

HEINRICH·HERTZ·INSTITUT FÜR SCHWINGUNGSFORSCHUNG  
BERLIN·CHARLOTTENBURG

# Technischer Bericht Nr. 36

Quantenmechanische Verstärker

Dipl.-Ing. R. SECKELMANN

H 36

1 9 6 0

Quantenmechanische Verstärker

Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit soll einen Überblick über die Begriffe und Vorstellungen geben, mit denen man bei der Behandlung quantenmechanischer Verstärker zu tun hat. Diese Begriffe stammen zu einem großen Teil aus der Quantenmechanik und sind dem Ingenieur gewöhnlich nicht oder nur wenig geläufig. Bei der Einarbeitung in dieses Gebiet muß er daher immer noch einen Schritt weiter zurück tun, um auf Bekanntes zu stoßen, das ihm Fremdes verständlich macht. Diesen Weg rückwärts in einen Weg vorwärts umzukehren, ist Sinn dieses Berichtes.

Einzelheiten wie konstruktiver Aufbau von quantenmechanischen Verstärkern, Meßanordnungen, erreichte Verstärkungen, Bandbreiten, Rauschzahlen, Eingangspegel sind hier nicht angegeben.

Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung

Der Bearbeiter

gez.  
Robert Seckelmann

(Dipl.-Ing. R. SECKELMANN)

Der Abteilungsleiter

gez. GUNDLACH

(Prof. Dr.-Ing. F. W. Gundlach)

Der Institutsdirektor

gez. CREMER

(Prof. Dr.-Ing. L. CREMER)

Berlin-Charlottenburg, den 15. 2. 1960



# Inhaltsübersicht

## 1 Energiespektren

10. Überblick
11. Operatoren
12. Schrödinger Gleichung
13. Das Elektron im Zentralfeld
14. Bahn- und Spinmomente
15. Multiplettstruktur
16. Terme und Termnumerierung
17. Störungen
  171. Zeeman-Effekt
  172. Stark-Effekt
18. Atome mit mehr als einem Valenzelektron
19. Molekül-Spektren

## 2 Übergänge

21. Fourier-Transformation
22. Strahlung des schwarzen Körpers, Spin-Temperatur
23. Erzwungene Übergänge
  231. allgemein
  232. im elektromagnetischen Wechselfeld
24. Einstein'sche Übergangs-Koeffizienten
25. Linienbreite, Abklingzeiten
  251. natürliche Linienbreite
  252. Abklingzeiten
26. Auswahlregeln
27. Energieabstände und Frequenzen

## 3 Paramagnetismus

31. Maxwell'sche Gleichungen in Feldern zwischen Mikroteilchen
32. Magnetische und elektrische Suszeptibilität
33. Dia- und Paramagnetismus
  331. Anschauliche Deutung
  332. Quantenmechanische Darstellung
34. Paramagnetische Elektronenresonanz  
Klassische Darstellung des freien Ions im Magnetfeld
35. Das Elektron im Kristallfeld  
Hamilton-Spin-Operator; Energieniveaus; Eigenvektoren; Übergangswahrscheinlichkeiten

## 4 Quantenmechanische Verstärker

41. Überblick
42. Verstärkung, Bandbreite, Rauschen
  421. nicht abgestimmte lange Leitung
  422. abgestimmte Leitung (Resonator)
  423. Wanderfeld-Leitung
43. Verschiedene Verstärkertypen
  431. Gasstrahl-Verstärker ( $\text{NH}_3$ )
  432. Zwei-Ebenen-Festkörper-Verstärker
  433. Viel-Ebenen-Verstärker mit Resonator
  434. Viel-Ebenen-Verstärker mit Wanderfeld-Leitung

## 5 Literatur-Hinweise

## 1 Energie - Spektren

10 Überblick

Ein Elektron der Masse  $m$  und der elektrischen Ladung  $q = -e$  bewege sich im Feld eines Atomkerns. Aufgrund der mechanischen und elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektron kann man dem Elektron oder auch dem Gesamtsystem Kern-Elektron eine bestimmte Energie  $E$  zuschreiben. Diese Energie hängt ab vom Bewegungszustand des Elektrons.

In dem Zustand, da sich das Elektron vom Atom löst, da aus dem Atom ein Ion wird, schreibt man dem Elektron die Energie Null zu. Jeweiler sich das Elektron von dem Kern entfernt, um so größer wird seine Energie. Nach Ionisierung ist es ein freies Elektron, Dessen Energie ist positiv ( $E > 0$ ) und kann jeden beliebigen Wert annehmen, d.h. die Energie des freien Elektrons ist nicht gequantelt. Die Folge der möglichen Energiewerte des Elektrons ist im Bereich positiver Energien stetig.

Auf der anderen Seite der Ionisierungsgrenze ist die Energie des Elektrons negativ ( $E < 0$ ). Das Elektron gehört zum Atomverband. In diesem Bereich kann die Energie des Elektrons nur bestimmte, diskrete Werte annehmen. Die Folge der möglichen Energiewerte des Elektrons ist im Bereich negativer Energien gequantelt.

Bezeichnet man die Folge dieser Werte mit  $E_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, \infty$  so ist  $E_1$  die geringste (am stärksten negative) Energie und  $E_\infty = 0$  die Energie im Moment der Ionisierung.

$E_\infty - E_1 = -E_1 = |E_1|$  ist die sogenannte Ionisierungsenergie, d.h. die Energie, die man dem Elektron im Grundzustand zuführen muß, um das Atom zu ionisieren.

Im Mikrobereich lassen sich für das Verhalten eines Partikels nur Erwartungswerte angeben, d.h. Wahrscheinlichkeitsaussagen machen. So untersucht man z.B. die Wahrscheinlichkeit  $W$ , ein

Elektron in einem bestimmten Energiezustand zu finden. Sie ist das Quadrat des Betrages einer Größe  $\Psi$ , die man als Wellenfunktion bezeichnet.

$$W = |\Psi|^2 = \Psi \Psi^*$$

$\Psi^*$  ist der zu  $\Psi$  konjugiert komplexe Wert.  $\Psi$  selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Es kann eine komplexe Größe sein. Man nennt  $\Psi_i$  auch den Zustand des Elektrons mit der Energie  $E_i$ . Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in diesem Zustand zu finden, ist

$$W_i = |\Psi_i|^2 = \Psi_i \Psi_i^*$$

Um  $\Psi$  zu finden, hat man eine Operatorengleichung der Form

$$(1) \quad \tilde{H}\Psi = E\Psi$$

zu lösen. Darin ist  $\tilde{H}$  der sogenannte HAMILTON-Operator. Er gibt an, welchen Operationen die Größe  $\Psi$  zu unterwerfen ist. Die Form dieses Operators ändert sich je nach dem zu untersuchenden Problem. Die Werte  $E_i$ , für die die Gleichung Lösungen hat, nennt man Eigenwerte der Gleichung, die zugehörigen Funktionen  $\Psi_{E_i} = \Psi_i$  ihre Eigenfunktionen. Die möglichen Werte  $E_i$  bilden das Energiespektrum des durch den HAMILTON-Operator beschriebenen Systems.

Es stellt sich heraus, daß  $W_i = |\Psi_i|^2$  seinen größten Wert bei  $i = 1$  hat; d.h. der Grundzustand, das ist der Zustand mit der geringsten Energie, ist der wahrscheinlichste Zustand.

### 11 Operatoren

In der klassischen Mechanik werden die Beziehungen zwischen verschiedenen Größen durch Gleichungen, oft Differentialgleichungen, zwischen diesen Größen dargestellt. So gilt für den Drehimpuls eines Teilchens

$$\vec{m} = m \times \vec{v}$$

mit  $\vec{r}$  = Radiusvektor vom Bezugspunkt zum Teilchen

$$\begin{aligned} m \vec{v} &= \vec{p} = \text{Impuls} = \text{Bewegungsgröße} \\ m &= \text{Masse des Teilchens} \\ \vec{v} &= \text{Geschwindigkeit des Teilchens} \end{aligned}$$

In der Quantenmechanik werden die Beziehungen zwischen Größen durch diesen Größen zugeordnete Operatoren dargestellt, z.B.

$$\begin{aligned} \vec{m} &= \text{Operator des Drehimpulses} \\ \vec{r} &= \text{Radiusvektor} \\ \vec{p} &= \text{Operator der Bewegungsgröße} \end{aligned}$$

Diese Operatoren werden auf die Wellenfunktion angewendet; also

$$\vec{m} \Psi = (\vec{r} \times \vec{p}) \Psi$$

Dies ist keine Bestimmungsgleichung für den Drehimpuls, sondern eine Definition für den Operator des Drehimpulses

$$\vec{m} = \vec{r} \times \vec{p}$$

Um sie auswerten zu können, muß man erst einmal die rechte Seite der Gleichung verstehen, d.h. man muß den Operator  $\vec{p}$  definieren.

Die Wellenfunktion ist eine komplexe Größe. Sie sei dargestellt durch

$$(2) \quad \Psi = c \cdot \exp\left[i\left(\frac{Et}{\hbar} - \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}\right)\right] = c \cdot \exp[i(\omega t - kx)]$$

oder bei Beschränkung auf eine Dimension

$$\Psi = c \cdot \exp\left[i\left(\frac{Et}{\hbar} - \frac{p_x x}{\hbar}\right)\right] = c \cdot \exp[i(\omega t - kx)]$$

mit

$$\begin{aligned} E &= \hbar \omega & \omega &= 2\pi f \\ p_x &= \hbar k & k &= \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum,  $f$  die Frequenz,  $\lambda$  die Wellenlänge einer Schwingung,  $f\lambda = c =$  Lichtgeschwindigkeit. Die Wellenfunktion sei  $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$  und sei bekannt.

### 1.) Der Operator des Ortes

Die Gleichung

$$\tilde{x} \Psi = x \Psi$$

liefert die Wellenfunktion des Zustandes, indem der Operator des Ortes  $\tilde{x}$  den Wert  $x$  annimmt. In diesem Fall bedeutet der Operator des Ortes  $\tilde{x}$  einfach: multiplizieren mit  $x$  also:

$$(3) \quad \tilde{x} = x \quad \tilde{y} = y \quad \tilde{z} = z \quad \tilde{t} = t$$

### 2.) Der Operator des Impulses

Die Gleichung

$$\tilde{p}_x \Psi = p_x \Psi$$

liefert die Wellenfunktion des Zustandes, in dem der Operator des Impulses  $\tilde{p}_x$  den Wert  $p_x$  annimmt. Setzt man die Wellenfunktion ein, erkennt man die Bedeutung dieses Operators

$$\tilde{p}_x \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (\Psi) = p_x \Psi$$

Der Impulsoperator  $\tilde{p}_x$  gibt also die Anweisung: multiplizieren mit  $(-i\hbar)$ , dann differenzieren nach  $x$ . Die anderen Komponenten erhält man ebenso

$$(4) \quad \begin{aligned} \tilde{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & \tilde{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & \tilde{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \\ \tilde{p} &= \tilde{p}_x + \tilde{p}_y + \tilde{p}_z = -i\hbar \text{grad} = -i\hbar \nabla \end{aligned}$$

Man sieht sofort, daß der Orts- und der Impulsoperator nicht miteinander vertauschbar sind, z.B.

$$\begin{aligned} \tilde{x}(\tilde{p}_x \Psi) &= x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \tilde{p}_x(\tilde{x} \Psi) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\Psi) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - i\hbar \Psi \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} (\tilde{x}\tilde{p}_x - \tilde{p}_x\tilde{x})\psi &= i\hbar\psi \\ \tilde{x}\tilde{p}_x - \tilde{p}_x\tilde{x} &= x\tilde{p}_x - \tilde{p}_x x = i\hbar \end{aligned}$$

oder für eine beliebige Funktion  $F(x, y, z)$  anstelle von  $x$

$$(5) \quad F\tilde{p}_x - \tilde{p}_x F = i\hbar \frac{\partial F}{\partial x}$$

Physikalisch bedeutet dies: die von nicht miteinander vertauschbaren Operatoren beschriebenen Größen sind nicht gleichzeitig meßbar. Sie besitzen keine gemeinsame Eigenfunktion.

