

### 3.1 Molekülbindung (Fortsetzung)

**Energie von Schwingungs- und Rotationszuständen**  $E_{n,l} = E_{vib} + E_{rot} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{D}{\mu}} + \frac{l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2}{2\mu \cdot R_0^2}$

$m$ : reduzierte Masse

$D$ : "Feder"konstante

$R_0$ : Abstand

vgl. Mechanik: Kreisfrequenz des Federpendels      Rotationsenergie

$$\omega = \sqrt{D / \mu}$$

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

#### Spektren

**Auswahlregeln** → Photonenenergie

Trägheitsmoment  $I = \mu \cdot R_0^2$

$$\Delta l = \pm 1$$

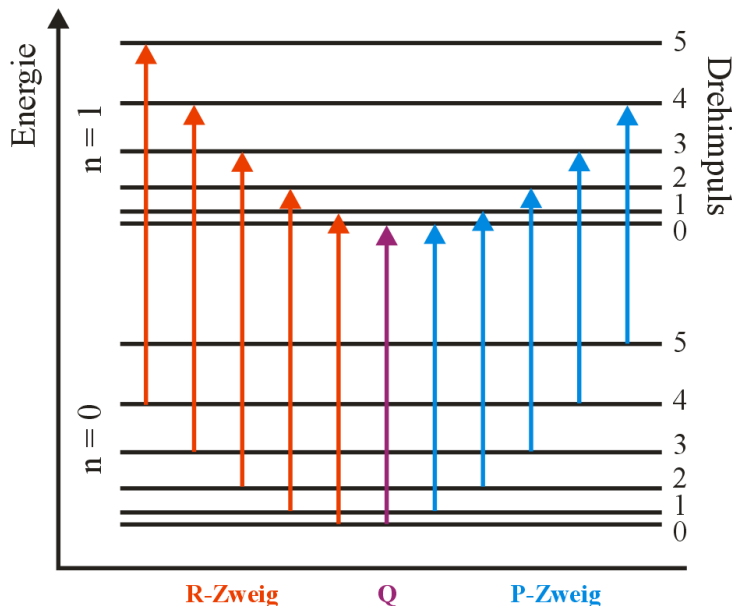
$$\Delta n = -1$$

$$E_{ph} = \hbar \cdot \sqrt{\frac{D}{\mu}} \pm I \cdot \frac{\hbar^2}{\mu \cdot R_0^2} \quad I = 1, 2, 3, \dots$$

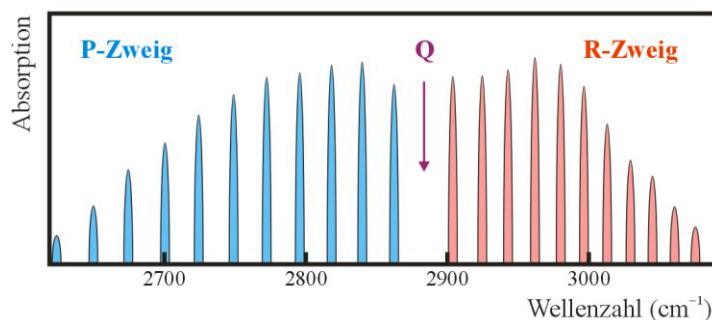
$\Delta l = +1$ : R - Linien

$\Delta l = -1$ : P - Linien

**Termschema**



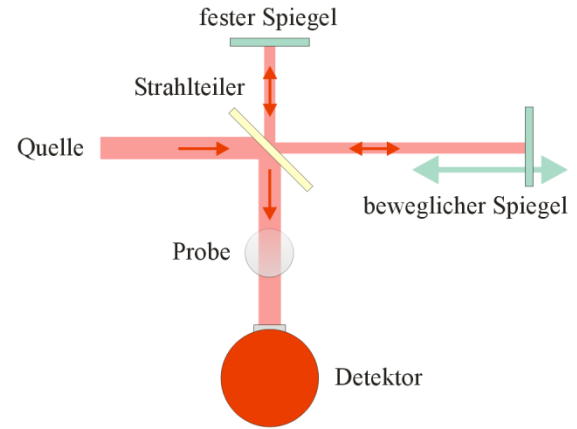
**Spektrum (schematisch)**



In der Infrarot-Spektroskopie bezeichnet die "Wellenzahl" in  $\text{cm}^{-1}$  oft  $1/\text{Wellenlänge}$  und nicht  $2\pi / \text{Wellenlänge}$ , z.B. eine Wellenzahl von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  entspricht einer Wellenlänge von  $3,33 \mu\text{m}$ .

