

1 Einführung

1.1 Organisatorisches

Die Vorlesung "Laserspektroskopie" soll eine Übersicht über spektroskopische Messungen im optischen Bereich geben. Dafür werden heute in vielen Fällen Laser verwendet. Eine mögliche Struktur der Vorlesung ist

1. Einleitung
2. Laser
3. Zweiniveaumatome
4. Experimentelle Techniken
5. Laserkühlung
6. Nichtklassisches Licht
7. Nichtlineare Laserspektroskopie

Es sind noch Wünsche möglich. So kann das Gewicht eher auf die Methodik oder auf Anwendungen gelegt werden. Ich kann mich ganz auf die Grundlagen konzentrieren oder wir diskutieren in der zweiten Hälfte mehrheitlich aktuelle Themen.

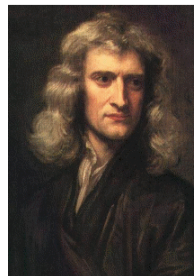
1.2 Literatur

Es gibt eine Reihe von guten Lehrbüchern und Nachschlagewerken, welche Teile des hier behandelten Stoffes abdecken. Ohne den Anspruch der Vollständigkeit können folgende Werke empfohlen werden:

- W. Demtröder : Laserspektroskopie, Springer-Verlag, 4.Auflage (2000).
- F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist : Laser, Teubner Studienbücher Physik (1999).

- D. Meschede : Optik, Licht und Laser, Teubner Studienbücher Physik (1999).
- A. E. Siegmann: Lasers; University Science Books, 1986.
- J. H. Eberly : Optical resonance and two-level atoms; Dover Publications, 1975.
- D. Suter : The physics of laser-atom interaction; Cambridge University Press, 2005.

1.3 Wechselwirkung von Licht und Materie



Newton (1643 – 1727)



Goethe (1749-1832)

Abbildung 1.1: Newton und Goethe: 2 konkurrierende Farbenlehren.

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung, insbesondere Licht, und Materie hat Philosophen und Naturwissenschaftler seit vielen Jahrhunderten beschäftigt, so z.B. Newton und Goethe. Ursprünglich wurde die Diskussion nur über die Wechselwirkung von Licht mit Materie geführt, da dies damals die einzige bekannte elektromagnetische Strahlung war; heute sehen wir dies als einen Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Wir betrachten zunächst einmal die Phänomene, die hierbei auftreten.

1.3.1 Absorption und Streuung

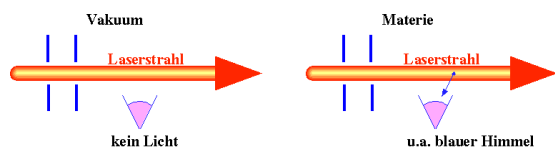


Abbildung 1.2: Lichtstreuung

Während sich Licht durch das Vakuum ausbreiten kann ohne dass man das von der Seite bemerkt, ist das in Material nicht der Fall, sondern man sieht seitlich Streulicht. Dies ist u.a. ein Grund dafür, dass der Himmel tagsüber blau ist. Diese Streuung stammt größtenteils von Partikeln. Wir werden deshalb im weiteren nicht im Detail darauf eingehen. Was uns mehr interessiert ist die Streuung an Atomen und Molekülen oder Elektronen in Festkörpern.

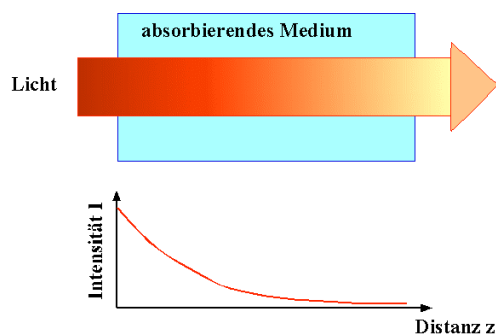


Abbildung 1.3: Abnahme der Intensität in einem absorbierenden Medium

Man stellt fest, dass die Intensität des Lichtes vermindert wird, wenn es durch ein Medium durchtritt. Dieses Phänomen ist eng verwandt mit dem Phänomen der Streuung: Energieerhaltung fordert, dass die Abschwächung der Leistung des transmittierten Lichtes mindestens gleich groß ist wie die Leistung des gestreuten Lichtes. Wir werden uns zunächst mit linearen Systemen beschäftigen, d.h. Systemen, bei denen die Verringerung der Intensität des Lichtes bei der Durchquerung einer dünnen Schicht direkt proportional zur Intensität des einfallenden

Lichtes ist,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I,$$

wobei die Proportionalitätskonstante α offenbar die Dimension einer inversen Länge aufweist. Die Lösung ist offenbar

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z},$$

d.h. die Intensität fällt exponentiell ab. Die Proportionalitätskonstante α ist somit das Inverse der Distanz, über die die Intensität auf $1/e$ abfällt. Diese Distanz wird als Absorptionslänge bezeichnet.

Rein phänomenologisch stellt man fest, dass die Absorption von der Wellenlänge des Lichtes abhängt.

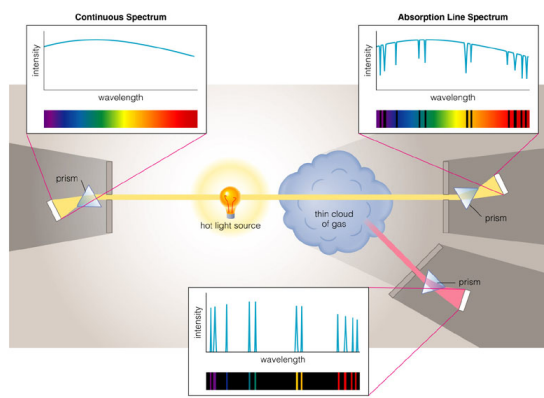


Abbildung 1.4: Absorption und Emission

Schickt man breitbandiges (z.B. weisses) Licht durch eine Probe, so findet man, dass im transmittierten Licht unterschiedliche Farben unterschiedlich stark abgeschwächt wurden.

Ein Teil der absorbierten Energie wird häufig wieder als Licht emittiert, allerdings meist bei größeren Wellenlängen, d.h. bei niedrigerer Energie. In atomaren und molekularen Systemen erfolgt diese Emission (=Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) meist bei scharfen Linien.