Oder umgekehrt: Die von vertauschbaren Operatoren beschriebenen Größen sind gleichzeitig bestimmbar. Sie sind simultane Eigenwerte, d.h. Lösungen einer gemeinsamen Eigenfunktion.

### 3.) Der Operator des Drehimpulses

Dieser Operator wird definiert durch

$$\tilde{m} = \hbar \mathbf{x} \times \tilde{p}$$

bzw. durch die Komponentendarstellung

$$\tilde{m}_x = y\tilde{p}_z - z\tilde{p}_y = i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\tilde{m}_y = z\tilde{p}_x - x\tilde{p}_z = i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\tilde{m}_z = x\tilde{p}_y - y\tilde{p}_x = i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Um festzustellen, in welchem Zustand  $\psi$  der Operator  $\tilde{m}$  den Wert  $m$  hat, muß man die Gleichung lösen.

$$\tilde{m}\psi = m\psi$$

Aus der Definition von  $\tilde{m}$  läßt sich zeigen, daß  $\tilde{m}_x$ ,  $\tilde{m}_y$ ,  $\tilde{m}_z$  nicht miteinander vertauschbar sind, wohl aber jede Komponente mit dem Quadrat des Betrages.

$$\begin{aligned} \tilde{m}_x \tilde{m}^2 - \tilde{m}^2 \tilde{m}_x &= 0 \\ \tilde{m}_y \tilde{m}^2 - \tilde{m}^2 \tilde{m}_y &= 0 \\ \tilde{m}_z \tilde{m}^2 - \tilde{m}^2 \tilde{m}_z &= 0 \end{aligned}$$

Das bedeutet:

Bei einer gegebenen Eigenfunktion haben die Komponenten des Drehimpulses nicht gleichzeitig bestimmte Werte. Wohl aber kann man gleichzeitig den Betrag des Drehimpulses und seine Komponente in einer beliebigen Richtung bestimmen. Es erscheint daher angebracht, anstelle von

$$\tilde{m} \Psi = m \Psi$$

die Gleichung

$$\tilde{m}^2 \Psi = |m|^2 \Psi$$

zu lösen. Es ist zweckmäßig, die Rechnung in Polarkoordinaten  $(z, \vartheta, \varphi)$  durchzuführen und die willkürliche Richtung, in der die Komponente von  $\tilde{m}$  bestimmt werden soll, in die z-Richtung zu legen. Die Umrechnung von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten (s. Abb. 11.1) ist umständlich. Sie führt zu dem Ergebnis:

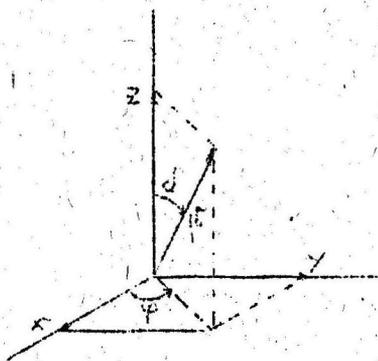


Abb 11.1

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

$$\tilde{m}_x = +i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cotg \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\tilde{m}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cotg \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\tilde{m}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\tilde{m}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi}^2$$

Darin ist

$$\Delta_{\vartheta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

der sogenannten LAPLACE-Operator für die Kugelfläche.

Es ist also die Gleichung zu lösen

$$-\hbar \nabla_{\Omega}^2 \psi = |m|^2 \psi$$

oder

$$\nabla_{\Omega}^2 \psi + \lambda \psi = 0 \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{|m|^2}{\hbar^2}$$

Dies ist die Differentialgleichung für die Kugelflächenfunktion.

Es zeigt sich

- a) daß nur für solche Werte von  $\lambda$  Lösungen existieren, für die

$$\lambda = l_m(l_m + 1) \quad \text{mit } l_m = 1, 2, 3,$$

und

- b) daß zu einem Wert  $l_m$  jeweils  $(2l_m + 1)$  Lösungen gehören - sogenannte Kugelfunktionen  $Y_{l_m, m_z}$  - die sich durch einen Parameter  $m_z$  voneinander unterscheiden.  $m_z = 0, \pm 1, \dots, \pm l_m$

Als Eigenfunktionen von  $\hat{m}^2$  erhält man damit

$$(7) \quad \psi = Y_{l_m, m_z}(\vartheta, \varphi) = D_{l_m, m_z} P_{l_m}^{m_z}(\cos \vartheta) e^{im_z \varphi}$$

mit

$$D_{l_m, m_z} = \sqrt{\frac{(l_m - |m_z|)! (2l_m + 1)}{(l_m + |m_z|)! 4\pi}}$$

$$P_{l_m}^{m_z}(\alpha) = (1 - \alpha^2)^{\frac{|m_z|}{2}} \frac{d^{|m_z|}}{d\alpha^{|m_z|}} P_{l_m}(\alpha) \quad \alpha = \cos \vartheta$$

$$P_{l_m}(\alpha) = \frac{1}{2^{l_m} l_m!} \frac{d^{l_m}}{d\alpha^{l_m}} [(\alpha^2 - 1)^{l_m}]$$

$P_{l_m}(\alpha)$  ist ein sogenanntes Legendre'sches Polynom. Die Eigenwerte des Operators des Quadrates des Drehimpulses sind

$$(8) \quad |m|^2 = \hbar^2 l_m(l_m + 1)$$

zu ihnen gehören die Eigenfunktionen

$$\Psi_{l_m, m_z}(\mathcal{J}, \varphi) = Y_{l_m, m_z}(\mathcal{J}, \varphi)$$

$$l_m = 1, 2, 3, \dots$$

$$m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_m$$

Jeder Eigenwert  $|\mathcal{M}|^2$  wird also durch  $(2l_m + 1)$  Eigenfunktionen verwirklicht. Eine solche Lösung nennt man entartet, und zwar hier  $(2l_m + 1)$ -fach entartet.

Da  $\tilde{m}^2$  und  $\tilde{m}_z$  vertauschbare Operatoren sind, sind die Eigenfunktionen von  $\tilde{m}^2$  auch Eigenfunktionen von  $\tilde{m}_z$ .

Aus  $\tilde{m}_z \Psi = m_z \Psi$  wird mit Gl. (6)

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = m_z \Psi$$

Die Lösung  $\Psi_{l_m, m_z} = Y_{l_m, m_z}$  hat nur ein von  $\varphi$  abhängiges Glied, nämlich  $\exp(im_z \varphi)$ . Damit wird

$$\tilde{m}_z \Psi = -i\hbar \cdot im_z \Psi_{l_m, m_z} = m_z \cdot \Psi_{l_m, m_z}$$

Zur Eigenfunktion  $\Psi_{l_m, m_z}$  von  $\tilde{m}_z$  gehören also die Eigenwerte

$$(9) \quad m_z = \hbar m_z \quad m_z = 0, \pm 1, \pm \dots, \pm l_m$$

Bei gegebenem Quadrat des Drehimpulses, - d.h. auch bei gegebenem Betrag - charakterisiert durch gegebenes  $l_m$ , unterscheiden sich die Zustände  $\Psi_{l_m, m_z}$  dadurch, daß die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse jeweils einen anderen Wert hat. Diese Werte unterscheiden sich um ganze Vielfache von  $\hbar$ .

#### 4.) Der Operator der kinetischen Energie

Analog dem klassischen Ausdruck für die kinetische Energie  $T = \frac{1}{2\mu} \tilde{p}^2$  lautet in der Quantenmechanik der Operator der kinetischen Energie

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

(10 a)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

oder im Polarkoordinaten

$$(10 \text{ b}) \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \nabla_{\mathcal{S}_r}^2$$

Da  $-\hbar \nabla_{\mathcal{S}_r}^2 = \tilde{m}^2$  (Gl. (6)), wird

$$\text{mit} \quad \tilde{T} = \tilde{T}_r + \frac{\tilde{m}^2}{2\mu r^2}$$

$$\tilde{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$\tilde{T}_r$  ist der Operator der kinetischen Energie längs des Radiusvektors,  $\frac{\tilde{m}^2}{2\mu r^2}$  ist der Operator der kinetischen Energie der Transversalbewegung, d.h. der Bewegung auf einer Kugelfläche.

### 5.) Der Hamilton-Operator

Die Gesamtenergie eines Teilchens ist in der klassischen Mechanik die Summe der kinetischen und potentiellen Energie. Diese durch Impulse und Koordinaten ausgedrückte Energie nennt man die Hamiltonfunktion.

Ganz analog wird in der Quantenmechanik ein Hamiltonoperator  $\tilde{H}$  definiert, der die Summe der Operatoren der kinetischen Energie ( $\tilde{T}$ ) und der potentiellen ( $\tilde{U}$ ) ist.

$$\tilde{H} = \tilde{T} + \tilde{U}$$

Normalerweise kann man in der Quantenmechanik kinetische und potentielle Energie nicht gleichzeitig messen, d.h.  $\tilde{T}$  und  $\tilde{U}$  sind keine vertauschbaren Operatoren, die Gesamtenergie muß direkt gemessen werden,  $\tilde{H}$  ist daher im allgemeinen auch nicht der Operator der Gesamtenergie. Nur in dem Fall, daß  $\tilde{H}$  nicht explizit von der Zeit  $t$  abhängt, daß also  $\frac{\partial \tilde{H}}{\partial t} = 0$ , ist der Hamilton-Operator gleichzeitig der Operator der Gesamtenergie. Der Hamilton-Operator wird bestimmt durch die Art der Teilchen und ihrer Wechselwirkungen mit äußeren Feldern. Für ein einzelnes bewegtes Teilchen soll der Hamilton-Operator für verschiedene Fälle angegeben werden.

#### a) freie Bewegung

$$\tilde{H} = \tilde{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

stände.

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \Psi(x) \cdot c(t) \\ &= \Psi(x) \cdot c(0) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \\ i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} &= E \Psi(x, t)\end{aligned}$$

d.h.

$$(2) \quad \tilde{H} \Psi = E \Psi$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung für stationäre Zustände. Die Eigenwerte  $E$  der Wellenfunktion  $\Psi$  bilden das Energiespektrum des betrachteten Systems.

### 13 Das Elektron im Zentralfeld

Das Energiespektrum eines sich im Zentralfeld bewegenden Elektrons zu bestimmen heißt, seine stationären Zustände zu finden, also die Schrödinger-Gleichung

$$\tilde{H} \Psi = E \Psi$$

zu lösen.

Das Zentralfeld werde durch den Operator  $\tilde{U}(r)$  dargestellt. Der Hamilton-Operator für die Bewegung in diesem Feld ist

$$(1) \quad \begin{aligned}\tilde{H} &= \tilde{T} + \tilde{U}(r) \\ \tilde{T} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = \tilde{T}_r + \frac{\tilde{m}^2}{2\mu r^2}\end{aligned}$$

Damit wird

$$(2) \quad \tilde{T}_r \Psi + \frac{\tilde{m}^2}{2\mu r^2} \Psi + \tilde{U}(r) \Psi = E \Psi$$

Es ist zweckmäßig, die Gleichung in Polarkoordinaten zu lösen. Die Operatoren  $\tilde{H}$  und  $\tilde{m}^2$  sind vertauschbar (der etwas umständliche Nachweis unterbleibt), d.h. sie haben gemeinsame Eigen-

funktionen.

Aus dieser Bedingung erhält man eine zweite Gleichung für  $\Psi$ .

$$\tilde{m}^2 \Psi = |m| \Psi$$

Die Lösung dieser Gleichung ist aber schon bekannt (Gl. (11.8)). Ihre Eigenwerte sind

$$|m|^2 = \hbar^2 l_m (l_m + 1)$$

In Gleichung (1) ist  $r$  die einzige noch auftretende Variable.