## Fourier-Spektrometer

werden im Infrarot-Bereich oft statt dispersiver Geräte (Gitter, Prismen) verwendet. Es handelt sich um eine Form der 2-Strahl-Interferometrie mit einem Michelson-Interferometer (s. rechts). Die Auflösung nimmt mit dem Weg des beweglichen Arms zu, das Signal:Rausch-Verhältnis profitiert davon, dass das gesamte Licht verwendet wird (kein Spalt).



Mit den Strahlwegen  $s_1$  und  $s_2$  sowie der Fahrgeschwindigkeit  $v$  des Spiegels ergibt sich die Intensität bzw. mittlere Intensität für monochromatisches Licht:

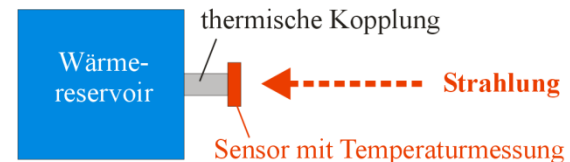
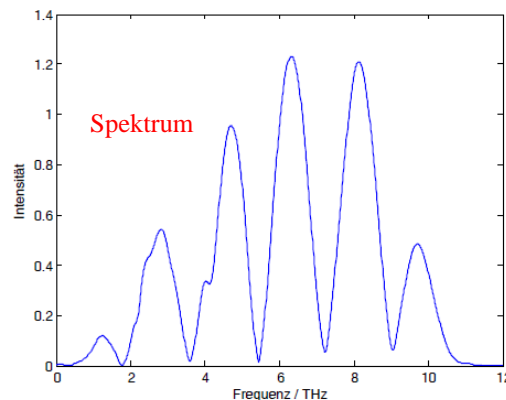
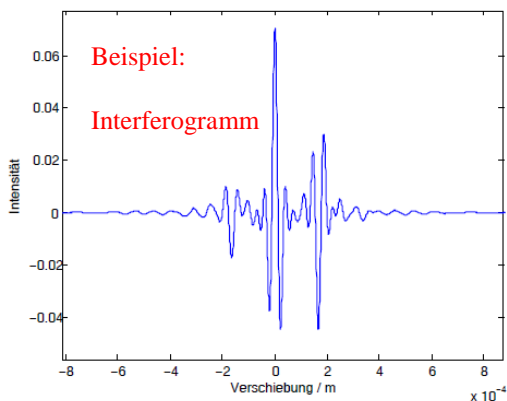
$$s_2(t) = s_1(t) + v \cdot t \quad k = \frac{\omega}{c}$$

$$I(t) \propto [\cos(\omega \cdot t + k \cdot s_1) + \cos(\omega \cdot t + k \cdot s_2)]^2$$

$$= \cos^2(\omega \cdot t + k \cdot s_1) + \cos^2(\omega \cdot t + k \cdot s_2) + 2 \cos(\omega \cdot t + k \cdot s_1) \cdot \cos(\omega \cdot t + k \cdot s_2)$$

$$\bar{I}(t) \propto \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \underbrace{\cos(2\omega \cdot t + k \{s_2 + s_1\})}_{\text{zeitlicher Mittelwert 0}} + \cos(k \{s_2 - s_1\}) = 1 + \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right)$$

d.h. die Frequenz des Lichts wird quasi um einen Faktor  $v/c$  reduziert. Bei zwei Frequenzen erhält man eine Schwebung, bei einem Kontinuum von Frequenzen entsteht ein komplizierteres Interferogramm, aus dem sich das Spektrum durch Fourier-Transformation ergibt:



Ein typischer Detektor ist ein Bolometer (oft supraleitend), bei dem die temporäre Temperaturerhöhung aufgrund des Wärmeeintrags der Strahlung gemessen wird.

## Effekt der Rotation und Vibration der Moleküle: Wärmekapazität eines zweiatomigen Gases

**Gleichverteilungssatz**  $E = \frac{f}{2} k_B \cdot T \quad \rightarrow \quad C_V = \frac{f}{2} \cdot R \quad R = N_A \cdot k_B$

### Zahl der Freiheitsgrade:

Translation  $f = 3$

Rotation  $f = 2$  (keine Rotation um die Längsachse)

Vibration  $f = 1$ , aber kinetische + potenzielle Energie  $\rightarrow f = 2$

### Wärmekapazität:

bei niedriger Temperatur ( $< 50$  K):  $C_V = 3/2 R$  (Translation)

bei Raumtemperatur:  $C_V = 5/2 R$  (Translation + Rotation)

bei einigem 1000 K:  $C_V = 7/2 R$  (Translation + Rotation + Schwingung)

