein besetzter Ausgangszustand und ein freier Endzustand. Diese Bedingungen können für Übergänge vom Valenzband ins Leitungsband erfüllt werden. Für typische Halbleiter liegen diese Übergänge im Bereich des sichtbaren Lichtes oder im nahen Infraroten. Damit ein Matrixelement auftreten kann müssen wiederum verschiedene Beding-

ungen erfüllt sein, wie z.B. Erhaltung des Drehimpulses, aber auch Impulserhaltung spielt hier eine Rolle. Drehimpulserhaltung ist vor allem dann wesentlich wenn die Symmetrie des Gitters hoch genug ist, daß der Drehimpuls nicht gequencht wird. Dies ist in vielen Halbleitern der Fall, so daß jeweils Valenz- und Leitungsband einem bestimmten Drehimpuls zugeordnet werden können. Drehimpulserhaltung ergibt dann jeweils die gleichen Auswahlregeln wie bei freien Atomen.

III / V Halbleiter wie GaAs besitzen ein Valenzband mit p-Charakter, d.h. die Elektronen besitzen einen Drehimpuls $L=1$. Aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung spaltet dieses Band in zwei Unterbänder auf, welche einen Gesamtdrehimpuls $J=1/2$ resp. $3/2$ aufweisen. Das Leitungsband hat s-Charakter und damit $J=1/2$. Wenn dieses Material mit σ_+ Licht bestrahlt wird können somit Übergänge vom Valenzband ins Leitungsband auftreten, wobei für die magnetischen Quantenzahlen die Auswahlregeln



$-3/2 \rightarrow -1/2$ und $-1/2 \rightarrow +1/2$ auftreten. Die Energie der Photonen muß oberhalb der Bandlücke liegen oder leicht unterhalb wenn Exzitonen erzeugt werden.

Dies gilt zunächst nur für direkte Halbleiter, wie GaAs. Im Si ist die Bandlücke eine indirekte, d.h. das Minimum des Leitungsbandes tritt bei einem anderen Impuls auf als das Maximum des Valenzbandes.

Beim Übergang wird natürlich der Impuls der **Z: indirekte Bandlücke** Photonen auf die Elektronen übertragen. Da die optische Wellenlänge aber sehr viel größer ist als die Dimensionen einer Einheitszelle ist die damit verbundene Impulsänderung sehr klein. Wir können somit in guter Näherung annehmen daß der Übergang senkrecht stattfindet. In Si kann deshalb eine Anregung erst stattfinden wenn die Photonenenergie deutlich höher liegt als die Bandlücke. Die angeregten Elektronen relaxieren anschliessend ins Minimum des Leitungsbandes indem sie Phononen emittieren und dadurch die Überschuß-Energie abgeben. Eine Emission eines Photons mit gleichzeitigem Übergang ins Valenzband ist aber anschließend praktisch ausgeschlossen, da die Zustände dort besetzt sind. Die einzige Möglichkeit ist, wenn gleichzeitig ein Phonon absorbiert / emittiert wird, so daß der Impuls erhalten bleibt. Da die Übergangswahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß klein ist sind indirekte Halbleiter wie z.B. kristallines Silizium für optoelektronische Anwendungen nicht geeignet. Es gibt allerdings auch nichtkristallines Silizium, bei dem die Bandstruktur soweit verändert zu sein scheint, daß es Licht emittieren kann.

Die Situation ändert sich noch etwas wenn die Elektronen nicht in allen drei Dimensionen frei beweglich sind, sondern in Heterostrukturen räumlich eingeschränkt sind. Die räumlichen Dimensionen spielen dann eine Rolle wenn sie vergleichbar sind mit der Kohärenzlänge der Elektronen. Typische Werte für GaAs (mit relativ großen Streulängen) liegen bei einigen 100 nm.

Man kann die Bandlücke des Materials durch **Z: Modulierte Bandlücke** gezielte Dotierung kontrollieren, z.B. durch Wechsel von GaAs zu AlGaAs. Elektronen und Löcher sammeln sich dann im Gebiet mit der niedrigsten Bandlücke. Wie aus der Quantenmechanik (Teilchen im Potentialtopf) bekannt werden unter diesen Bedingungen die Energiezustände quantisiert:

In drei Dimensionen gibt es außerdem un- **Z: Zustände im Potentialtopf** terschiedliche Situation je nachdem ob eine, zwei oder drei räumliche Dimensionen eingeschränkt sind.

Die entsprechenden Strukturen werden als „Quantenpunkt“, **F: Zustände** „Quantendraht“ und „Quantentopf“ bezeichnet.

Die optischen Eigenschaften der Halbleiter **Z: Zustände in Halbleiterdiode** werden heute in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt, vor allem im Halbleiterlaser. Hier werden in einer Diode Elektronen und Löcher erzeugt, welche in der aktiven Zone rekombinieren und dabei Licht erzeugen. Halbleiterlaser können Wirkungsgrade von mehr als 50% erreichen und gehören damit zu den wirksamsten Lichtquellen überhaupt. Dies ist u.a. eine wichtige Voraussetzung für die Erzeugung von „nichtklassischem Licht“.

4.6 Linienbreite

Die Resonanzlinien eines freien Atoms werden nicht nur durch den internen Hamiltonoperator bestimmt, sondern ausserdem auch durch die Kopplung an äussere Freiheitsgrade. So führt die Bewegung aufgrund des Dopplereffektes zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz:

$$\omega(v) = \omega_0 (1 + v_z/c)$$

Hier stellt ω_0 die Resonanzfrequenz eines ruhenden Atoms, c die Lichtgeschwindigkeit, und v_z die Geschwindigkeitskomponente des Atoms in Richtung des Laserstrahls dar.