Man separiert

$$(3) \quad \Psi(r, \sigma, \varphi) = R(r) Y_{l_m, m_z}(\sigma, \varphi)$$

und dividiert durch  $Y_{l_m, m_z}$ :

$$\tilde{T}_r R + \frac{\hbar^2 l_m (l_m + 1)}{2\mu r^2} R + \tilde{U}(r) R = ER$$

Mit den Substitutionen

$$R = \frac{u(r)}{r}$$

und

$$\tilde{T}_r R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} R \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2 u}{dr^2}$$

wird daraus

$$(4) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l_m (l_m + 1)}{2\mu r^2} u + \tilde{U}(r) u = Eu$$

Mit der fast immer eingehaltenen Einschränkung  $\tilde{U}(r) = \frac{k}{r^\alpha}$ ,  $\alpha \leq 2$ , erhält man als allgemein gültiges Ergebnis für die Bewegung eines Elektrons im Zentralfeld: Für  $E > 0$  ist das Energiespektrum kontinuierlich, für  $E < 0$  ist es diskret (gequantelt).

Sei nun

$$\tilde{U}(r) = U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Das ist das Coulombfeld eines Kernes mit der Ladung  $+Ze$ . Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist langwierig.  $R$  wird in eine Potenzreihe entwickelt. Für die Koeffizienten der Potenzreihe wird eine Rekursionsformel gefunden. Aus der Bedingung, daß die Lösungen von  $R$  im ganzen Bereich  $0 < r < \infty$  endlich sein müssen, er-

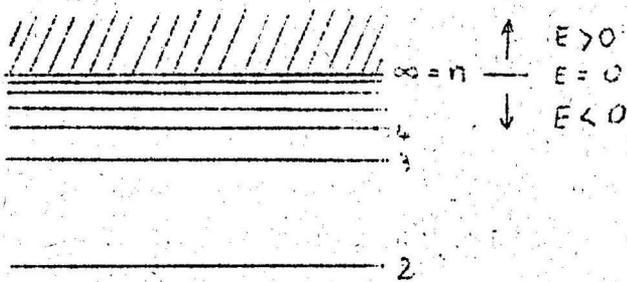
gibt sich, daß die Potenzreihe  $R = \sum_0^{n_r} f(\alpha_\nu)$  nach dem  $n_r$ -ten Glied abbrechen muß, alle weiteren Koeffizienten werden null.

Außer  $n_r$  enthält die Lösung noch den Parameter  $l_m$ . Mit  $n = n_r + l_m + 1$  werden die Eigenwerte von  $R(r)$

$$E_n = - \frac{Z^2 e^4 \mu}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

(5)  $n = 1, 2, 3, \dots$   
 $(n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \leq n - 1)$

d.h. die Energie des Elektrons wird durch die sogenannte "Hauptquantenzahl"  $n$  bestimmt. Für  $Z = 1$  liefert die Gleichung das Energiespektrum des Wasserstoffatoms. Für  $n = 1$  hat das Elektron die geringste, d.h., am stärksten negative Energie. Für  $n \rightarrow \infty$  strebt die Energie  $E_n$  gegen Null. Die Folge der Energieniveaus wird immer dichter. Bei  $E > 0$  wird sie kontinuierlich.



Die zu  $E_n$  gehörenden Eigenfunktionen  $R_{n, l_m}$  sind komplizierte Polynome,  $l_m$  wird die Nebenquantenzahl genannt und kann die Werte  $l_m = 0, 1, 2, \dots, n-1$  annehmen.  $R_{n, l_m}$  ist  $n$ -fach entartet.

Die vollständige Eigenfunktion für die Bewegung im Coulombfeld ist

$$(6) \Psi_{n, l_m, m_z}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l_m}(r) \cdot Y_{l_m, m_z}(\theta, \varphi)$$

$m_z$  wird Orientierungsquantenzahl genannt und kann die Werte  $m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots, \pm l_m$  annehmen.  $Y_{l_m, m_z}$  ist  $(2l_m + 1)$ -fach entartet.

Abb. 13.1

Zu jedem Eigenwert  $E_n$  gehören also

$$\sum_0^{n-1} (2l_m + 1) = n^2$$

unabhängige Eigenfunktionen.  $\Psi_n$  ist  $n^2$ -fach entartet. Die zu einem gegebenen  $n$  gehörenden  $n^2$  Zustände bilden eine "Schale".

Zusammenfassung:

Der Zustand eines Elektrons kann durch drei Quantenzahlen  $n, l_m, m_z$  bestimmt werden. Jeder so beschriebene Zustand stellt einen Eigenzustand dreier gleichzeitig meßbarer Größen dar: der Energie,  $E_n$ , des Quadrates des Drehimpulses  $|m|^2$  und der z-Komponente des Drehimpulses  $m_z$ . Die drei Größen besitzen im Zustand  $\Psi_n, l_m, m_z$  bestimmte Werte, und zwar

$$E_n = - \frac{Z^2 e^4 / u}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \\ l_m = 0, 1, 2, \dots, n \\ m_z = 0, \pm 1, \dots, \pm l_m \end{array}$$

$$|m|^2 = \hbar^2 l_m(l_m+1)$$

$$m_z = \hbar m_z$$

Die Hauptquantenzahl  $n$  gibt das Energieniveau  $E_n$  an, die Nebenquantenzahl  $l_m$  die Größe des Quadrates des Drehimpulses  $|m|^2$  und die Orientierungsquantenzahl  $m_z$  die Größe der z-Komponenten  $m_z$  der Drehimpulses.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\tilde{H}\Psi = E\Psi$$

für den Eigenwert  $E_n, l_m, m_z$  ist die Eigenfunktion  $\Psi_n, l_m, m_z$  ( $r, \varphi, \psi$ ), die sogenannte Wellenfunktion. Sie hat keine anschauliche Bedeutung. Wohl aber kann das Quadrat ihres Betrages

$$W_{n, l_m, m_z} = \Psi_{n, l_m, m_z} \cdot \Psi_{n, l_m, m_z}^* = |\Psi_{n, l_m, m_z}|^2$$

als Wahrscheinlichkeit das Elektron im Zustand mit der Energie  $E_n, l_m, m_z$  irgendwo im Raum zu finden, interpretiert werden. Es ist klar, daß diese Wahrscheinlichkeit nicht im ganzen Raum gleichgroß ist, sondern von  $r, \varphi, \psi$  abhängt. Allgemein erhält man von null verschiedene Wahrscheinlichkeiten innerhalb von

Kegeln mit den Öffnungswinkeln  $\vartheta_1 \div \vartheta_2$ . Ein solcher Kegel kann zu einer Kugel entarten. Innerhalb dieses Kegels ist die Wahrscheinlichkeit wiederum abhängig von  $r$  und  $\vartheta$ . Für verschiedene Werte  $n$ ,  $l_m$ ,  $m_z$  erhält man natürlich verschiedene Lösungen. Alle Lösungen sind unabhängig von  $\varphi$ , d.h. sie sind rotationssymmetrisch zur  $z$ -Achse.

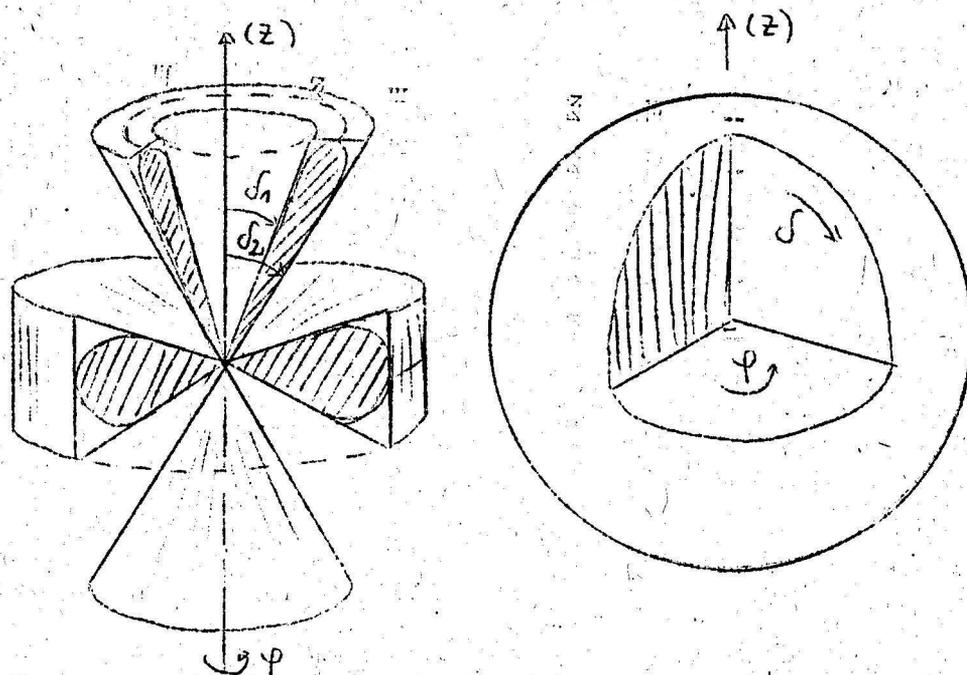


Abb. 13.2

Die Bewegung eines Elektrons in einem reinen Coulombfeld ist ein Sonderfall. Oft hat man es zwar mit einem einwertigen Atom zu tun, d.h. mit einem Atom mit einem Valenzelektron, aber zwischen Kern und Elektron befinden sich noch vollbesetzte Elektronenschalen. Die auf das Elektron wirkende Ladung verringert sich also und zwar ist diese Verringerung abhängig von der Entfernung des Elektrons vom Kern. Ist  $Ze$  die Kernladung und ist  $N$  die Zahl der abschirmenden Elektronen, so ist  $(Z-N)e$  die mindestens wirksame Ladung.

In diesem Fall wird die  $l_m$ -Entartung aufgehoben. Zur vollständigen Bestimmung der Energie müssen die beiden Quantenzahlen  $n$  und  $l_m$  angegeben werden:  $E = E_n, l_m$ . Die  $m_z$ -Entartung bleibt jedoch bestehen.  $l_m$  gibt die Größe des Drehimpulses an und  $m_z$  die seiner Komponente in einer willkürlichen Richtung, d.h. den Winkel zwischen dem Drehimpuls und einer Vorzugsrichtung z.B. der  $z$ -Achse. Da aber keine physikalisch ausgezeichnete Richtung besteht, sind alle Orientierungen gleichwertig. Der zur Energie  $E_n, l_m$  gehörende Zustand  $\psi_{n, l_m}$  ist  $(2l_m+1)$ -fach entartet.