## 3.2 Kristalline Festkörper

### Kristallgitter: 14 mögliche Gittertypen

9 rechteckige + 5 schiefwinklige Elementarzellen

weitere Kriterien:

gleich/ungleichlange Achsen

Flächen-, Raum-, Basis-zentriert

**Kovalente Festkörper:** hoher Schmelzpunkt, schlechte Leiter (z.B. Diamant)

**Ionische Festkörper:** schlechte Leiter, stets mehrere Elemente (z.B. NaCl)

**Metallische Festkörper:** bewegliche Elektronen, die nicht an der Bindung teilnehmen

**Molekulare Festkörper:** mit induziertem (z.B.  $H_2$ ,  $N_2$ ) oder permanentem elektrischen Dipolmoment (z.B.  $NH_3$ ,  $H_2O$ )

### Energiebänder

**Eindimensionale Betrachtung bei  $N$  Atomen:  $N$ -fache Aufspaltung der Energieniveaus des einzelnen Atoms, dichtliegende Zustände ("Bänder"). Jedes Band hat  $N$  Zustände.**

**Erlaubte Wellenzahlen im Festkörper der Länge  $L$  sind Vielfache von  $\frac{\pi}{L}$  (Knoten an den Enden des Festkörpers), maximal  $\frac{\pi}{a/n}$  bei Atomabstand  $a$  ( $n$  Knoten pro Atom). Der energetisch ungünstigste Zustand an der Oberkante jedes Bandes hat seine Knoten genau zwischen den Atomen. Hier ist  $k = n \frac{\pi}{a}$  und die Gesamtzahl der**

**Schwingungsbäuche ist  $n \cdot N$ . Zwischen der Oberkante des Bandes und der Unterkante des nächsten Bandes besteht i.d.R. eine "Bandlücke".**

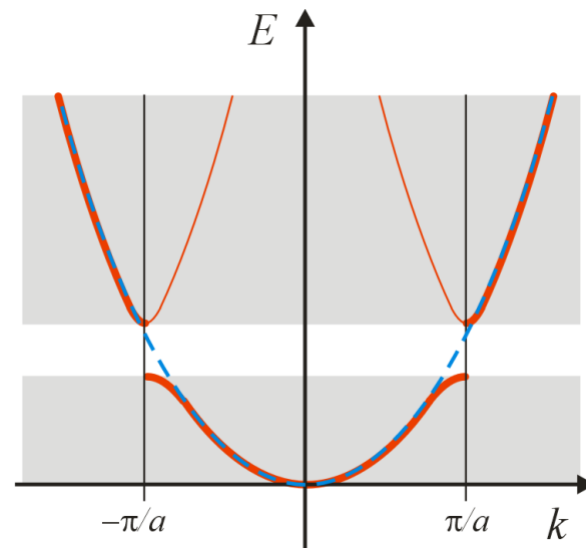
**Die Beziehung zwischen Energie und Impuls ist bei freien Elektronen  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,**

**d.h. die Dispersionsrelation  $E(k)$  ist parabolisch. Insbesondere an den Bandgrenzen weicht die Relation für**

**Elektronen im Kristall davon ab. Hier gilt  $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$  (waagerechte Tangente). Weitere Details erschließen sich**

**erst durch die Betrachtung des "reziproken Gitters", das sich aus der Fourier-Analyse des räumlichen Gitters ergibt (und nicht Gegenstand dieser Vorlesung ist).**

Dispersionsrelation  $E(k)$ . Die blaue Parabel gilt für freie Elektronen, die rote Kurve für Elektronen im Festkörper. Bei der sog. "reduzierten Darstellung" ist nur der Bereich innerhalb von  $\pm \pi/a$  gezeigt (dünne rote Kurven, an  $\pm \pi/a$  gespiegelt).



## Elektrische Leitung

Elektronen in einem nur teilweise gefüllten obersten Band bewegen sich quasi frei durch den metallischen Festkörper. In einem elektrischen Feld werden sie beschleunigt, bis die an einer "Störung" gestreut werden. Dies liegt nicht an der Anwesenheit der Atome (Ionen) an sich, sondern daran, dass sie Atome abhängig von der Temperatur schwingen. Unterhalb von ca. 10 K sind es Gitterstörungen (fehlende Atome, Verunreinigungen), die zu Kollisionen führen. Maßgeblich für den Widerstand bzw. die Leitfähigkeit ist die Zeit zwischen Kollisionen. Stromdichte:

$$j = \frac{Q}{t \cdot A} = \frac{Q}{t \cdot A} \frac{d}{d} = \frac{e \cdot N}{V} \cdot \frac{d}{t} = e \cdot \eta \cdot v_{\text{Drift}} = e \cdot \eta \cdot \frac{e \cdot E}{m} \cdot \tau = \frac{e^2 \cdot \eta \cdot \tau}{m} \cdot E \rightarrow \boxed{j = \sigma \cdot E}$$