1.3.2 Dispersion

Licht breitet sich in einem homogenen Medium geradlinig aus, wird aber an Grenzflächen gebro-

chen, sofern es nicht senkrecht darauf auftrifft:

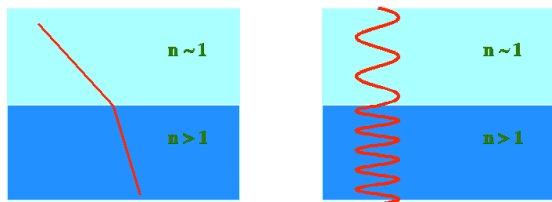


Abbildung 1.5: Brechung an einer Grenzfläche.

Wie in Physik III gezeigt wird kann die Brechung direkt darauf zurückgeführt werden kann, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes anders ist als im Vakuum. Die Feldamplituden hängen in diesem Fall vom Brechungsindex n des Systems ab:

$$A(z) = A_0 e^{i(\omega t - k_0 n z)} e^{-\alpha z/2}.$$

In den meisten Fällen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit c/n niedriger als die Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum, sie kann aber auch höher sein. Dies ist typischerweise der Fall für Röntgenlicht.

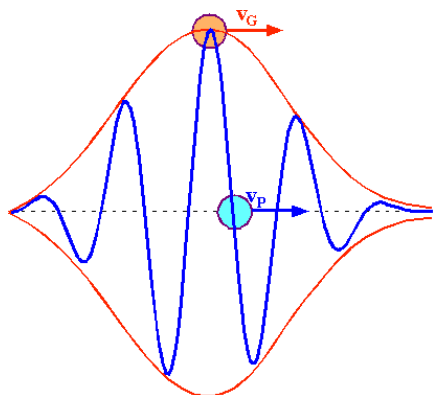


Abbildung 1.6: Phasen- und Gruppengeschwindigkeit.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Geschwindigkeiten: bereits aus der Physik III bekannt ist die Unterscheidung von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit. Wenn wir das Licht als elektromagnetische Welle mit Kreisfrequenz ω und Wellenvektor k beschreiben, ist die Phasen-

geschwindigkeit gegeben als

$$v_P = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega}{k_0 n}$$

und die Gruppengeschwindigkeit als

$$v_G = \frac{d\omega}{dk}.$$

Die beiden unterscheiden sich dann, wenn sie von der Wellenlänge abhängen, d.h. wenn der Brechungsindex $n(\lambda)$ von der Wellenlänge abhängt.

Beide können kleiner oder größer als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, c , sein. Die Relativitätstheorie verlangt jedoch, dass die Signalausbreitungsgeschwindigkeit nicht größer als c sein darf.

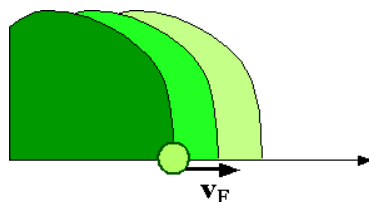


Abbildung 1.7: Frontgeschwindigkeit.

Diese kann z.B. definiert werden als die Geschwindigkeit, mit der sich die Front eines Lichtpulses ausbreitet.

1.3.3 Materialeigenschaften und mikroskopische Theorien

Ausbreitungsgeschwindigkeit und Absorption werden durch das Material beeinflusst, in dem sich das Licht ausbreitet. Dabei findet man eine ausgeprägt Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes. Eine Erklärung für diese Effekte erhält man, wenn man die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit mikroskopischen (atomaren oder molekularen) Bestandteilen der Materie betrachtet.

Das Interesse an diesen Effekten bezog sich ursprünglich in erster Linie auf die unterschiedliche Absorption und Brechung (d.h. Dispersion)

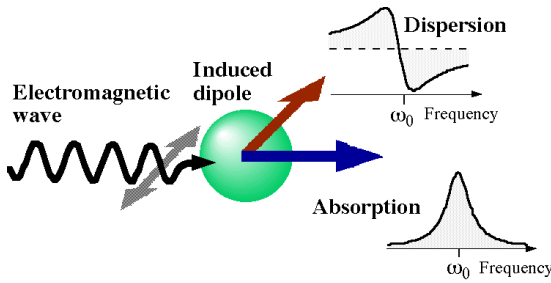


Abbildung 1.8: Schwingender elektrischer Dipol als mikroskopisches Modell für das Material.

verschiedener Materialien als Funktion der Wellenlänge:

$$n = n(\lambda), \quad \alpha = \alpha(\lambda).$$

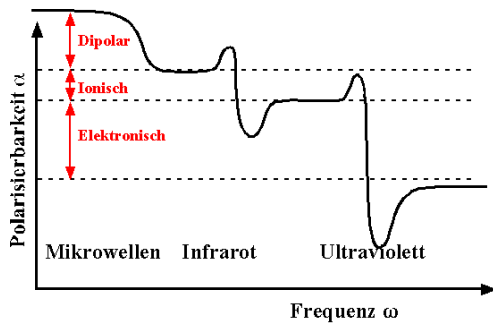


Abbildung 1.9: Überblick über die Wellenlängenabhängigkeit der Polarisierbarkeit schwingender elektrischer Dipole.

Ganz allgemein findet man ein resonantes Verhalten, d.h. eine hohe Verstärkung wenn die Wellenlänge in die Nähe einer charakteristischen Wellenlänge des Materials kommt. Diese Wellenlängen sind direkt an Energiedifferenzen des Materials gekoppelt und können deshalb Informationen über die mikroskopischen Bestandteile, d.h. die Atome oder Moleküle liefern. Hierin liegt auch ein wesentlicher Grund für das Interesse an unterschiedlichen Spektroskopien: in Verbindung mit einer geeigneten Theorie erlauben uns spektroskopische Messungen Rückschlüsse auf mikroskopische Materialeigenschaften.