## 14 Bahn- und Spinmomente

Das magnetische Bahnmoment

Ein Kreisstrom  $I$ , der die Fläche  $\vec{\mathcal{J}}$  umfließt, besitzt das magnetische Moment

$$m_B = I \vec{\mathcal{J}} \quad m_B / \text{Acm}^2$$

Das mechanische Drehmoment einer Stromschleife in einem Magnetfeld entsprechend der Abb. 14.1 ist

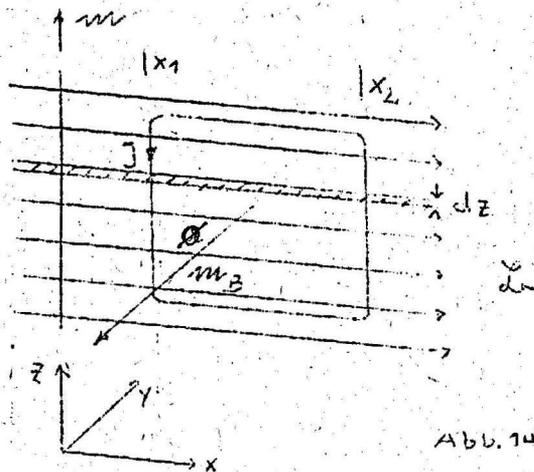


Abb. 14.1

$$m = \oint (x_2 - x_1) I d\vec{z} \cdot \vec{B}$$

$$m = m_B \cdot \mathcal{L}$$

$$m / \text{erg}$$

Ein kreisendes Elektron stellt einen Kreisstrom dar und besitzt ebenfalls ein magnetisches Bahnmoment. Dieses soll aus der Schrödinger-Gleichung berechnet werden. Für das Elektron im Zentralfeld lautet diese (Gl. (12.2; 13.1))

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(r) \psi$$

und für die konjugiert komplexe Funktion

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi^* + U(r) \psi^*$$

Die erste Gleichung wird mit  $\psi^*$ , die zweite mit  $\psi$  multipliziert und dann die zweite von der ersten abgezogen.

$$i\hbar (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}) = \frac{\hbar}{2\mu} (\psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi \psi^*) + \text{div} \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} W + \text{div} S_T = 0$$

Darin ist  $W = \psi \psi^*$  die Wahrscheinlichkeitsdichte. Sie kann auch als mittlere Teilchendichte interpretiert werden.  $S_T$  ist dann der mittlere Teilchenstrom durch die Einheitsfläche. Multipliziert man die Gleichung mit der Teilchenladung  $-e$ , so ist

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_e) + \text{div} S = 0$$

$\rho_e = -eW$  ist die mittlere Ladungsdichte,  $S = -eS_T$  die mittlere Stromdichte. Mit

$$\Psi = \Psi_{n, l, m, m_z}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n, l, m}(r) \cdot P_{m, l}^{m_z}(\cos \vartheta) \cdot e^{i m_z \varphi}$$

werden die Komponenten der Stromdichte

$$S_r = 0, S_\vartheta = 0, S_\varphi = -\frac{e\hbar m_z}{m r \sin^2 \vartheta} |\Psi_{n, l, m, m_z}|^2$$

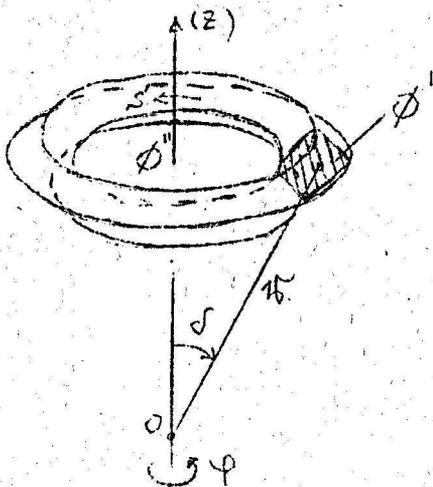
d.h. der Strom ist ein Kreisstrom um die z-Achse, ein Strom auf Breitenkreisen (s. Abb. 14.2).

Der Strom durch das Flächenelement  $d\phi'$  ist

$$dI = S_\varphi d\phi'$$

Die von ihm umflossene Fläche  $\phi''$  ist

$$\phi'' = \pi r^2 \sin^2 \vartheta$$



Das magnetische Moment dieses Kreisstromes ist

$$d m_{Bz} = dI \phi''$$

Bei Integration über das ganze Volumen erhält man das magnetische Bahnmoment des Elektrons

$$(1) \quad m_{Bz} = -\frac{e\hbar}{2\mu} m_z = -\beta m_z \quad \beta / \text{Acm}^2$$

$\beta = \frac{-e\hbar}{2\mu}$  wird das Bohr'sche Magneton genannt.

Abb. 14.2

Die z-Komponente des Bahndrehimpulses ist  $m_z = \hbar m_z$ .

Damit wird

$$(2) \quad \frac{m_{Bz}}{m_z} = -\frac{e}{2\mu} = \frac{m_B}{m} = \gamma_m$$

Allgemein nennt man den Quotienten  $\frac{\text{magnetisches Moment}}{\text{mechanisches Moment}} = \gamma \quad \gamma / \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$

das gyromagnetische Verhältnis.

Die z-Komponente des magnetischen Bahnmomentes ist also ebenso gequantelt wie die des Bahndrehimpulses. Man nennt  $m_z$  daher nicht nur Orientierungsquantenzahl, sondern auch magnetische Quantenzahl.

Der Spin

Das Elektron führt nicht nur eine Bahnbewegung aus, sondern auch eine Kreiselbewegung, d.h. es dreht sich um seine eigene Achse

(um sich selbst). Dabei entwickelt es ein mechanisches Eigen-drehimpulsmoment, das man Spin nennt, und ein magnetisches Eigenmoment ( $\mathcal{G}_B / A \text{ cm}^2$ ). Experimentell und theoretisch hat man festgestellt, dass bei beiden Momenten die Komponente in einer beliebigen Richtung, z.B. z, nur zwei Werte annehmen kann, nämlich

$$(3) \quad \mathcal{G}_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \mathcal{G}_{Bz} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu} = \pm \beta$$

Im Gegensatz zur Bahnbewegung ist also hier

$$(4) \quad \frac{\mathcal{G}_{Bz}}{\mathcal{G}_z} = -\frac{e}{\mu} = \frac{\mathcal{G}_B}{\mathcal{G}} = \gamma_s$$

Wie bei der Bahnbewegung führt man auch bei der Spinbewegung Quantenzahlen ein, die die Größe des Spins und seiner Komponente in z-Richtung angeben.

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^2 &= \hbar^2 l_s(l_s+1) & l_s &= \frac{1}{2} \\ \mathcal{G}_z &= \hbar s_z & s_z &= \pm l_s = \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Es ist zweckmäßig, den Momenten gleichgerichtete, dimensionslose Größen einzuführen, die ebenfalls gequantelt sind.

Es sei

$$(5) \quad m = \hbar \vec{m} \quad m_B = -\beta \vec{m} = -\frac{e\hbar}{2\mu} \vec{m} \quad \gamma_m = \frac{m_B}{m} = -\frac{\beta}{\hbar} = -\frac{e}{2\mu}$$

$\vec{m}$ : dimensionslose gerichtete Größe

$$|m| = \hbar |\vec{m}| = \hbar \sqrt{l_m(l_m+1)} \quad l_m = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_z = \hbar m_z = \hbar m_z \quad -l_m \leq m_z \leq l_m$$

$$(6) \quad \mathcal{G} = \hbar \vec{s} \quad \mathcal{G}_B = -2\beta \vec{s} = -\frac{e\hbar}{\mu} \vec{s} \quad \gamma_s = \frac{\mathcal{G}_B}{\mathcal{G}} = -\frac{2\beta}{\hbar} = -\frac{e}{\mu}$$

$\vec{s}$ : dimensionslose gerichtete Größe

$$|\mathcal{G}| = \hbar |\vec{s}| = \hbar \sqrt{l_s(l_s+1)} \quad l_s = \frac{1}{2}$$

$$\mathcal{G}_z = \hbar s_z = \hbar s_z \quad s_z = \pm l_s = \pm \frac{1}{2}$$

### 15 Die Multiplettstruktur

Wegen der Existenz des Spins ist ein Zustand nicht eindeutig bestimmt durch die Angabe von  $n, l_m, m_z$ . Er hängt von vier Größen ab

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi, s_z)$$

Der Spin kann den Zustand auf zwei verschiedene Arten verändern.

1.) Zwischen dem magnetischen Spin- und Bahnmoment besteht keine Kopplung. Unabhängig voneinander nehmen die Komponenten der Momente in z-Richtung die Werte an

$$m_z = \hbar m_l \quad \delta_z = \hbar s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

Die Energie der Zustände ist nach wie vor durch  $n$  und  $l_m$  vollständig bestimmt. Zu jeder Energie  $E$ , gehören aber  $2(2l_m + 1)$  Zustände  $\Psi_{n, l_m, m_z, s_z}$ . Der Zustand  $\Psi_{n, l_m}^1$  ist  $2(2l_m + 1)$ -fach entartet. Die Quantenzahlen können die Werte annehmen

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l_m &= 0, +1, +2, \dots, n-1 \\ m_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_m \\ s_z &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

2.) Zwischen den magnetischen Momenten der Spin- und Bahnbewegung bestehen Wechselwirkungen. Das magnetische Spinmoment befindet sich im Feld  $\mathcal{H}_l$  des magnetischen Bahnmomentes. Das Elektron erhält dadurch  $m$  eine Zusatzenergie

$$\Delta E = \delta_B \mathcal{H}_{l_m}$$

Die Größe dieser Energie hängt ab von der Orientierung der beiden Momente zueinander, d.h. also auch von der vektoriellen Summe ihrer Drehimpulsmomente. Diese ist das Gesamtdrehimpulsmoment

$$(1) \quad \mathbf{j} = \mathbf{m} + \mathbf{s}$$

Maßgebend für die Energie ist neben  $n$  nun nicht mehr  $l_m$ ,  $[m^2 = \hbar^2 l_m(l_m+1)]$ , sondern  $l_j$ ,  $[j^2 = \hbar^2 l_j(l_j+1)]$ , die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses. Wie alle anderen Folgen von Quantenzahlen durchläuft auch  $l_j$  eine Reihe, deren Werte sich jeweils um 1 ändern. D.h. der Spin kann zum Bahnmoment nur zwei Richtungen einnehmen, parallel und antiparallel. Dementsprechend ist

$$\begin{aligned} l_j &= l_j' = l_m + l_s \\ l_j &= l_j'' = l_m - l_s \end{aligned}$$

entsprechendes gilt für die Komponenten in z-Richtung

$$j_z = m_z + s_z$$

Auch hier ist eine dimensionslose, gerichtete Größe zweckmäßig

$$\vec{j} = \hbar \vec{j}$$

$$|\vec{j}| = \hbar |\vec{j}| = \hbar \sqrt{l_j(l_j+1)}$$

$$(2) \quad j_z = \hbar j_z = \hbar j_z \quad -l_j \leq j_z \leq +l_j$$

Die Zusatzenergie kann für jedes Bahnmoment zwei Werte annehmen,  $\pm \Delta E$ . Jeder  $m$ -Zustand spaltet daher in zwei Zustände auf.

Man nennt dies die Dublettstruktur des Spektrums, oder allgemeiner, die Multipllettstruktur. Die Multiplizität  $\nu$ , das ist die Zahl der Orientierungen, die der Spin zum Bahnmoment haben kann, ist  $\nu = 2l_s + 1$ .

Ist wie im betrachteten Fall  $l_s = \frac{1}{2}$ , so ist  $\nu = 2$ . Zur vollständigen Angabe der Energie gehören die drei Quantenzahlen  $n, l_m, l_j$ , zu jeder Energie  $E_n, l_m, l_j$  gehören  $(2l_j + 1)$  Zustände

$$\Psi_{n, l_m, l_j, j_z}(r, \varphi, \theta, \chi)$$

Der Zustand  $\Psi_{n, l_m, l_j}$  ist  $(2l_j + 1)$ -fach entartet.

Die drei Quantenzahlen können folgende Werte annehmen

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$0 \leq l_m \leq n-1$$

$$l_j = l'_j = l_m + l_s \quad \text{oder} \quad l_j = l''_j = l_m - l_s, \quad l_s = \frac{1}{2}$$

$$\text{und} \quad -l_j \leq j_z \leq +l_j$$

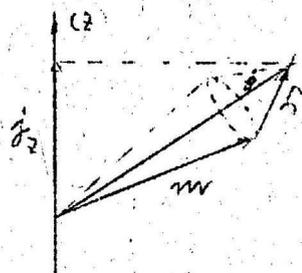


Abb 15.1

Die Orientierungen von Bahn- und Spinmoment ( $\vec{l}$  und  $\vec{s}$ ) bezüglich der

Vorzugsrichtung sind beliebig, aber das Gesamtmoment  $\vec{j}$  kann nur die durch  $j_z$  festgelegten Orientierungen haben.