(Ohmsches Gesetz)

- |                                             |                                           |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $Q$ : Ladung = $e \cdot$ Elektronenzahl $N$ | $N$ : Anzahl freier Elektronen            |
| $A$ : Fläche                                | $\eta$ : freie Elektronen pro Volumen $V$ |
| $d$ : Länge                                 | $m$ : Elektronenmasse                     |
| $t$ : Zeit                                  | $E$ : elektrisches Feld                   |
| $\tau$ : mittlere Zeit zwischen Kollisionen | $\sigma$ : Leitfähigkeit                  |

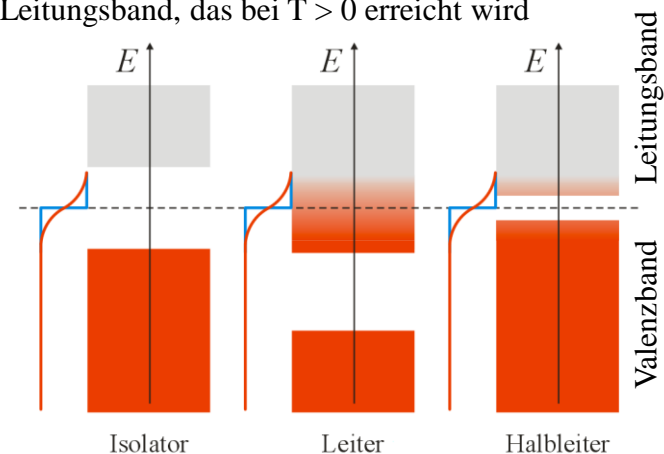
**Isolator:** vollständig gefülltes oberes Band, das nächst höhere wird auch bei  $T > 0$  nicht erreicht

**Leiter:** unvollständig gefülltes oberes Band (Leitungsband)

**Halbleiter:** wie Isolator, aber kleine Lücke zwischen Valenzband und Leitungsband, das bei  $T > 0$  erreicht wird

**Fermi-Dirac-Verteilung:** 
$$N(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

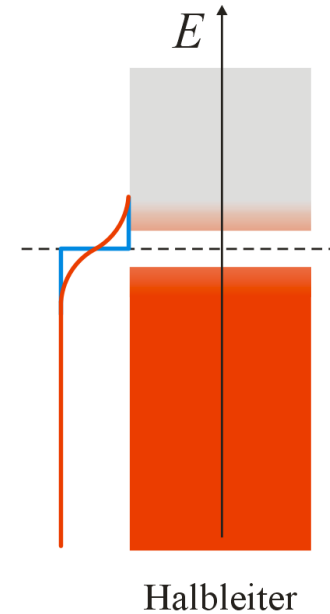
bei endlicher Temperatur (rot) unscharfe Grenze der Verteilung, bei  $T = 0$  (blau) endet die Verteilung an der "Fermi-Kante".



Betrachte Halbleiter mit Fermikante in der Mitte der Lücke mit Breite  $\Delta E$ .  
 Integration der Fermi-Dirac-Verteilung von der Unterkante des Leitungsbands bis unendlich ergibt die Anzahl der Elektronen im Leitungsband ( $C$  ist eine Konstante):

$$\begin{aligned}
 N_L &= \int_{E_F + \Delta E/2}^{\infty} C \cdot N(E) \cdot dE = \int_{E_F + \Delta E/2}^{\infty} \frac{C}{e^{-(E-E_F)/k_B T} + 1} \cdot dE \\
 &= -C \cdot k_B T \cdot \ln\left(e^{-(E-E_F)/k_B T} + 1\right) \Big|_{E_F + \Delta E/2}^{\infty} \\
 &= C \cdot k_B T \cdot \ln\left(e^{-\Delta E/2k_B T} + 1\right) \\
 \boxed{N_L \approx C \cdot k_B T \cdot e^{-\Delta E/2k_B T}}
 \end{aligned}$$

$$\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon \quad \text{wenn} \quad \varepsilon \ll 1$$



### Dotierte Halbleiter (mit Fremdatomen)

erzeugen Zustände in der Bandlücke und bewegliche Ladungsträger (Elektronen und Löcher).  
 Praktische Bedeutung: Dioden und Transistoren (Elektronik, Computer, Handy, ...)

### Supraleitung

Unterhalb der sog. kritischen Temperatur  $T_c$  (typisch einige K) fällt der Widerstand einiger Leiter auf exakt null und ein elektrischer Strom fließt ohne angelegte Spannung. Der Leiter wird "supraleitend" (1911 entdeckt).