1.4 Formen der Spektroskopie

Spektroskopische Experimente untersuchen die Abhängigkeit von Absorption und Brechungsindex von der Wellenlänge, resp. Frequenz des Lichtes. Die Motivation für solche Experimente liegt zum einen darin, diese Eigenschaften zu verstehen und anzuwenden, zum andern darin, aus den gemessenen Daten Informationen über den mikroskopischen Aufbau der Materie zu erhalten. Es gibt verschiedene Gebiete der Spektroskopie, die man zum einen aufgrund der verwendeten Strahlung unterscheiden kann, zum andern anhand der Wechselwirkung und drittens anhand der untersuchten Eigenschaften klassifizieren kann.

1.4.1 Spektralbereiche

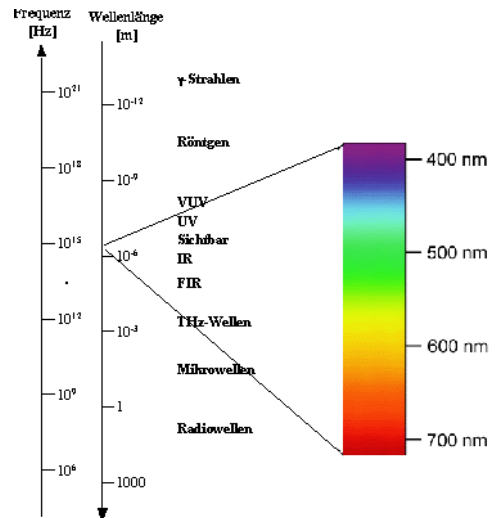


Abbildung 1.10: Frequenz- und Wellenlängenbereiche elektromagnetischer Strahlung.

Die elektromagnetische Skala kann nach Wellenlängen, Frequenzen oder Energien gegliedert werden. Im langwelligen, resp. niederenergetischen Bereich beginnt die Skala mit Radiowellen, deren Wellenlängen praktisch beliebig lang werden können. Im Bereich von ca. 1 GHz, resp. 30 cm Wellenlänge beginnt man üblicherweise von Mi-

krowellen zu sprechen. Im Bereich von einigen THz, resp. unterhalb eines Millimeters beginnt man von Millimeterwellen, THz-Wellen zu sprechen und etwas später von Fern-Infrarot. Ab einer Wellenlänge von ca. $10 - 0.75 \mu\text{m}$ spricht man von Infrarot und von 750 nm bis 400 nm findet man das sichtbare Licht. Daran schließt das UV, resp. daran das Vakuum-UV an, und schließlich Röntgen und Gamma-Strahlen. Ab diesem Bereich spricht man aber meistens nicht mehr von Wellen, sondern benutzt eher den Teilchencharakter der Strahlung.

1.4.2 Wechselwirkungen

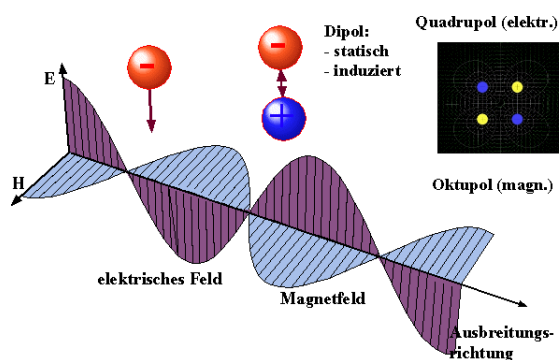


Abbildung 1.11: Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen.

Die elektromagnetischen Felder können über den elektrischen oder magnetischen Teil an entsprechende elektrische, resp. magnetische molekulare Dipole koppeln. Dazu gehören zum Beispiel elektrische Ladungen wie (quasi-)freie Elektronen. Dies ist zum Beispiel der Fall im Bereich der Röntgenstrahlen, welche die Elektronen treiben. Auch elektronische Dipolmomente, welche durch Elektronen und Kerne in Atomen oder Molekülen gebildet werden koppeln an elektromagnetische Wellen. So findet im Bereich des UV- und des sichtbaren Lichtes die Wechselwirkung in erster Linie über molekulare Dipolmomente statt, welche an die elektromagnetischen Felder koppeln. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um induzierte Dipolmomente, d.h. diese entstehen erst unter dem Einfluss des elektro-

magnetischen Feldes. Im Gegensatz dazu werden bei der Rotationsspektroskopie statische elektrische Dipole angeregt. Im infraroten Bereich des Spektrums können sowohl statische wie induzierte Dipolmomente an das Strahlungsfeld ankopeln.

Der magnetische Anteil der Felder kann an atomare und molekulare magnetische Dipolmomente koppeln. Diese sind immer an einen Drehimpuls gekoppelt. Davon gibt es als mögliche Quellen den Bahndrehimpuls des Elektrons, den Elektronenspin, sowie den Kernspin. Interessant ist zunächst der Elektronenspin, welcher im Gebiet der Elektronenspin-Resonanz (ESR) untersucht werden, deren Frequenzbereich im Mikrowellenbereich liegt, und der Kernspin, der in der NMR oder Kernspinresonanz untersucht wird, wobei die Frequenzen im Bereich von einigen MHz bis zu 800 MHz liegen. Bei den magnetischen Dipolmomenten handelt es sich um statische Dipole, welche auch ohne ein äußeres Feld existieren.

Die Dipolmomente sind die stärksten Momente der meisten Materialien, sofern sie nicht (z.B. aus Symmetriegründen) verschwinden. In diesen Fällen können höhere Momente eine Rolle spielen, wie z.B. das elektrische Quadrupolmoment oder das magnetische Oktupolmoment.

Bei anderen Sonden als elektromagnetischer Strahlung können auch andere Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Im Falle von Neutronen ist z.B. die dominante Wechselwirkung die starke Kernkraft.

1.4.3 γ -Strahlen

γ -Strahlen, also der Teil des elektromagnetischen Spektrums mit der höchsten Energie, wird zur Analyse von radioaktiven Materialien verwendet. Wenn ein Kern γ -Strahlen emittiert, geht er von einem angeregten, meist metastabilen Zustand, in einen energetisch niedriger liegenden Zustand über. Die dabei freiwerdende Energie weist ein Spektrum auf, dessen Zentralfrequenz durch die Energiedifferenz der beiden Zustände gegeben ist und dessen Breite u.a.