## 16 Terme und Termnumerierung

Die Größe  $\frac{1}{\hbar} E_n, l_m, l_j$  nennt man den Spektralterm oder kurz den Term eines Zustandes. Der Term hat die Dimension einer Frequenz. In der Spektroskopie wird die Frequenz oft nicht in Hz, sondern in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Das bedeutet: Man gibt nicht die

Zahl der Schwingungen in einer Sekunde, sondern die Zahl der Wellenlängen im freien Raum pro Zentimeter an.

$$f/\text{Hz} = \frac{c/\text{cm s}^{-1}}{\lambda/\text{cm}} \quad f'/\text{cm}^{-1} = \frac{f/\text{Hz}}{c/\text{cm s}^{-1}} = \frac{1}{\lambda/\text{cm}} \quad f' = \frac{f}{c}$$

Beim Übergang von einem Energieniveau zum anderen nimmt das Elektron entweder hochfrequente Energie auf oder strahlt sie aus, je nach der Richtung des Überganges. Die absorbierte oder emittierte Strahlung hat die Frequenz  $\omega$  entsprechend der EINSTEIN'schen Beziehung

$$\Delta E = E_{n, l_m, l_j} - E_{n', l_m', l_j'} = \hbar \omega$$

$\omega$  kann also als Termdifferenz dargestellt werden.

$$\omega = \frac{E_{n, l_m, l_j}}{\hbar} - \frac{E_{n', l_m', l_j'}}{\hbar}$$

Speziell im Fall eines Kerns mit nur einem Elektron ist

$$\omega = \frac{-Z^2 e^4 / u}{2h^3} \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right]$$

Um einen Term oder einen Zustand zu kennzeichnen, könnte man die Quantenzahlen direkt angeben.

z.B. für  $n = 3$ ,  $l_m = 2$ ,  $l_s = \frac{1}{2}$ ,  $l_j = \frac{5}{2}$ ,  $j_z = \frac{3}{2}$

könnte man schreiben  $\Psi_{n, l_m, l_j, j_z} = \Psi(3, 2, \frac{5}{2}, \frac{3}{2})$

Man tut dies jedoch nicht sondern bedient sich eines Kodes.

Die Hauptquantenzahl  $n$  gibt man als Ziffer an, die Nebenquantenzahl  $l_m$  als Buchstaben mit der Zuordnung

$$\begin{aligned} l_m = 0 &\hat{=} s \\ l_m = 1 &\hat{=} p \\ l_m = 2 &\hat{=} d \text{ usf.} \end{aligned}$$

z.B.  $\Psi_{n, l_m}$ , mit  $n = 3$ ,  $l_m = 1$  entspricht 3p. Die Spinquantenzahl  $l_s$  gibt man überhaupt nicht an, stattdessen aber die Multiplizität  $\nu = 2l_s + 1$ , und zwar als Zahl in Form eines hochgestellten Index links vor dem Buchstaben. Im obigen Beispiel ist  $\nu = 2$

$$\Psi_{n, l_m, l_s} = 3^2 p$$

Die Quantenzahl  $l_j$  des Gesamtimpulses schreibt man als Zahl in Form eines Index rechts unten hinter den Buchstaben, im gewählten Beispiel

$$\begin{aligned} \Psi_{n, l_m, l_j, \text{Dublett}} &= 3^2 p \frac{3}{2} \text{ für } l_j = l + l_s \\ &= 3^2 p \frac{1}{2} \text{ für } l_j = l - l_s \end{aligned}$$

Die magnetische Quantenzahl  $j_z$  wird nicht angegeben, da alle Zustände, die sich nur durch  $j_z$  unterscheiden, die gleiche Energie besitzen.

Sowohl der Zustand  $\Psi_{n, l_m, l_j, s_z}$  als auch die Energie  $E_{n, l_m, l_j, s_z}$  als auch der Term  $\frac{1}{h} E_{n, l_m, l_j, s_z}$  werden durch eine Angabe wie  $3^2 p \frac{3}{2}$  gekennzeichnet.

Entsprechend der Multiplizität  $\nu = 2l_s + 1$  kann  $l_j$  ja  $\nu$  verschiedene Werte annehmen. Die Gesamtheit dieser Werte bei sonst unveränderten Quantenzahlen bildet ein Multiplett.

## 17 Störungen

Bisher wurde ein sozusagen sich selbst überlassenes Atom betrachtet. Wirken auf das Atom äußere elektrische und magnetische Felder ein, so ändern sich seine Energieniveaus und Zustände. Die äußeren Felder sind im allgemeinen klein gegenüber den inneratomaren. Die Energieniveaus werden durch sie nur ein wenig verschoben.

Die Hamilton-Operator-Gleichung für die stationären Zustände

$$\tilde{H} \Psi = E \Psi$$

kann man dann schreiben

$$(\tilde{H}^0 + \tilde{H}') \Psi = E \Psi$$

$\tilde{H}^0$  ist der Operator des ungestörten System.  $\tilde{H}'$  ist der Störoperator. Die gesuchten Eigenfunktionen kann man nach den ungestör-

ten Funktionen entwickeln.

$$\Psi(x) = \sum^n c_n \Psi_n(x)$$

171 Der Zeeman-Effekt

-----

Als Zeeman-Effekt bezeichnet man die Aufspaltung des Energieniveaus im Magnetfeld.

Die m- oder j-Entartung im Zentralfeld beruht darauf, daß die Zustände, die sich nur durch verschiedene Orientierungen des Bahn- oder Gesamtdrehimpulses bezüglich einer Vorzugsrichtung unterscheiden, die gleiche Energie haben. Es besteht keine physikalisch ausgezeichnete Richtung. Ein magnetisches Gleichfeld schafft eine solche Vorzugsrichtung. Diese sei die z-Richtung. Die Entartung wird aufgehoben.

Die Energie eines magnetischen Dipols  $m_B$  im Magnetfeld  $B$  ist

$$E_B = m_B B \cos(\angle m_B / B)$$

Die Energie eines Elektrons im Magnetfeld setzt sich zusammen aus der internen Energie ohne Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment - beschrieben durch  $\tilde{H}^0$  -, der Wechselwirkungsenergie zwischen Spin- und Bahnmoment - beschrieben durch  $\tilde{H}' = H'$  - und der Energie <sup>von</sup> zwischen Spin- und Bahnmoment im äußeren Magnetfeld - beschrieben durch  $\tilde{H}'' = H''$ .

Der Hamilton-Operator ist

$$\tilde{H} = \tilde{H}^0 + \tilde{H}' + \tilde{H}'' = \tilde{H}^0 + H' + H''$$

Zwei Fälle können unterschieden werden:

- a) Spin- und Bahnmoment sind nicht (oder vernachlässigbar schwach) miteinander gekoppelt

$$H' \ll H'' \quad \tilde{H} = \tilde{H}^0 + H''$$

- b) Spin- und Bahnmoment sind miteinander gekoppelt und bilden den Gesamtdrehimpuls  $j$ . Die Energien der Einzelmomente  $m$  und  $l$  im Magnetfeld sind vernachlässigbar klein gegenüber der des Gesamtmomentes  $j$ .

$$\tilde{H}'' < H' \quad \tilde{H} = \tilde{H}^0 + H'$$

(sehr schwaches Feld)

a) Der einfache Zeeman-Effekt (normaler Effekt)

$$\tilde{H} = \tilde{H}^0 + H'' \quad \mathcal{L} = B = B_z$$

$$H'' = (m_B + \delta_B) \mathcal{L} = -\frac{e}{2\mu} (m + 2\delta) \mathcal{L}$$

$$= \frac{-e}{2\mu} [m_z + 2\delta_z] B = -\frac{e\hbar}{2\mu} B (m_z + 2s_z)$$

$$\tilde{H} = \tilde{H}^0 - \beta B (m_z + 2s_z)$$

Die stationären Zustände werden mittels der Schrödinger-Gleichung bestimmt

$$\tilde{H}^0 \Psi - \beta \cdot B (m_z + 2s_z) \Psi = E \Psi$$

Die Eigenwerte dieser Gleichung setzen sich additiv zusammen aus der Energie  $E^0$  des ungestörten Atoms und der Zusatzenergie

$\delta E_{m_z, s_z}$

$$E_{n, l_m, m_z} = E_{n, l_m} + \delta E_{m_z, s_z}$$

Entsprechend den beiden möglichen Werten von  $s_z = \pm \frac{1}{2}$  wird

$$\delta E_{m_z}^I = -\beta B (m_z + 1) \quad \delta E_{m_z}^{II} = -\beta B (m_z - 1)$$

Der Abstand der beiden Niveaus ist also

$$(1) \quad \Delta E_{m_z} = (\delta E_{m_z}^I - \delta E_{m_z}^{II}) = 2\beta B$$

Er ist proportional der magnetischen Induktion  $B$  oder der magnetischen Feldstärke  $H = \frac{B}{\mu_0}$  ( $\mu_0$  = Permeabilität des freien Raumes).

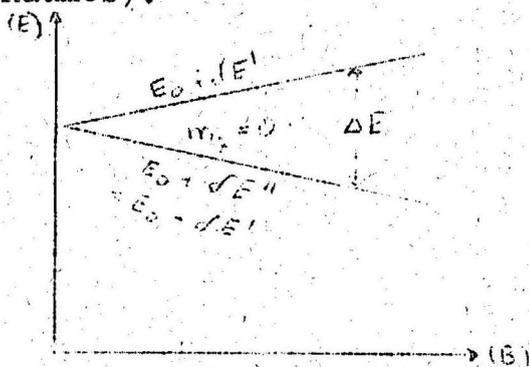


Abb. 171.1a

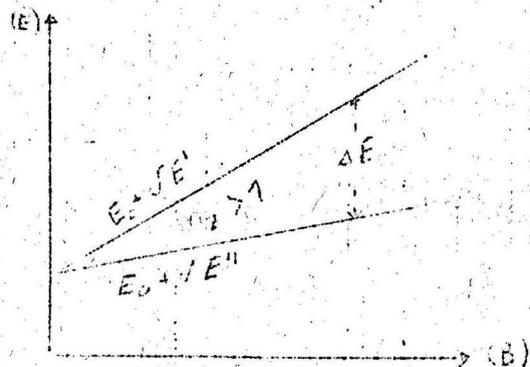


Abb. 171.1b

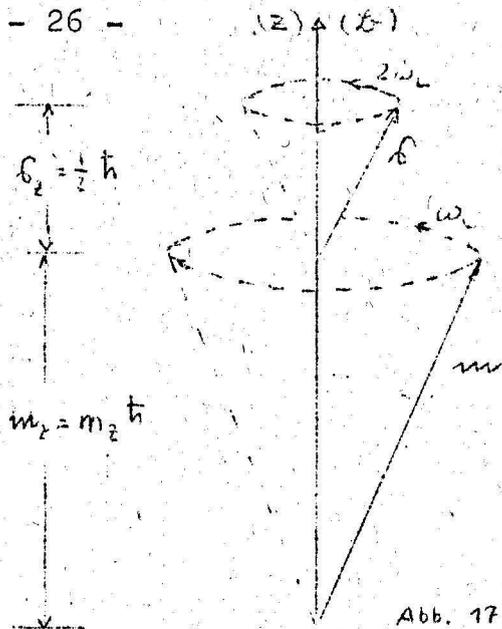


Abb. 171.2

Die Größe  $-\frac{e}{2m} B$  hat die Dimension einer Frequenz. Sie ist die sogenannte Larmorfrequenz  $\omega_L$ , das ist die Frequenz, mit der nach klassischer Vorstellung das Bahnmoment um die z-Richtung (=B-Richtung) präzediert.