Außerdem wird ein umgebendes Magnetfeld aus dem Supraleiter verdrängt (Meißner-Ochsenfeld-Effekt).

Ein äußeres Magnetfeld setzt die kritische Temperatur herab, beim sog. kritischen Feld  $B_c$  wird  $T_c = 0$ .

- Typen: Typ I (wie beschrieben),  
 Typ II (magnetische "Flussröhren" mit normalleitenden Gebieten),  
 Hochtemperatur-Supraleiter, 1986 entdeckt ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bei 92 K), Rekord zurzeit bei 138 K

## Supraleitung

Unterhalb der sog. kritischen Temperatur  $T_c$  (typisch einige K) fällt der Widerstand einiger Leiter auf exakt null und ein elektrischer Strom fließt ohne angelegte Spannung. Der Leiter wird "supraleitend" (1911 entdeckt). Außerdem wird ein umgebendes Magnetfeld aus dem Supraleiter verdrängt (Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Beliebter Versuch: Levitation, schwebender Supraleiter in einem Magnetfeld (oder schwebender Permanentmagnet über einem Supraleiter, s. Foto unten).

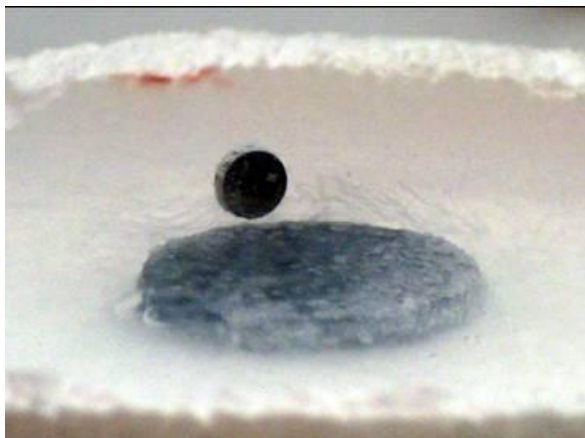


Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926)

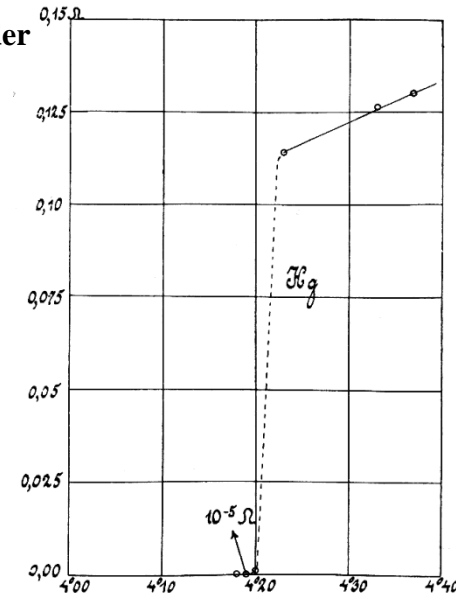
Ein äußeres Magnetfeld setzt die kritische Temperatur herab, beim sog. kritischen Feld  $B_c$  wird  $T_c = 0$ .

Typen: Typ I (wie beschrieben),  
 Typ II (magnetische "Flussröhren" mit normalleitenden Gebieten),  
 Hochtemperatur-Supraleiter, 1986 entdeckt ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bei 92 K), Rekord zurzeit bei 138 K

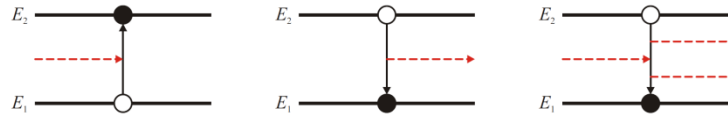
Für Typ-I/II-Supraleiter erklärt die BCS-Theorie (Bardeen, Cooper, Schrieffer, 1957) das Phänomen der Supraleitung durch "Cooper-Paare", d.h. zwei Elektronen, die durch Phononen (Gitterschwingungen) über relativ große Distanzen ( $\mu\text{m}$ ) miteinander wechselwirken und zusammen als Boson nicht den Kollisionen mit Störstellen unterliegen wie ein einzelnes Elektron.