In einem atomaren oder molekularen Gas kommen sämtliche Geschwindigkeiten vor. die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad beträgt bekanntlich

$$M \langle v^2 \rangle = kT .$$

Damit wird die mittlere Dopplerverschiebung

$$(\omega(v) - \omega_0)/\omega_0 = v_z/c \approx \sqrt{\frac{kT}{Mc^2}} \approx \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-21}}{4 \cdot 10^{-26} 10^{17}}} \approx 10^{-6}$$

für typische Werte (~ 25 amu, 300 K). Für optische Übergangsfrequenzen im Bereich $\sim 10^{14}$ Hz bleibt damit die Dopplerbreite unterhalb 1 GHz und nimmt ab für schwerere Atome oder Moleküle.

Die gesamte Linienform ergibt sich aus der Geschwindigkeitsverteilung. Diese ist gegeben durch die Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$g(v_z) = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT/M}} \exp(-v_z^2 M/2kT)$$

Damit ergibt sich für die Doppler-verbreiterte Linienform der Ausdruck

$$g(\omega) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi \Delta^2}} \exp(-4 \ln 2 (\omega - \omega_0)^2 / \Delta^2)$$

wobei die Dopplerlinienbreite Δ gegeben ist durch

$$\Delta = \sqrt{\frac{8 \ln 2 kT}{Mc^2}} \omega_0 ,$$

nahe beim Wert, den wir aus der einfacheren Abschätzung erhalten hatten. Die Linienform ist somit eine Gaussfunktion, im Gegensatz zur Linie ohne Dopplerverbreiterung, welche Lorentzförmig ist.

4.7 Hochauflösende Spektroskopie

Wenn wir genaue spektroskopische Daten von Atomen oder Molekülen erhalten wollen müssen wir zunächst die Dopplerverbreiterung eliminieren. Dazu gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten:

- Man eliminiert die Bewegung der Atome / Moleküle
- Man beschränkt die Messung auf diejenigen Atome / Moleküle, die sich in Ruhe befinden
- Man modifiziert die Messung so, daß das Resultat unabhängig wird von der Bewegung der Atome / Moleküle

Die drei Möglichkeiten sollen im folgenden kurz diskutiert werden.

Die Bewegung der Atome oder Moleküle kann man reduzieren indem man sie auf eine sehr niedrige Temperatur abkühlt. Da wir aber hier zunächst nur gasförmige Systeme diskutieren sind die Möglichkeiten dafür offensichtlich beschränkt. Allerdings kann man heute mit Hilfe von Laserlicht Atome auf Temperaturen im μK -Bereich abkühlen, ohne daß sie dabei kondensieren. Eine andere Möglichkeit, die schon länger wahrgenommen wird ist, nicht die gesamte Bewegung zu eliminieren, sondern nur die Geschwindigkeitskomponente entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls. Dies ist möglich indem man einen Atomstrahl benutzt:

Man läßt die Atome durch ein kleines Loch aus einem Ofen in ein Hochvakuum ausströmen. Durch **Zeichnung: Atomstrahl** Blenden wird der Strahl so weit kollimiert, daß die Bewegung senkrecht zur Achse des Strahls genügend klein wird. Ein Laserstrahl, der senkrecht zur Achse läuft sieht deshalb in erster Ordnung keine Dopplerverschiebung mehr. Allerdings gibt es auch einen Dopplereffekt zweiter Ordnung, welcher dadurch zustande kommt, dass die Atom gegenüber dem Labor nicht in Ruhe sind, so daß ihre innere Uhr langsamer läuft.

Die zweite Möglichkeit, die Dopplerverbreiterung zu eliminieren ist durch die Sättigungsspektroskopie gegeben. Dabei benutzt man zwei gegenläufige Laserstrahlen, die sich im Probenraum überlagern. Ein Atom, das sich gegenüber dem Laborsystem bewegt, hat bezüglich der beiden Laserstrahlen eine entgegengesetzte Dopplerverschiebung.

Formel

Haben die beiden Laserstrahlen die gleiche Frequenz, so kommen Atome, die sich bewegen, bei unterschiedlichen Frequenzen mit den beiden Strahlen in Resonanz. Lediglich diejenigen Atome, die in Ruhe sind und damit keine Dopplerverschiebung aufweisen, treten mit beiden Laserstrahlen gleichzeitig in Resonanz. Man braucht also nur diese Atome selektiv zu beobachten. Dies ist möglich indem die Intensität einer der beiden Laserstrahlen so weit erhöht wird, daß der Übergang teilweise gesättigt wird. Damit nimmt die Intensität des Überganges ab. Dies kann auch der andere Laserstrahl feststellen wenn er mit den gleichen Atomen in Resonanz ist.

Zwei-Photonen Spektroskopie

4.8 Optisches Pumpen

Wie wir bei der Diskussion der Auswahlregeln gesehen hatten bestimmt die Polarisation des Lichtes, welche Übergänge angeregt werden können. Dabei hatten wir angenommen, daß Licht einer bestimmten Polarisation zur Verfügung steht. Bei der spontanen Emission können beliebige Photonen abgestrahlt werden, nicht nur Photonen der Art, welche die Anregung erzeugt hatten. Damit sind die Auswahlregeln für die spontane Emission andere

als für die induzierte Absorption. Somit müssen die Atome aufgrund der spontanen Emission nicht in den gleichen Grundzustand zurückfallen aus dem sie angeregt wurden.

4.9 Nichtlineare Optik

4.10 Mechanische Effekte