In gleicher Weise präzediert auch das Spinnmoment, allerdings mit der doppelten Frequenz, da

$$\gamma = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} = -\frac{e}{m}$$

Bahnmoment  $\mu_m = \frac{m_s}{m} = -\frac{e}{2m} B$

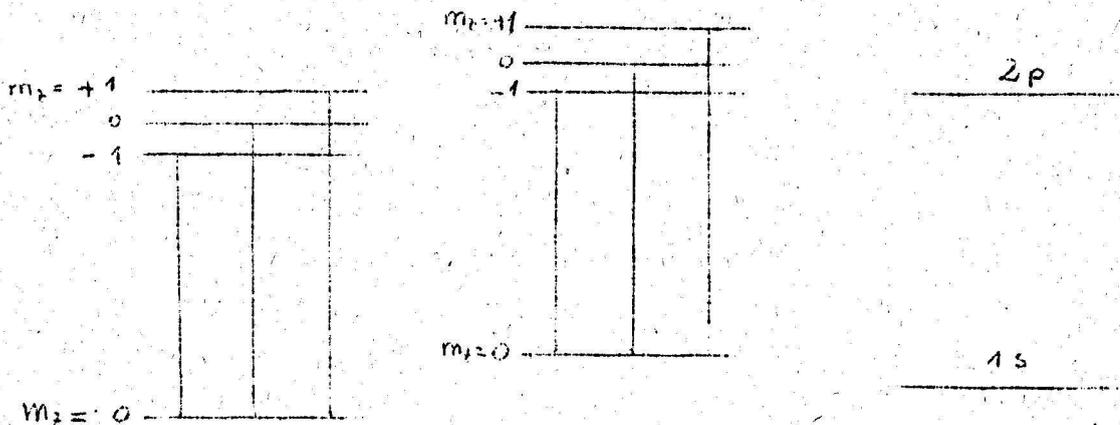
Der Hamilton-Operator kann daher auch geschrieben werden

$$\tilde{H} = \tilde{H}^0 + \hbar \omega_L (m_z + 2s_z)$$

( 2 )

$$\omega_L = -\frac{e}{2m} B = -\frac{\beta}{\hbar} B \quad (B = B_z)$$

Ein Energieterm spaltet  $2(2l_m + 1)$ -fach auf. 2-fach durch die beiden möglichen Spinorientierungen,  $(2l_m + 1)$ -fach durch die Aufhebung der m-Entartung durch das Magnetfeld.



$$S_z = -\frac{\hbar}{2} \quad 1^2 S_{-\frac{1}{2}} \quad S_z = +\frac{\hbar}{2} \quad 1^2 S_{+\frac{1}{2}}$$

Abb. 171.3

b) Der zusammengesetzte Zeeman-Effekt (anomaler Effekt)

$$\tilde{H} = \tilde{H}^0 + H'$$

Wie beim einfachen Zeeman-Effekt setzt sich der Eigenwert des gestörten Zustandes additiv aus der ungestörten Energie  $E_n$ ,  $l_m$  und der Zusatzenergie  $\mathcal{E}$  zusammen.

Es interessiert nur  $\mathcal{E}$ .

Das Bahnmoment  $\vec{m}$  und das Spinnmoment  $\vec{s}$  bilden das Gesamtimpuls-  
moment  $\vec{j}$ . Der Störoperator wird

$$\tilde{H}' = H' = -\frac{e\hbar}{2\mu} \mathbf{B} \cdot (m_z + 2s_z)$$

$$(3) \quad H' = \frac{-e\hbar}{2\mu} \mathbf{B} (j_z + s_z) = \omega_L \hbar (j_z + s_z)$$

Durch Umrechnen wird

$$(4) \quad j_z + s_z = j_z \left(1 + \frac{|\vec{j}|^2 - |\vec{m}|^2 + |\vec{s}|^2}{2|\vec{j}|^2}\right)$$

Setzt man ein

$$|\vec{j}|^2 = l_j(l_j+1)$$

$$|\vec{m}|^2 = l_m(l_m+1)$$

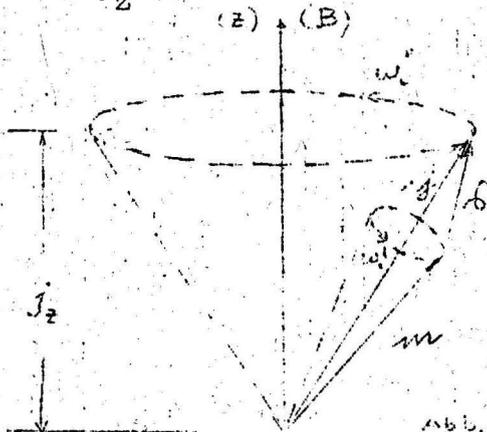
$$|\vec{s}|^2 = l_s(l_s+1)$$

so erhält man die Störenergie - das sind die Eigenwerte des  
Störoperators  $H'$  - zu

$$(5) \quad \mathcal{E}_{n, l_m, l_j, j_z} = \hbar \omega_L j_z g = -\beta g j_z B = j_{B_z} B$$

$$(6) \quad g = 1 + \frac{l_j(l_j+1) - l_m(l_m+1) + (l_s+1)}{2l_j(l_j+1)}$$

$g$  ist der sogenannte LANDE'sche  $g$ -Faktor. Jedes Niveau spaltet  
in  $(2j_z+1)$ -Linien auf.



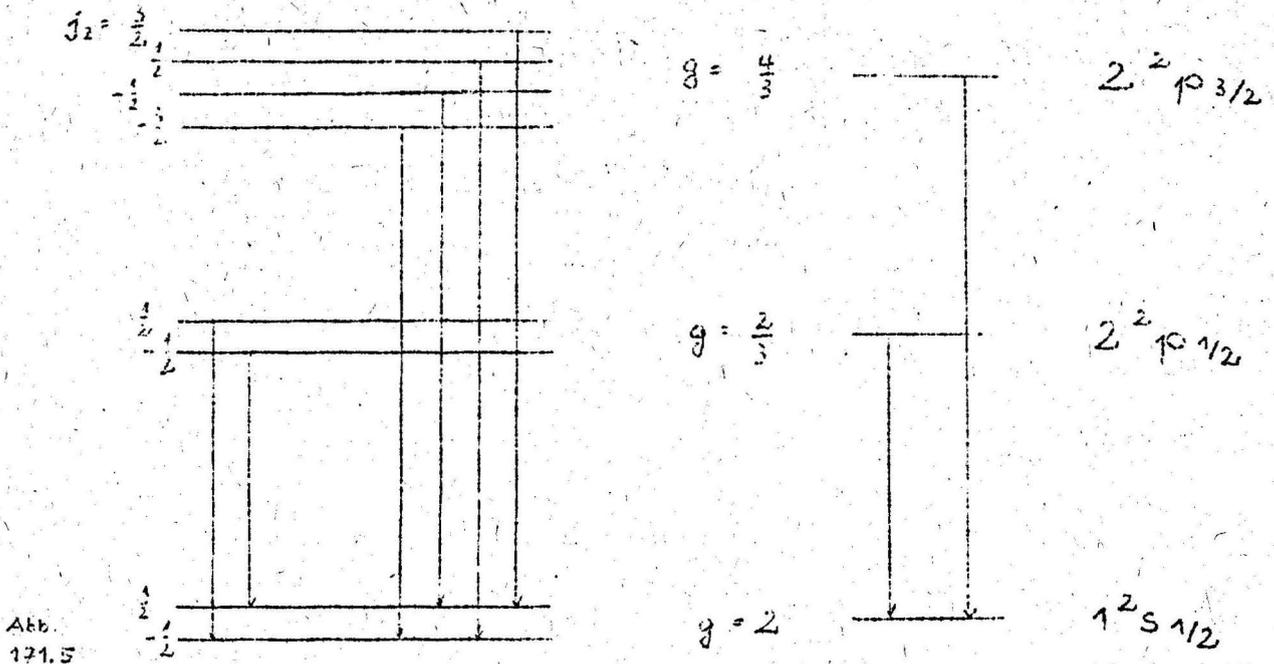
Der LANDE'sche  $g$ -Faktor besagt:  
Während bei einem freien Elek-  
tron im Grundzustand ( $l_m = 0$ ,  
 $l_j = l_s$ ) der Abstand zweier be-  
nachbarter Niveaus

$$\Delta E = g\beta(s_z - s_z'')B = 2\beta B \quad (\Delta s_z = 1, g=2)$$

ist, ist in angeregten Zustän-  
den ( $l_m \neq 0$ ) durch den Einfluß

der Bahnmomente der Abstand zweier benachbarter Niveaus

$$(7) \quad \Delta E = g\beta(j_z' - j_z'')B = g\beta B \quad (\Delta j_z = 1, g \neq 2)$$



Die Bahn- und Spinnmomente  $m$  und  $s$  präzedieren mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  um das Gesamtmoment  $J$ . Dieser Präzessionskegel präzediert seinerseits um die Richtung von  $B$ , bzw. um die  $z$ -Achse, ebenfalls mit der Kreisfrequenz  $\omega_L$ .

c) Die klassische Bewegungsgleichung für das Elektron mit den Bewegungsgrößen  $m$  und  $s$  und den magnetischen Momenten  $m_B$  und  $s_B$  im Magnetfeld lautet für den Fall, daß  $m$  und  $s$  nicht gekoppelt sind

$$L = \frac{d}{dt} (m + s) = (m_B + s_B) \times \mathcal{L}$$

$L$  ist das Drehmoment.

$$\frac{d}{dt} [\hbar (\vec{m} + \vec{s})] = -\mathcal{B} \cdot (\vec{m} + 2\vec{s}) \times \mathcal{L}$$

$$\frac{d}{dt} (\vec{m}) = -\frac{\mathcal{B}}{\hbar} (\vec{m} \times \mathcal{L})$$

$$\frac{d}{dt} (\vec{s}) = -2 \frac{\mathcal{B}}{\hbar} (\vec{s} \times \mathcal{L})$$

Die Lösungen dieser Diff.-Gleichung sind

$$(8) \quad \begin{aligned} \vec{m} &= \vec{m}_0 e^{i\vec{\omega}t} & \vec{\omega} &= \frac{\mathcal{B}}{\hbar} \mathcal{L} \\ \vec{s} &= \vec{s}_0 e^{i\vec{\omega}t} & \vec{\omega} &= 2 \frac{\mathcal{B}}{\hbar} \mathcal{L} \end{aligned}$$

Für den Fall, daß  $m$  und  $s$  gekoppelt sind, sieht die Rechnung folgendermaßen aus

$$L = \frac{d}{dt}(m\delta) = \frac{d}{dt}(j) = (m_B + \delta_B) \times L = j_B \times L$$

$$m + \delta = j \quad (m_B + \delta_B) = j_B$$

$$\hbar \frac{d}{dt}(\vec{j}) = -\beta (\vec{j} + \vec{s}) \times L = -g\beta \vec{j} \times L$$

$$\vec{j} = \vec{m} + \vec{s} \quad \vec{j} + \vec{s} = g\vec{j}$$

$$(9) \quad \vec{j} = j_0 e^{i\omega t} \quad \vec{\omega} = \frac{g\beta}{\hbar} L = -\gamma L$$

### 172 Der Stark-Effekt

Als Stark-Effekt bezeichnet man die Aufspaltung der Energieniveaus im elektrischen Feld. Dieses Feld hebt die  $n^2$ -fache od.  $(2l_m+1)$ -fache Entartung der Zustände auf.

Der Hamilton-Operator des ungestörten Atoms im Zentralfeld ist mit Gl. (13.1)

$$\tilde{H}^0 = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(r).$$

$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$  ist die potentielle Energie des Elektrons.

Nun wirke ein schwaches elektrisches Gleichfeld  $\vec{F}$  in z-Richtung. Sei  $\vec{y}_z = \vec{r} = F$ . Es erhöht die potentielle Energie des Elektrons um  $ezF = -D_z F$ .

$\mathcal{D} = -e\vec{r}$  ist das elektrische Dipolmoment des Elektrons, wenn  $\vec{r}$  der Radiusvektor vom Atomkern zum Elektron ist.  $D_z$  ist die z-Komponente von  $\mathcal{D}$ .

Die Schrödinger-Gleichung für das gestörte Atom lautet

$$(10) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + [U(r) - D_z F] \Psi = E \Psi$$

#### a) Der normale Stark-Effekt

In einem wasserstoffähnlichem Atom wird die Energie eines Zustandes  $\Psi_{n, l_m, m_z, s_z}$  durch Angabe der Quantenzahlen  $n$  und  $l_m$  vollständig bestimmt. Die Zustände  $\Psi_{n, l_m}$  sind  $(2l_m+1)$ -fach entartet.

Das elektrische Dipolmoment  $D_z$  eines solchen Zustandes ist gleich der Summe der zwischen den einzelnen Zuständen  $\Psi_{n, l_m, m_z}$

wirkenden Momente  $D_Z(m_Z, m_Z')$ . Diese sind beim ungestörten wasserstoffähnlichem Atom null,  $D_Z^0(m_Z, m_Z') = 0$ .