Schwebender Magnet über einem Supraleiter



# 4 Laser



Strahlungsquelle, die auf induzierter Emission basiert (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Erster Laser: T. Maiman 1960

Größter Laser: National Ignition Facility (LLNL/USA) 500 TW Spitzenleistung

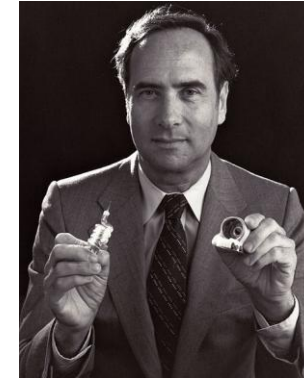
Laserdioden: sub-mm Größe,  $\mu$ W- bis W-Bereich

**Beersches Absorptionsgesetz**  $n_{1,2}$ : Besetzungsdichten (hier ohne Gewichtungsfaktoren)

$$I(\nu, x) = I(\nu, 0) \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad \alpha = a \cdot (n_1 - n_2) \quad (a \text{ ist eine Konstante})$$

$$n_1 > n_2 \quad \alpha > 0$$

$$n_2 > n_1 \quad \alpha < 0 \quad \text{Inversion, Intensität wächst}$$



Theodore Maiman  
(1927 – 2007)

Eine **Energiequelle** (anderer Laser, Blitzlampe etc) bewirkt in einem **aktiven Medium** (abhängig vom Lasertyp) eine Inversion, d.h. ein Zustand höherer Energie hat eine höhere Besetzungsdichte  $n$  als ein Zustand niedriger Energie. Ein **optischer Resonator** (z.B. zwei parallele konkave Spiegel) der Länge  $L$  bewirkt, dass die Lichtwelle das aktive Medium wiederholt durchläuft. Verstärkung ("gain") für einen "Umlauf" (Strecke  $2 \cdot L$ )

$$\frac{I(\nu, 2L)}{I(\nu, 0)} = \exp(-2\alpha \cdot L - b) = \exp(-2a\{n_1 - n_2\} \cdot L - b) > 1$$

Hier wird vereinfachend angenommen, dass die Länge des Medium  $L$  dieselbe ist wie die des Resonators. Die Verluste durch die begrenzte Reflektivität der Spiegel, Streuung, Beugung etc. werden mit dem Parameter  $b$  zusammengefasst. Damit ergibt sich die **Schwellwertbedingung** für die Inversion und das Funktionieren eines Laser

$$\Delta n = n_2 - n_1 \geq \frac{b}{2a \cdot L}$$



Oberhalb der Schwellwertbedingung übersteigt die Verstärkung die Verluste und die Besetzung des oberen Energieniveaus nimmt zu. Dieser Zuwachs verlangsamt sich, weil das untere Energieniveau entvölkert wird und es entsteht ein Gleichgewicht, bei dem der Aufbau der Inversion durch die Energiequelle ("Pumpe") gerade den Abbau der Inversion durch die induzierte Emission kompensiert.

### Mehrniveau-Laser

Die Entstehung der Besetzungsinversion erfordert mindestens drei Energieniveaus, von denen eines eine lange Lebensdauer haben muss. Die Einstein-Koeffizienten für Absorption und stimulierte Emission sind gleich, so dass für ein 2-Niveau-System die Wahrscheinlichkeiten gleich sind, wenn 50% der Elektronen im oberen Niveau sind. Dazu kommt noch die spontane Emission, die die Besetzung des oberen Niveaus zusätzlich reduziert.

Wenn ein Teil der Elektronen jedoch nicht in den unteren Zustand, sondern in ein metastabiles Zwischenniveau übergeht, kann eine Inversion zwischen dem Zwischenzustand und dem unteren Niveau entstehen. Die Laser-Wellenlänge ist durch den Energieabstand zwischen diesen Niveaus gegeben. Bei den meisten Lasertypen sind mehr als 3 Niveaus beteiligt.

### Ratengleichung für 3 Niveaus

$$\dot{n}_3 = W_p \cdot n_1 - W_{31} \cdot n_3 - W_{32} \cdot n_3$$

$$\dot{n}_2 = W_{32} \cdot n_3 - W_{21} \cdot n_2$$

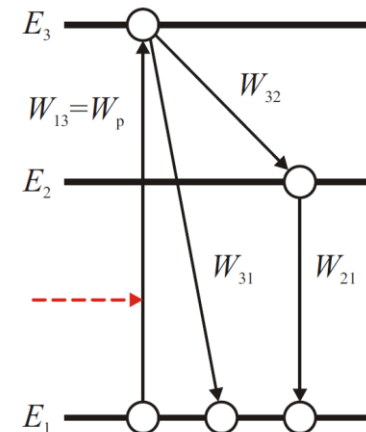
im Gleichgewicht sind die Änderungen = 0

$$\dot{n}_3 = 0 \quad \rightarrow \quad n_3 = \frac{W_p}{W_{31} + W_{32}} n_1$$

$$\dot{n}_2 = 0 \quad \rightarrow \quad n_3 = \frac{W_{21}}{W_{32}} n_2$$

gleichgesetzt und nach  $n_2/n_1$  aufgelöst

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{W_p \cdot W_{32}}{W_{21} \cdot (W_{31} + W_{32})} = \frac{W_p}{W_{21}} \left( \frac{1}{1 + W_{31}/W_{32}} \right) \approx \frac{W_p}{W_{21}} \left( 1 - \frac{W_{31}}{W_{32}} \right)$$