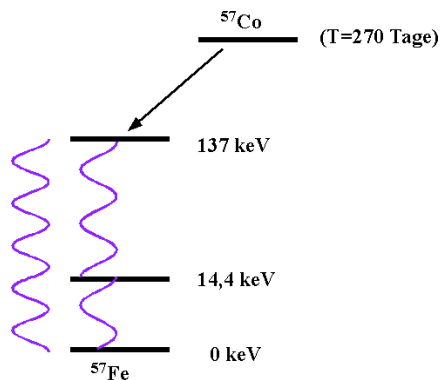


Abbildung 1.12: Kernzustände und Energiedifferenzen für den Zerfall $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$.

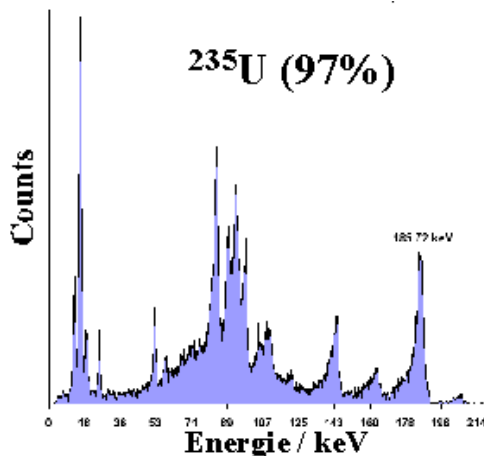


Abbildung 1.14: γ -Spektrum von ^{235}U .

durch die Lebensdauer der Zustände.

Gamma energies (KeV)	Gamma intensities	Gamma energies (KeV)	Gamma intensities
353.0 ± 0.4		53.92 ± 0.4	
393.43 ± 0.2	4.1 %	380	2+
494.4 ± 0.3	0.08 %	500	11
595.9 ± 0.4		595.6 ± 0.2	87
703.6	0.012 %	600	13
794.7	0.05 %	606	2
887.9 ± 0.4	0.12 %	720	5
		870	2
		980	4
		1110	5
Ann. Rad.		1200	6
578.3	0.04 %	1330	5
805.8	0.09 %	1460	6
1077.1 ± 1	3.2 %	1560	2
1261.3	0.1 %	1700	3
1764.5	0.01 %	1760	3
1884.5 ± 1	0.13 %	1930	6
2338	0.001 %	2350	45
		2550	3
		2730	3
		2970	2
		3230	3
		3410	2

Abbildung 1.13: Energie und Intensitäten von γ -Strahlen für einige Isotope.

Durch die Messung des Spektrums der emittierten Strahlung kann man deshalb feststellen, welcher Kern zerfällt.

In der Figur ist das γ -Spektrum von ^{235}U gezeigt. Ein berühmter Fall, wozu dies verwendet werden kann ist das Beispiel der kalten Fusion. Hier wurde das γ -Spektrum als "Beweis" aufgeführt, dass bei dem Experiment wirklich verschiedene Wasserstoffisotopen verschmolzen worden waren. Allerdings zeigt dieses Beispiel auch gleich, dass

man bei solchen Messungen genau wissen muss, was man wirklich misst, und die erhaltenen Daten im Detail diskutieren.

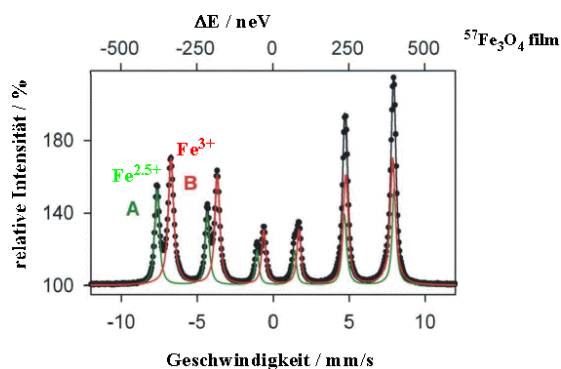


Abbildung 1.15: Mössbauer-Spektrum eines dünnen Fe_2O_3 -Films.

Eine weitere spektroskopische Anwendung der γ -Strahlen ist die Mössbauerspektroskopie. Hierbei werden γ -Strahlen von metastabilen Atomkernen emittiert und von den entsprechenden Kernen im Grundzustand wieder absorbiert. Man kann die Kerne und das Material darum so auswählen, dass die Absorption / Emission extrem scharf ist und auf diese Weise Resonanzlinien erhalten, die eine relative Breite $\Delta\nu/\nu < 10^{-13}$ aufweisen. Dies war für lange Zeit die höchste bekannte Auflösung im gesamten Spektralbereich und wurde u.a. für Präzisionsmessungen verwendet, welche eine Bestätigung der Relativitätstheorie erlaub-

ten.

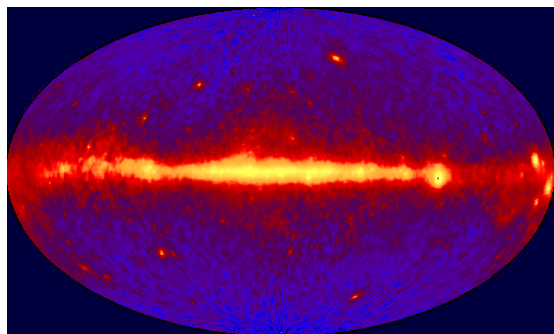


Abbildung 1.16: γ -Bild des Himmels (CGRO Satellit).

γ -Strahlen spielen auch in der Astronomie eine wichtige Rolle. In der Figur ist das Bild des Himmels im hochenergetischen Bereich des Spektrums dargestellt. Die hellsten Quellen erscheinen in der galaktischen Ebene.

1.4.4 Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen werden in erster Linie für Beugungsexperimente eingesetzt, wobei die Wellenlänge im wesentlichen die Art und Stärke der Wechselwirkung bestimmt, während die Frequenz nur eine sekundäre Rolle spielt.

Die oszillierenden elektrischen Felder der Röntgenstrahlen regen in der Elektronenhülle eine Oszillationsbewegung an. Die Elektronen strahlen dabei als beschleunigte Ladungen wiederum ein Feld ab. Da die Elektronen in diesem Zusammenhang als quasi-frei betrachtet werden können ist die Wechselwirkung nur wenig abhängig von der Wellenlänge.