Es tritt daher keine dem elektrischen Feld proportionale Niveaufenspaltung ein, wohl aber macht sich ein anderer Effekt bemerkbar. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes ändern Elektron und Kern ihre Positionen. Der Kern wandert in Richtung des Elektrons gegen die Richtung des Feldes. Das Atom wird deformiert.

Die Wellenfunktion lautet nunmehr

$$\Psi_{n, l_m, m_Z} = \Psi_{n, l_m, m_Z}^0 + U_{n, l_m, m_Z} + \dots$$

$U_{n, l_m, m_Z}$  ist ein dem Feld  $F$  proportionales Zusatzglied. Das deformierte Atom hat ein elektrisches Dipolmoment und zwar ist dieses proportional dem elektrischen Feld.

Wächst das Feld von 0 auf  $F$  an, so leistet es die Polarisationsarbeit

$$(11) \quad E = - \int_0^F \alpha F dF = - \frac{\alpha}{2} F^2$$

Diese ist gleich der Zusatzenergie des gestörten Atoms.

Es tritt ein quadratischer Stark-Effekt auf. Er wird der normale genannt.

#### b) Der anomale Starkeffekt

Er tritt beim Wasserstoffatom auf. Dessen Zustände sind  $n^2$ -fach entartet. Die Energie  $E_n$  eines Zustandes ist vollständig bestimmt durch die Angabe der Quantenzahl  $n$ . Zur  $m$ -Entartung tritt eine  $l$ -Entartung. Das hat zur Folge, daß auch das ungestörte Wasserstoffatom ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Dieses ist sehr viel stärker als die Momente, die sich bei der Deformation des Atoms durch ein schwaches Feld einstellen. In solchem Feld zeigt das Wasserstoffatom einen linearen Starkeffekt. Man nennt ihn den anomalen.

### 18 Atome mit mehr als einem Valenzelektron

Der Zustand eines Elektrons (im Zentralfeld) wird durch die vier Quantenzahlen  $n$ ,  $l_m$ ,  $m_z$ ,  $s_z$  vollständig angegeben. Nach einem zuerst von PAULI formulierten Gesetz ist in einem jeden solchen Zustand  $\psi_{n, l_m, m_z, s_z}$  eines Systems höchstens ein Elektron. Daraus ergibt sich, daß in einem Atom mit mehreren Elektronen zu jedem  $n$  nur eine bestimmte Zahl von Elektronen gehört, nämlich  $2n^2 = N$ . Dies ergibt sich aus

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \quad 0 \leq l_m \leq n-1 \quad -l_m \leq m_z \leq l_m \quad N = 2 \sum_{l_m=0}^{n-1} (2l_m+1) = 2n^2$$

Die Gesamtheit dieser  $n^2$  Elektronen nennt man eine "Schale". Diese Schalen werden durch große Buchstaben gekennzeichnet.

$$n = 1 \hat{=} K$$

$$n = 2 \hat{=} L$$

$$n = 3 \hat{=} M \quad \text{usf.}$$

Für diese Schalen ergibt sich das Besetzungsschema nach Abb. 18.1a oder 18.1b

Schale	$n$	$l_m$	$m_z$	$s_z$	$N_e$	$N_n$	$N_n$
K	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2	$(1s)^2$
L	2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	8	$(2s)^2 (2p)^6$
	2	1	$0, \pm 1$	$\pm \frac{1}{2}$	6		
M	3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	18	$(3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10}$
	3	1	$0, \pm 1$	$\pm \frac{1}{2}$	6		
	3	2	$0, \pm 1, \pm 2$	$\pm \frac{1}{2}$	10		

Abb. 181a

Abb. 181b

In einer vollbesetzten Schale kompensieren sich sowohl die Spin- wie auch die Bahnmomente

$$\text{d.h. } \sum_K \vec{m}_K = 0 \quad \sum_K \vec{s}_K = 0$$

Außerdem schirmen diese Schalen die Elektronen der äußeren, nicht vollbesetzten Schalen vom Kern ab.

Auf jedes Elektron wirkt nur eine reduzierte Kernladung.

Die Elektronen der äußeren Schale bestimmen die Energie des Atoms. Die Wechselwirkung zwischen den Momenten der Valenzelektronen ist dergestalt, daß sich die einzelnen Bahnmomente  $m_K$  vektoriell zu einem Gesamtbahnmoment addieren,

$$(1) \quad \sum_K m_K = \delta \delta l$$

ebenso die einzelnen Spins  $s_K$  zu einem Gesamtspin.

$$(2) \quad \sum_K s_K = \delta$$

Die vektorielle Summe dieser resultierenden Momente ist das Gesamtimpulsmoment.

$$(3) \quad J = \sum_K m_K + \sum_K s_K = \delta \delta l + \delta$$

Die diese Momente beschreibenden Quantenzahlen sind große Buchstaben. Es besteht folgende Zuordnung

$$(4) \quad \begin{array}{llll} |J|^2 = \hbar^2 L_J(L_J+1) & J_z = \hbar J_z & -L_J \leq J_z \leq L_J & J = \hbar \vec{J} \\ |\delta \delta l|^2 = \hbar^2 L_M(L_M+1) & \delta \delta l_z = \hbar M_z & -L_M \leq M_z \leq L_M & \delta \delta l = \hbar \vec{M} \\ |\delta|^2 = \hbar^2 L_S(L_S+1) & \delta_z = \hbar S_z & -L_S \leq S_z \leq L_S & \delta = \hbar \vec{S} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} L_S = 0, 1, 2, \dots \text{ oder } L_S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \\ L_M = 0, 1, 2, \dots \\ L_J = 0, 1, 2, \dots \text{ oder } L_J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \end{array}$$

Der Zustand oder Term des mehrwertigen Atoms wird wie der des einwertigen angegeben.

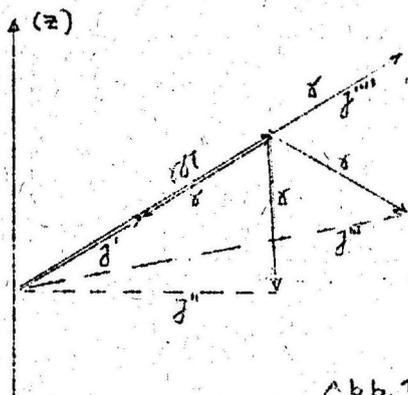


Abb. 18.2

Beispiel: Das Atom habe 5 Valenzelektronen. Für das resultierende Bahnmoment sei  $L_M = 3$ , für das Spinmoment sei  $L_S = 3/2$ .  $\delta \delta l$  und  $\delta$  können verschiedene Richtungen zueinander haben. Die möglichen Richtungen sind eingeschränkt durch die Bedingung, daß zwei einander folgende Quantenzahlen  $L_J$  sich um 1 unterscheiden müssen.

Die Zahl der erlaubten Richtungen ist die Multiplizität  $\nu$

$$\nu = 2L_S + 1 \quad L_S = 3/2 \quad \nu = 4$$

Der Zustand  $\Psi_{L_M}$  ist ein Quartett. Die Hauptquantenzahl wird nicht angegeben. Die vier Zustände des Quartetts sind

$${}^4F_{\frac{9}{2}} \quad {}^4F_{\frac{7}{2}} \quad {}^4F_{\frac{5}{2}} \quad {}^4F_{\frac{3}{2}}$$

Der große Buchstabe gibt das Gesamtbahnmoment an.  $F \hat{=} L_M = 3$ . Die Ziffer links oben gibt die Multiplizität  $\nu$  und damit den Spin  $L_S$  an,  $L_S = \frac{\nu-1}{2}$ , Die Ziffer rechts unten gibt das Gesamtimpulsmoment an.

In einem Magnetfeld spaltet jeder dieser Zustände nochmal auf in  $(2L_J+1)$  Zustände.

Normalerweise befindet sich das ungestörte Atom im Grundzustand, das ist der Zustand geringster Energie.

z.B.: H:  ${}^2S_{1/2}$  He:  ${}^1S_0$  C:  ${}^3P_0$  Ne:  ${}^1S_0$  Cr:  ${}^7F_3$  Cr<sup>+++</sup>:  ${}^4S_{3/2}$

### 19 Molekülspektren

Die Bewegung von Elektronen im Feld von Molekülen kann näherungsweise behandelt werden wie die im Feld von Atomen. Den entsprechenden Energien überlagern sich die Energien, die von der relativen Bewegung der Atome des Moleküls gegeneinander herrühren. Diese Bewegung ist Schwingung und Rotation. Sie soll hier für ein zweiatomiges Molekül näher untersucht werden. Die Atome seien A und B, ihre Massen  $\mu_A + \mu_B$ . Die Translationsbewegung kann behandelt werden wie die eines materiellen Punktes mit der Masse  $\mu' = \mu_A + \mu_B$ . Sie interessiert nicht weiter. Die relative Bewegung der Atome zueinander mit der Wechselwirkungsenergie  $U(r)$  kann behandelt werden wie die Bewegung eines materiellen Punktes mit der Masse  $\mu_G$  im Feld einer Zentralkraft  $U(r)$ .

$$\frac{1}{\mu_G} = \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B}$$

Der Hamilton-Operator für die relative Bewegung lautet daher genauso wie der für die Bewegung eines Elektrons im Zentralfeld.

$$\tilde{H} = \tilde{T}_r + \frac{\tilde{m}^2}{2\mu_G r^2} + U(r)$$

Wie beim Elektron kann man die Wellenfunktion wieder aufspalten in einen von  $r$  und einen von  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängigen Teil, wobei zur Unterscheidung jetzt die Indizes als große Buchstaben geschrieben werden.

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{L_M}(\vartheta, \varphi)$$

$Y_{L_M}$  ist wieder die Kugelfunktion und enthält die Abhängigkeit von den Winkeln des Polarkoordinatensystems.

$R(r)$  ist die noch zu bestimmende Funktion für die Radialbewegung. Mit  $R = \frac{u}{r}$  wird

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_G} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 \cdot L_M(L_M+1)}{2\mu_G r^2} + U \right] u = Eu$$

Der geklammerte Ausdruck stellt die Energie der Radialbewegung dar.

$$E_L(r) = \frac{\hbar^2}{2} \frac{L_M(L_M+1)}{\mu_G r^2} + U(r)$$

Durch den Verlauf von  $U(r)$  und damit von  $E_L(r)$  unterscheidet sich dieses Problem von dem der Bewegung des Elektrons im Zentralfeld.

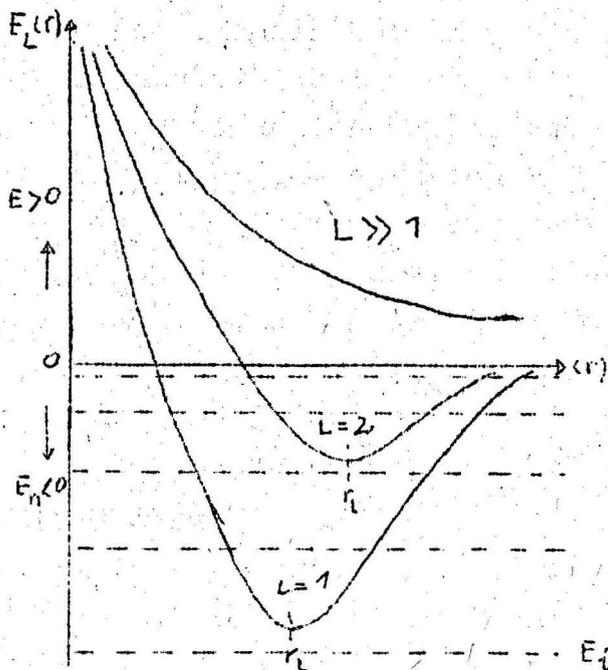


Abb. 19.1

Den Verlauf von  $E_L(r)$  zeigt Abb. 19.1. Sei  $L_M = 0$  und damit  $E_L(r) = U(r)$ . Bei großer Entfernung voneinander ziehen sich die Atome aufgrund ihrer Massen an. Die Anziehungskraft nimmt zu, bis bei  $r_L$  eine Gleichgewichtslage erreicht ist.