Die Inversion ist umso höher  
 - je langlebiger Zustand 2 ist  
 - je höher die Rate von 3 nach 2 ist

### Resonatormoden

Der Resonator aus zwei Spiegeln sorgt nicht nur für den mehrfachen Durchlauf des Lichts durch das aktive Medium, sondern konzentriert die Intensität auch auf bestimmte Moden, die von der Geometrie des Oszillators abhängen. In der Regel sind TEM<sub>00q</sub>-Moden erwünscht (transversal-elektromagnetische Moden mit 0 Knoten des elektrischen Felds in x-Richtung, 0 Knoten in y-Richtung und q Knoten in z-Richtung, d.h. entlang der Strahlachse. Der Spiegelabstand ist ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge:

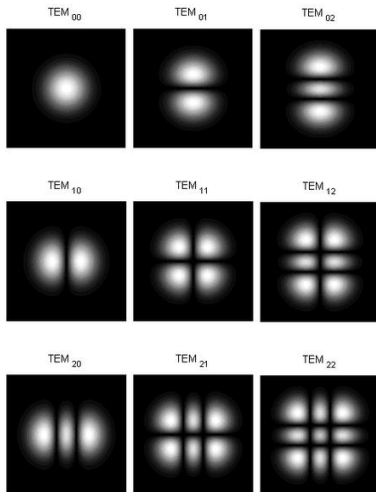
$$L = q \cdot \frac{\lambda}{2} = q \cdot \frac{c}{2\nu} \quad \rightarrow \quad \nu = q \cdot \frac{c}{2L}$$

Die Moden bilden ein dichtes Spektrum (das Verhältnis von L zu λ beträgt typisch 10<sup>6</sup>)

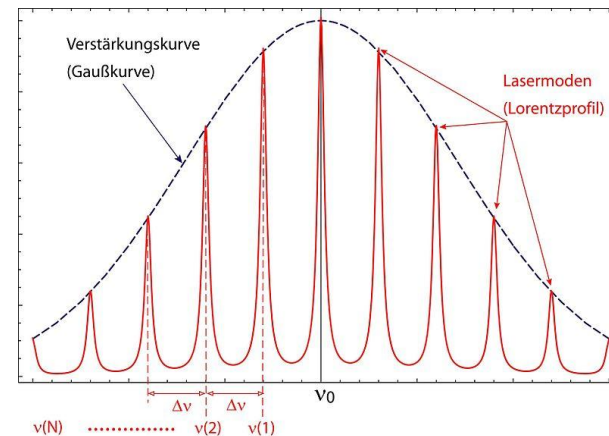
Das transversale Strahlprofil zwischen zwei gekrümmten Spiegel ist Gauß-förmig und bildet eine Strahltaile mit Radius

$$w(z) = 2\sigma = w_0 \cdot \sqrt{1 + (z/z_R)^2} \quad \text{mit} \quad z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda}$$

Die charakteristische Länge z<sub>R</sub> heißt Rayleigh-Länge und hängt von der Größe der Taille w<sub>0</sub> und der Wellenlänge ab.



transversale Moden für rechteckige Spiegel



longitudinale Moden (Wikipedia, Dr. W. Geitner)

## Lasertypen

### nach Pulsform

- Dauerstrich (cw)
- gepulst, Kurzpulslaser

### nach Bauform

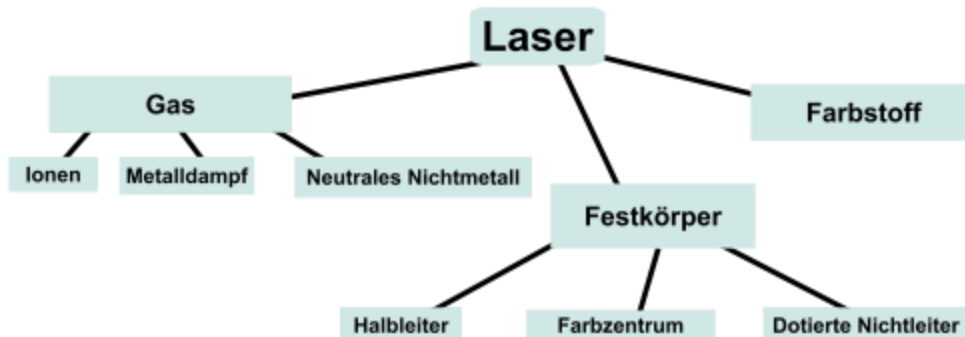
- Gas (geschlossen oder Gasstrom)
- Flüssigkeit (geschlossen oder Gasstrom)
- Kristall
- Laserdioden
- Scheibenlaser
- Faserlaser