Röntgenstrahlen können aber auch für Röntgenfluoreszenz eingesetzt werden. Hierbei werden Elektronen aus niedrig liegenden Schalen der Atome angeregt, worauf in einem kaskadenartigen Prozess Elektronen aus höheren Schalen hinunterfallen und die frei gewordene Position einnehmen. Dabei werden mehrere Photonen niedrigerer Energie frei, welche gemessen werden können. Damit können Atome einer bestimmten Sor-

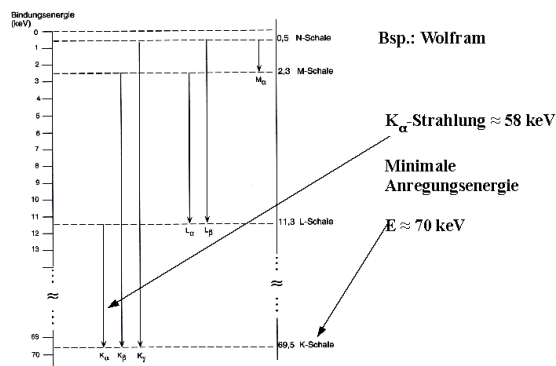


Abbildung 1.17: Röntgenfluoreszenz an Wolfram.

te in fast jeder chemischen Umgebung beobachtet werden.

1.4.5 Sichtbares Licht

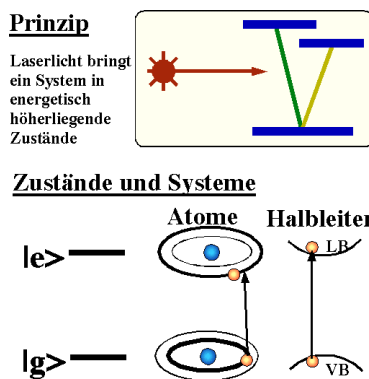


Abbildung 1.18: Laserspektroskopie: Messung von Energiedifferenzen mit optischen Photonen.

Mit ultravioletttem und sichtbarem Licht werden höher liegende Elektronen, insbesondere Valenzelektronen, in elektronisch angeregte Zustände gebracht. Dies kann sowohl in Atomen und Molekülen im gasförmigen Zustand geschehen, wie auch in Flüssigkeiten und Festkörpern. Die Position der Resonanzlinien gibt dabei Aufschluss über die Energien der beteiligten Zustände, während die Form von der Lebensdauer der Zustände abhängt. In kondensierter Materie erhält man

auch Informationen über die Umgebung der Atome.

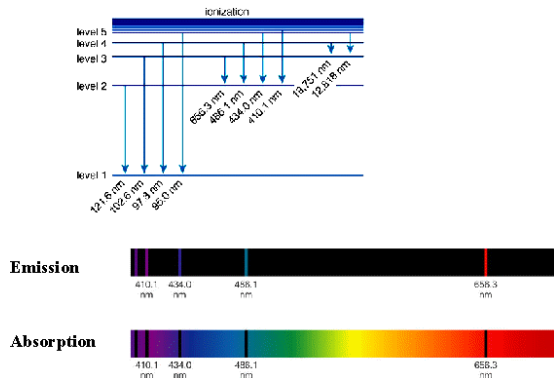


Abbildung 1.19: Absorptions- und Emissionslinien in atomarem Wasserstoff.

In der Figur ist das bekannte Beispiel des Wasserstoffatoms dargestellt. Je nachdem ob Licht absorbiert oder emittiert wird erhält man helle oder dunkle Banden bei den entsprechenden Wellenlängen.

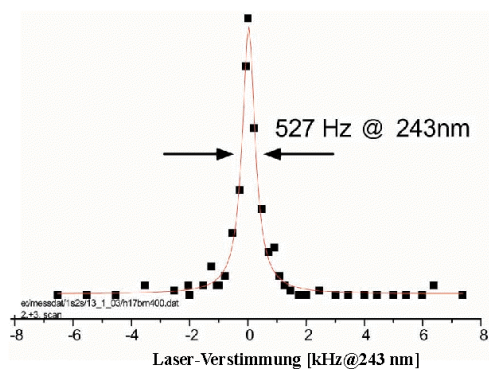


Abbildung 1.20: Absorptionslinie des 1s-2s Übergangs im Wasserstoffatom (Bild aus Nobelpreisvortrag Häslich).

Während Resonanzlinien freier Atome sehr schmal sind (typischerweise $\Delta\nu/\nu < 10^{-8}$, in der gezeigten Figur ist $\Delta\nu/\nu = 4.3 \cdot 10^{-13}$) können die Linien in Festkörpern und Flüssigkeiten sehr breit werden ($\Delta\nu/\nu \approx 0.1$), da die Wechselwirkung mit der Umgebung die Energien der Zustände verschiebt.

1.4.6 Infrarot

Bei noch größeren Wellenlängen Energien reichen die Energien nicht mehr aus für die Anregung von elektronischen Übergängen. Man gelangt dann in den Bereich der Vibrationsübergänge. Bekanntlich ist die Frequenz eines klassischen Pendels gegeben durch

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{m}},$$

wobei f die Kraftkonstante und m die bewegte Masse darstellt. Je größer die Masse desto kleiner wird also die Frequenz des entsprechenden Oszillators. Da atomare Massen um rund 4 Größenordnungen schwerer sind als eine Elektronenmasse erwarten wir Frequenzen, die um 2 Größenordnungen unterhalb der elektronischen Frequenzen liegen. Diese "naive" Erwartung entspricht auch in etwa den beobachteten Verhältnissen. Als Richtwert liegt die elektronische Anregung des Elektrons im Wasserstoff bei ca. 100 nm, während die energiereichste vibratorische Anregung (^1H -Stretschwingung) bei ca. $3.3 \mu\text{m}$ erscheint. Aus den gemessenen Spektren können Kraftkonstanten und Massen bestimmt werden.