### nach Wellenlänge

- UV-Laser (Excimer)
- sichtbares Licht (z.B. HeNe)
- IR-Laser (Er:Glas)

### nach Lasermedium

- Festkörper (Ti:Saphir, Nd:YAG,...)
- Flüssigkeit (Farbstofflaser)
- Gaslaser (CO<sub>2</sub>, HeNe)



## Prominente Beispiele

**CO<sub>2</sub>-Laser**  $\lambda = 10 \mu\text{m}$   
 Gaslaser für hohe Intensitäten

**Er:Glas-Laser**  $\lambda = 1540 \text{ nm}$   
 Faserlaser für die Telekommunikation,  
 kurze Pulse möglich (100 fs)

**Nd:Glas-Laser**  $\lambda = 1064 \text{ nm}$   
 hohe Intensität, Pulse im ns-Bereich,  
 oft frequenz-verdoppelt (532 nm)  
 z.B. zum Pumpen von Ti:Saphir

**Yb:Glas-Laser**  $\lambda = 1030 \text{ nm}$   
 ähnlich wie Nd:Glas

**Ti:Saphir-Laser**  $\lambda \approx 800 \text{ nm}$   
 Standard-Kurzpulslaser (20 fs)

**AlGaAs-Laser**  $\lambda = 785 \text{ nm}$   
 Laserdiode z.B. für CD/DVD

**HeNe-Laser**  $\lambda = 632 \text{ nm}$   
 cw-Gaslaser, typischer Justierlaser

**InGaN-Laser**  $\lambda = 405 \text{ nm}$   
 Laserdiode z.B. für BlueRay

**Excimer-Laser** (Ar/Kr)  $\lambda = 193/243 \text{ nm}$   
 Gaslaser für UV-Licht

## Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse

- erfordert sehr "breitbandige" Laser,

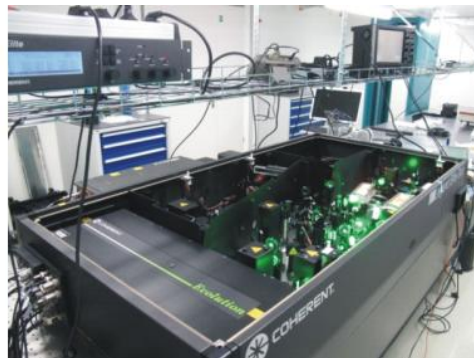
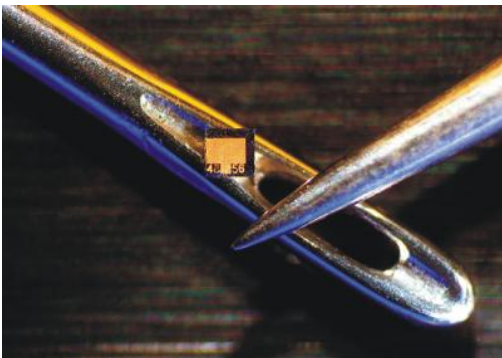
Unschärferelation bzw. "Zeit-Bandbreiten-Produkt"  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar / 2$   $\Delta \omega \cdot \Delta t \geq 1/2$

- in der Regel Titan:Saphir-Laser mit 800 nm Wellenlänge (1 Periode = 2,67 fs)  
gepumpt mit grünem Licht bei 532 nm (frequenz-verdoppelter Nd:Glas-Laser)

- Pulsdauern < 10 fs möglich ("few-cycle"-Pulse)

- Modenkopplung: bei der Addition longitudinaler Moden mit fester Phasenbeziehung  
entsteht ein sehr kurzer Puls durch konstruktive Interferenz.

- die Verstärkung kurzer Laserpulse ist aufgrund der hohen Spitzenintensität problematisch. Lösung:  
*Chirped pulse amplification* CPA (Mourou, Strickland 1985), wobei der zu verstärkende Lichtpuls um  
einem großen Faktor(1000 und mehr) mit dispersiven Elementen gestreckt, verstärkt und anschließend  
wieder komprimiert wird.



Links: winzige Laserdiode (Wikipedia, NASA). Mitte: Kurzpuls-Lasersystem bei DELTA. Rechts: weltweit vermutlich größtes Lasersystem an der National Ignition Facility bei LLNL, Livermore, USA (Wikipedia, NIF).