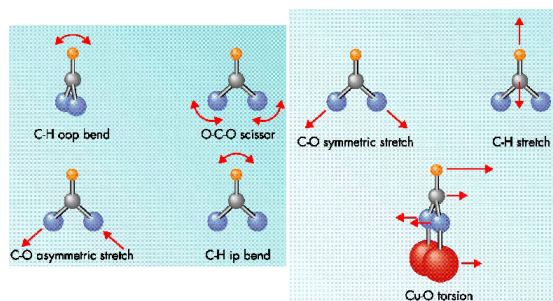


Abbildung 1.21: Molekulare Schwingungen.

Entsprechend niedrigere Energien erhält man für flachere Potentiale, d.h. geringere Rückstellkräfte oder größere Massen.

Die Frequenzen von Normalschwingungen von Molekülen lassen sich nach relativ einfachen semiempirischen Regeln abschätzen. Die Messung von Schwingungsspektren ist deshalb zu

und die entsprechenden Übergangsenergien sind somit

$$\Delta E_n = 2(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

Literatur: M. Weissbluth, 'Atoms and molecules', Academic Press, San Diego (1978).

Wir berechnen als Beispiel das Rotationsspektrum von $^{127}\text{I}_2$. Dafür berechnen wir zunächst des Trägheitsmoment. Die einzige relevante Komponente des Trägheitstensors ist diejenige bezüglich der Achse senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls. Das Trägheitsmoment beträgt

$$I = 2mr^2 = 2 \cdot 127 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} (1.35 \cdot 10^{-10})^2 = 8 \cdot 10^{-45} \text{ m}^2 \text{ kg}.$$

Die Einheit der Rotationsenergie beträgt damit

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{10^{-68}}{16 \cdot 10^{-45}} = 6 \cdot 10^{-25} \text{ J}.$$

In Frequenzeinheiten entspricht dies

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{6 \cdot 10^{-25}}{6 \cdot 10^{-34} \text{ s}} = 10^9 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ GHz}.$$

Die Übergangsfrequenzen liegen somit im Mikrowellenbereich. Allerdings ist dieses Molekül schwierig zu messen, da es kein permanentes Dipolmoment besitzt.

Für nichtlineare Moleküle wird das Trägheitsmoment zu einem Trägheitstensor und das Spektrum entsprechend komplizierter.

Aus den gemessenen Rotationsspektren freier Moleküle kann man somit das Trägheitsmoment bestimmen. Da die Massen bekannt sind kann darüber somit auch die molekulare Struktur bestimmt werden. Allerdings ergibt das Mikrowellenspektrum eines Moleküls zunächst nur drei Hauptelemente des Trägheitstensors, unabhängig von der Komplexität des Moleküls, während die Struktur durch $3N - 6$ Parameter definiert ist. Die fehlenden Parameter können prinzipiell über isotope Substitution bestimmt werden. Allerdings ist dieses Verfahren zur Strukturbestimmung nur für sehr einfache Moleküle wirklich praktikabel.

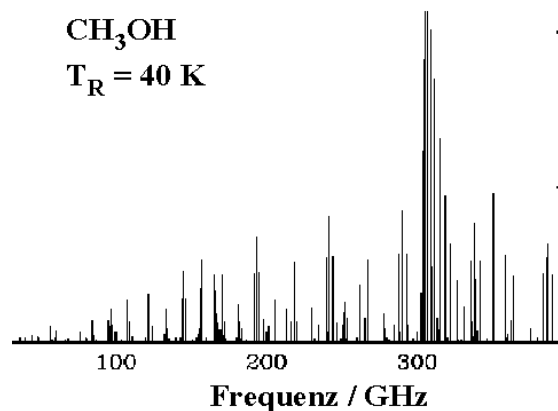
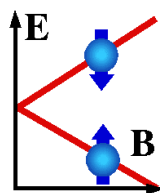


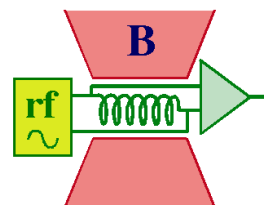
Abbildung 1.25: Rotationsspektrum von Methanol (CH_3OH).

1.4.8 ESR



Prinzip

Die magnetische Resonanz erzeugt und misst Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen, die durch ein externes Magnetfeld aufgespalten werden.



Ausführung

Statisches Magnetfeld (supraleitender Magnet)

rf-Feld
~10 MHz - 100 GHz

Abbildung 1.26: Prinzip der magnetischen Resonanz.

Energien im Mikrowellenbereich können aber nicht nur Rotationsübergänge anregen, sondern auch Übergänge zwischen unterschiedlichen Zuständen eines molekularen oder atomaren magnetischen Momentes. Die Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten und einem äußeren Magnetfeld ist so schwach, dass Felder im Bereich von einem oder mehreren Tesla benötigt werden um energetische Aufspaltungen im Mikrowellenbereich zu erhalten. Für ein freies Elektron ($g=1$) beträgt die Zeemanenergie

$$h\nu = \mu_B B.$$

Der Proportionalitätsfaktor ist das Bohrsche Magneton

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} C \cdot 10^{-34} J s}{2 \cdot 9 \cdot 10^{-31} kg} \\ &= 9.27 \cdot 10^{-24} A m^2, \end{aligned}$$

welches die Dimension eines magnetischen Dipols (resp. Ringstroms) besitzt.

Wir können diese Einheit umrechnen mit $AsV = J$ und $T = Vs/m^2$, d.h.

$$9.27 \cdot 10^{-24} A m^2 = 9.27 \cdot 10^{-24} J/T = 14 GHz/T.$$

In dieser Form gibt die Größe die Resonanzfrequenz in einem Magnetfeld von $1 T$ an.

Für einen Spin muss diese Energie mit dem g -Faktor multipliziert werden, welcher für einen freien Elektronenspin etwas mehr als 2 beträgt. In einem Material wird er durch die Spin-Bahn Wechselwirkung und durch die Wechselwirkung mit anderen Elektronen modifiziert.

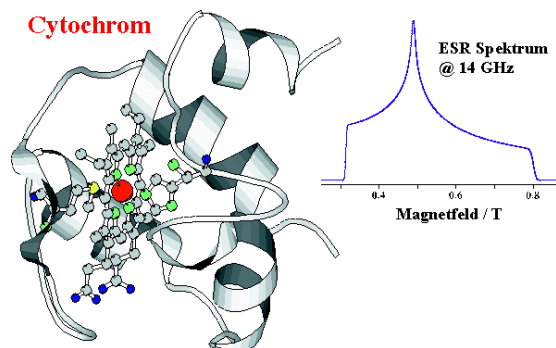


Abbildung 1.27: Elektronenspin in Cytochrom.

Die Elektronenspinresonanz erlaubt die Bestimmung der elektronischen Struktur, insbesondere die Verteilung eines ungepaarten Valenzelektrons. Natürlich kann man Elektronenspinresonanz nur dann untersuchen, wenn ein Spin vorhanden ist. Dies schließt insbesondere sämtliche Moleküle mit geschlossenen Schalen aus. Interessante Untersuchungsobjekte findet man insbesondere bei Biomolekülen, wo Radikale z.B. in der Photosynthese vorkommen. Auch in Festkörpern findet man häufig Defekte, welche lokalisierte paramagnetische Zentren erzeugen.

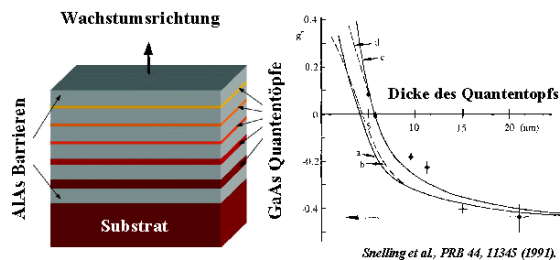


Abbildung 1.28: Änderung des g -Faktors in GaAs Quantenfilmen mit der Dicke der Filme.

In Halbleitern sind die g -Faktoren der Leitungselektronen von der Bandstruktur abhängig. In dünnen Filmen von GaAs, sogenannten Quantenfilmen, findet man z.B. dass der g -Faktor von +0.4 bis -0.4 variiert. Dies hängt u.a. davon ab wie weit die Wellenfunktion in die Barriere eindringt, welche einen anderen g -Faktor aufweist als das GaAs.

Da die Resonanzfrequenz proportional zur Feldstärke ist, wird der Frequenzbereich durch die vorhandenen Magnetfelder bestimmt. Weitere technische Randbedingungen sind durch die Geräte zur Erzeugung und zum Nachweis der Mikrowellen gegeben. Kommerzielle Geräte benutzen heute Frequenzen im Bereich von etwa 9 bis rund 90 GHz. In Forschungslaboratorien stehen Geräte, welche bei Frequenzen bis zu 600 GHz arbeiten.

1.4.9 NMR

Eine weitere Stufe zu niedrigeren Frequenzen führt zu Radiofrequenzen, also zu Frequenzen unterhalb von 1 GHz. Hier findet man Kernspinübergänge. Aufgrund der höheren Masse des Kerns sind deren magnetische Momente $\mu = \frac{e\hbar}{2M}$ schwächer als diejenigen des Elektrons und die entsprechenden Übergangsfrequenzen niedriger. Das entsprechende Arbeitsgebiet wird als Kernspinresonanz oder NMR bezeichnet. Man benutzt für diese Experimente möglichst hohe Magnetfelder, wobei man heute Felder bis etwa 20 T erreicht. Die entsprechenden Resonanzfrequen-

zen hängen vom Kern ab, wobei unterschiedliche Isotopen unterschiedliche Kopplungskonstanten und damit Resonanzfrequenzen aufweisen. Ein Kernresonanzspektrometer muss deshalb immer einen sehr breiten Bereich von Frequenzen abdecken.

Die Kernspinresonanz erlaubt primär die Messung der Frequenz von Kernspinübergängen. Die Übergangsfrequenzen liegen hierbei im Bereich von einigen MHz bis zu einigen 100 MHz, während die Linienbreiten sehr vom System abhängen. In Flüssigkeiten sind Breiten von weniger als einem Hertz möglich, d.h. man erreicht eine Auflösung von einigen *ppb* (10^{-9}). Aufgrund dieser hohen Auflösung kann dabei sehr genau die Stärke des lokalen Magnetfeldes bestimmt werden. Diese hängt wiederum von der lokalen Struktur ab, sowie von Kopplungen an benachbarte Spins.

Die physikalischen Grundlagen dieser Art von Experimenten sind seit den Pionierarbeiten von Bloch, Hahn, usw. vor bald 50 Jahren im Wesentlichen bekannt. Trotzdem wird auf diesem Gebiet noch intensiv gearbeitet. Die meisten Experimente, zielen aber nicht mehr auf ein besseres Verständnis der Grundlagen ab, sondern versuchen die magnetische Resonanz auf die unterschiedlichsten Systeme anzuwenden.

Struktur und Dynamik von Molekülen

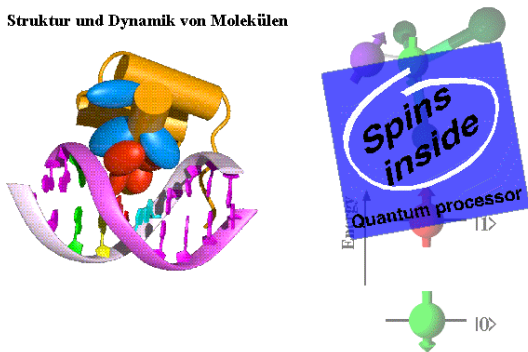


Abbildung 1.29: Zwei Anwendungen der NMR.

Der Grund dafür, dass die magnetische Resonanz für die Untersuchung so vieler unterschiedlicher Systeme so nützlich geworden ist, liegt im Wesentlichen darin, dass die Spinsysteme zwar ziemlich gut, aber nicht perfekt von den übrigen Freiheitsgraden des Systems entkoppelt sind.

Die Entkoppelung erlaubt eine theoretische Beschreibung der Dynamik des Spinsystems, welche wesentlich vollständiger und exakter ist, als wir uns aus anderen Bereichen der Physik gewöhnt sind. Dabei brauchen wir nur die Spin-Freiheitsgrade explizit zu berücksichtigen; die räumlichen Freiheitsgrade erscheinen nur in der Form von Parametern im Hamiltonoperator des Systems. Dass sie aber erscheinen, zeigt, dass die Entkoppelung nicht vollständig ist. Und genau diese Restkopplung erlaubt uns, über die spektroskopischen Messungen Rückschlüsse auf die Struktur und Dynamik der untersuchten Substanzen zu ziehen.

1.4.10 Informationsgehalt der NMR

So kann die genaue Resonanzfrequenz Aufschlüsse über die elektronische Struktur oder lokale Feldstärken geben. Kopplungen zwischen verschiedenen Spins enthalten Informationen über räumliche Strukturen oder die Natur von chemischen Bindungen. Relaxationsraten, resp. Linienbreiten geben Auskunft über Bewegungsprozesse. Die meisten Anwendungen findet man immer noch in der Chemie, wo die magnetische Resonanz wohl das wichtigste Hilfsmittel für die Aufklärung von molekularen Strukturen darstellt. Beispiele und Übungsaufgaben für die Bestimmung von molekularen Strukturen aus NMR- und IR Spektren findet man z.B. auf dem Internet, unter WebSpectra <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/#Problems>.

In einer breiten Öffentlichkeit wurde die Kernresonanz in den letzten Jahre sehr viel bekannter weil auch die Medizin die Möglichkeit entdeckte, die Kernresonanz zu verwenden. Sie wird dort inzwischen als nichtinvasive Untersuchungsmethode für verschiedene Anwendungen eingesetzt, vor allem für weiche Gewebe. In der Physiologie verwendet man sie in erster Linie als Spektroskopie zur Aufklärung von Stoffwechselvorgängen.

Am bekanntesten ist sie aber zweifellos als bildgebende Methode in der Form der Kernspin Tomographie oder MRI (Magnetic Resonance Im-



Abbildung 1.30: Kernspintomogramm (MRI-Bild) eines Gehirns.

ging) geworden. Dabei verwendet man einen Magnetfeldgradienten um den Ort eines Kernspins über seine Frequenz zu codieren. Das resultierende Spektrum enthält somit Informationen über die räumliche Verteilung der Kernspin. Aus einer genügend großen Zahl von solchen Projektionen auf die Richtung des Magnetfeldgradienten kann man das ursprüngliche Objekt rekonstruieren.

MRI kann nicht nur auf Festkörper und Flüssigkeiten angewendet werden, sondern auch auf Gase, wie z.B. ^3He . MRI kann nicht nur für die Darstellung von statischen Strukturen verwendet werden, es ist ebenso möglich, zeitabhängige Veränderungen zu untersuchen. Dabei nutzt man die Tatsache dass durch den erhöhten Sauerstoffverbrauch während eines gedanklichen Prozesses mehr Sauerstoff ins Gehirn gebracht wird.

1.4.11 Teilchen

Neben elektromagnetischen Wellen können auch Teilchenstrahlen für spektroskopische Untersuchungen eingesetzt werden. Zu den wichtigsten gehören Neutronen, welche z.B. für die Bestimmung der Phononen-Dispersionsrelationen in Festkörpern benutzt werden, Elektronen für die Untersuchung der elektronischen Zustandsdichte an Oberflächen, und Atome, ebenfalls für Untersuchungen an Oberflächen.

1.5 Laser Anwendungen

Im Rahmen dieser Vorlesungen soll in erster Linie die optische Spektroskopie mit Hilfe von Lasern diskutiert werden. Allerdings ist es sinnvoll, sich auch zu überlegen, wozu Laser außerdem verwendet werden.

1.5.1 Nichtphysikalische Anwendungen

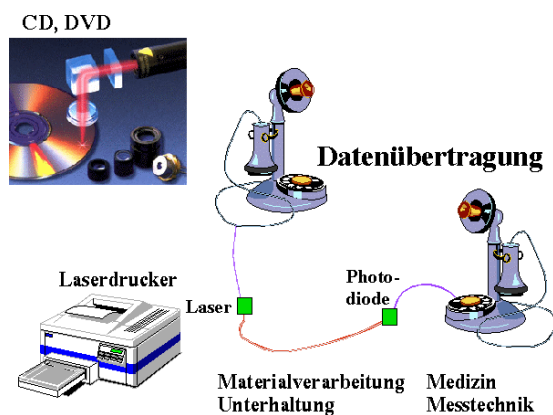


Abbildung 1.31: Anwendungen des Lasers.

Lasere werden heute in sehr unterschiedlichen Bereichen verwendet. Die volumenmäßig wichtigste Anwendung dürfte die Telekommunikation sein. Außerdem spielen sie eine wichtige Rolle in der Datenverarbeitung (DVD, CD, Drucker, ...), in der Unterhaltung (Light Shows), Medizintechnik, Materialverarbeitung, Messtechnik etc.

1.5.2 Physikalische Anwendungen

Auch in der Physik werden Laser für eine Reihe von nicht-spektroskopischen Anwendungen eingesetzt. Insbesondere die mechanischen Kräfte von Licht werden zunehmend verwendet, wie z.B. bei der Laserkühlung und der Herstellung von Bose-Einstein Kondensaten. Auch Großprojekte wie die Trägheits-Fusion oder Gravitationswellendetektoren wären ohne spezielle Laser nicht möglich.

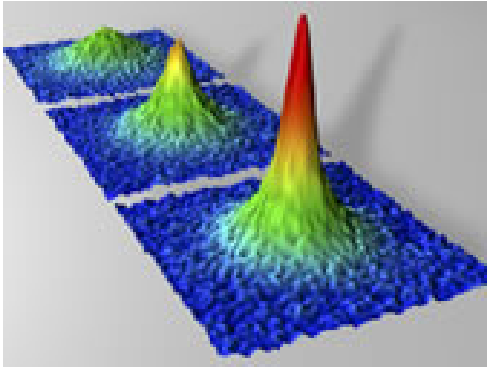


Abbildung 1.32: Bose-Einstein Kondensat

Diese vielfältige Verwendung des Lasers trieb die Entwicklungsarbeit und führte dazu, dass uns heute auch für physikalische Experimente eine breite Palette von Lasern zur Verfügung steht. Außerdem stellt jeder dieser Bereiche ein mögliches Berufsfeld für einen Laserphysiker dar.