Von da an wirkt die Abstoßungskraft der gleichnamigen Ladungen der Atome so stark, daß die Anziehungskraft abnimmt und schließlich die Abstoßungskraft überwiegt. Im Grundzustand ist das Mo-

lekül in seiner Ruhe- oder Gleichgewichtslage.

In höheren Zuständen ( $r = r_L$ ) schwingt das Molekül entsprechend den Schnittpunkten des betreffenden Energieniveaus mit der Ortskurve der potentiellen Energie. Diese Schwingung soll hier nicht weiter behandelt werden.

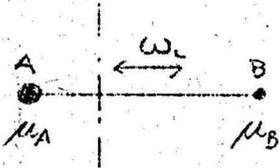


Abb. 19.2

Bei  $L > 0$  ändert sich  $E_L(r_L)$ . Die Ruheenergie strebt gegen null und  $r_L$  gegen  $\infty$ . Dieser Grenzwert wird bei irgend einem  $L$  erreicht. Das Molekül ist dissoziiert, aus dem diskreten Energiespektrum ( $E < 0$ ) wird ein kontinuierliches ( $E > 0$ ).

Die Zunahme von  $L$  drückt den Einfluß der Rotation aus. Je stärker die Rotation ist, (je größer  $L$ ), desto schwächer ist die Bindung des Moleküls.

Berechnung des Energiespektrums für kleine  $L_M$ -Werte (s. Abb. 19.3)

In der Umgebung des Minimums  $r_L$  ist  $E_L(r) \approx U(r)$

Aus

$$\frac{dE_L}{dr} = \frac{dU}{dr} - \frac{\hbar^2 L_M(L_M+1)}{u_G r^3} = 0$$

ist  $r_L$  zu bestimmen. Bei  $r \approx r_L$  wird  $E_L(r)$  durch die nach dem 2. Differential-Quotienten abgebrochene Reihe

$$E_L(r) = E_L(r_L) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2}{dr^2} [E_L(r)] \right|_{r_L} \cdot (r-r_L)^2$$

dargestellt.

Nach der Substitution

$$x = r - r_L$$

$$I_L = u_G r_L^2 \quad (\text{Trägheitsmoment})$$

$$u_G \omega_L^2 = \left. \frac{d^2}{dr^2} [E_L(r)] \right|_{r_L}$$

ist folgende Gleichung zu lösen

$$-\frac{\hbar^2}{2u_G} \frac{d^2 u}{dx^2} + \left[ U(r_L) + \frac{\hbar^2 L_M(L_M+1)}{2I_L} + (1/2)u_G \omega_L^2 x^2 \right] u = Eu$$

Die Eigenwerte dieser Gleichung bilden das Energiespektrum des Moleküls. Es wird

$$E_{N, L_M} = U(r_L) + \hbar \omega_L (N+1/2) + \frac{\hbar^2 L_M (L_M+1)}{2I_1}$$

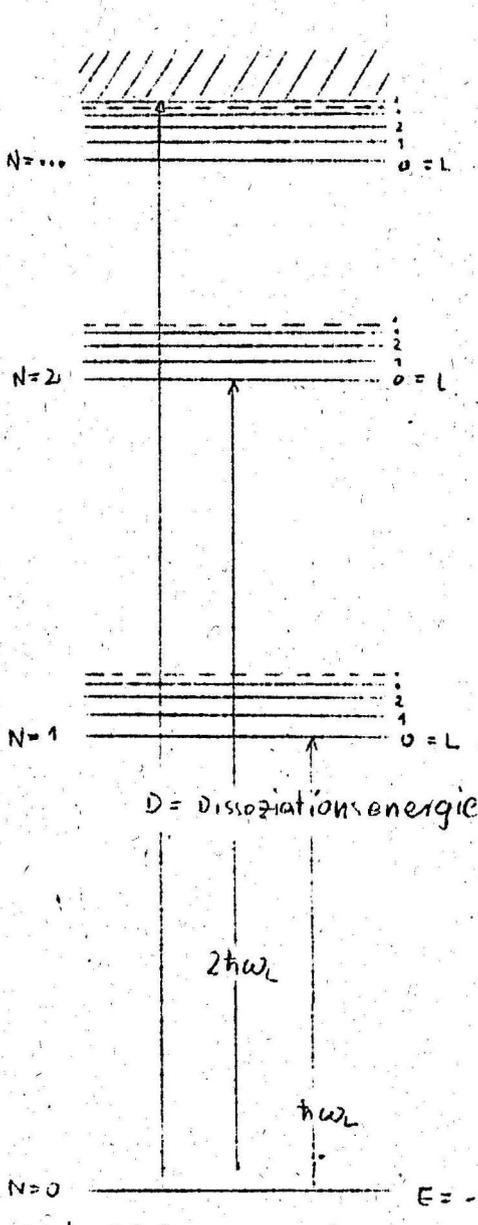
mit  $N = 0, 1, 2, 3, \dots$

$L_M = 0, 1, 2, 3, \dots$

Die Eigenfunktionen des Moleküls sind

$$\Psi_{N, L_M, M_Z}(r, \sigma, \varphi) = \frac{1}{r_L} u_N(r) \cdot Y_{L_M, M_Z}(\sigma, \varphi)$$

Die Energieterme sind folgendermaßen zu deuten



$\uparrow E > 0$   
 $\rightarrow E=0$   
 $\downarrow E < 0$

$\frac{\hbar^2 L_M (L_M+1)}{2I_1}$  ist Rotationsenergie

$U(r_L) + \hbar \omega_L (N+1/2)$  ist Schwingungsenergie

$\omega_L$  ist Schwingungsfrequenz

Die Rotationsenergie ist wesentlich geringer als die Schwingungsenergie. Auch diese ist klein gegenüber der Elektronenenergie. Jedem Niveau der Elektronenenergie überlagert sich daher ein Schwingungsbandenspektrum, das seinerseits aus einer Folge von Rotationsbanden besteht.

Ein Molekülspektrum ist sehr unübersichtlich. Dies um so mehr, als zwischen Molekül- und Elektronenenergie eine schwache Kopplung besteht. Eine Änderung der Molekülenergie bewirkt auch eine geringe Änderung der Elektronenenergie und umgekehrt. Es muß daher eigentlich das Molekül immer als Ganzes betrachtet werden.

Abb. 19.3

## 2 Übergänge

21 Fourier-Transformation

Ein zeitlicher Verlauf irgendeiner Größe soll in sein Frequenzspektrum zerlegt werden. D.h. sein endlich langer Verlauf in der Zeit soll aus vielen unendlich langen monochromatischen Wellen verschiedener Frequenzen aufgebaut werden.

Diese Aufgabe wird durch die Fourier-Transformation  $[f(t) \rightarrow \varphi(\omega)]$  gelöst und zwar für periodisch wiederkehrende Ereignisse durch Entwicklung von  $f(t)$  in eine Fourier-Reihe, für einmalige Ereignisse durch Entwicklung in ein Fourier-Integral.

Die Fourier-Reihe besteht aus diskreten Frequenzen, das Fourier-Integral aus einer kontinuierlichen Folge von Frequenzen.

## 1) Fourier-Reihe

Die Funktion  $f(x)$  soll im Intervall  $x_1 \div x_2$  in ihrem ganzen Verlauf durch  $g(x)$  so angenähert werden, daß der mittlere quadratische Fehler  $M$  ein Minimum wird.

$$M = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} [g(x) - f(x)]^2 dx$$

Sei

$$g(x) = a_1 g_1(x) + a_2 g_2(x) + \dots + a_n g_n(x)$$

Für die Koeffizienten  $a_e$  gilt

$$\frac{\partial M}{\partial a_e} = \frac{1}{x_2 - x_1} \frac{\partial}{\partial a_e} \int_{x_1}^{x_2} (g-f)^2 dx = \frac{2}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} (g-f) \frac{\partial g}{\partial a_e} dx = 0$$

$$\frac{\partial g(x)}{\partial a_e} = g_e(x)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} g_e(x) f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} g_e g dx = \sum_k \int_{x_1}^{x_2} g_e g_k dx$$

O.B.d.A. kann man zwei Forderungen an die Funktionen  $g_e$  stellen.

a) Die Funktionen sollen orthogonal sein

$$(1) \quad \int_{x_1}^{x_2} g_e g_k dx = 0 \quad e \neq k$$

b) Die Funktionen sollen normiert sein

$$(2) \int_{x_1}^{x_2} g_1^* g_K dx = 1 \quad 1 = K$$

Die Bestimmungsgleichung für  $a_1$  lautet damit

$$(3) a_1 = \int_{x_1}^{x_2} g_1(x) f(x) dx$$

Die gesuchte Näherungsfunktion  $g(x)$  wird damit

$$(4) g(x) = \frac{1}{n} \sum_{K=1}^n g_K(x) \int_{x_1}^{x_2} g_K(x) f(x) dx \approx f(x)$$

Sei  $f(x)$  eine zeitabhängige Funktion  $f(t)$

$$f(x) = f(t)$$

Als Summanden der Näherungsfunktion  $g(t)$  wählt man dann oft harmonische Schwingungen, d.h. man bestimmt das Frequenz (-Amplituden) -Spektrum der Funktion  $f(t)$ ; man führt eine harmonische Analyse durch. Die Fourier-Reihe lautet dann:

$$(5) g(t) = a_0 + \sum_{K=1}^n a_K \cos K\omega t + \sum_{K=1}^n b_K \sin K\omega t$$

Da die Normierungsbedingung gilt, sind die Funktionen  $g_1(t)$  nicht identisch mit den sinus- und cosinus-Funktionen, vielmehr müssen die letzteren noch mit einem Faktor  $N^2$  multipliziert werden.

$$N^2 \int_0^{\tau} \cos^2 \omega t dt = 1 \quad N^2 = \frac{2}{\tau} \quad 0 < \omega$$

$$N^2 = \frac{1}{\tau} \quad 0 = \omega$$

$$N^2 \int_0^{\tau} \sin^2 \omega t dt = 1 \quad N^2 = \frac{2}{\tau}$$

Nimmt man diese Faktoren mit in die Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_K$ ,  $b_K$  so erhält man

$$(6) a_0 = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} f(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{\omega t_0}^{\omega t_0 + 2\pi} f(\omega t) d(\omega t)$$

$$a_K = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} f(t) \cos(K\omega t) dt = \frac{1}{\pi} \int_{\omega t_0}^{\omega t_0 + 2\pi} f(\omega t) \cos(K\omega t) d(\omega t)$$

$$b_K = \frac{2}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} f(t) \sin(K\omega t) dt = \frac{1}{\pi} \int_{\omega t_0}^{\omega t_0 + 2\pi} f(\omega t) \sin(K\omega t) d(\omega t)$$

Oft ist es zweckmäßiger, statt mit sinus- oder cosinus-Funktionen mit Exponentialfunktionen zu rechnen. Nach Zwischenrechnung erhält man die Fourier-Reihe zu

$$(7) \quad g(t) = \sum_{\substack{K \\ -n}}^{+n} c_K e^{iK\omega t} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} f(t) e^{-iK\omega t} dt = c_K$$

$$g(t) = \sum_{\substack{K \\ -n}}^{+n} \left[ e^{iK\omega t} \cdot \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} f(t) e^{-iK\omega t} dt \right]$$

Für  $n \rightarrow \infty$  wird  $g(t) \rightarrow f(t)$

$$f(t) = \sum_{\substack{K \\ -\infty}}^{+\infty} c_K e^{iK\omega t}$$

$$c_K = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} f(t) e^{-iK\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{\omega t_0}^{\omega t_0 + 2\pi} f(\omega t) e^{-iK\omega t} d(\omega t)$$

## 2. Fourier-Integral

In der Fourier-Reihe ist  $\frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi}$ . Der Abstand zweier Spektrallinien ist  $(K+1)\omega - K\omega = \omega$ . Dieser Abstand werde nun  $\Delta\omega$  genannt; so daß  $\Delta\omega = \frac{2\pi}{\tau}$ . Die Kreisfrequenz  $K\omega$  werde  $\omega_K$  genannt, so daß  $\omega_K = K\omega$ . Die Fourier-Reihe lautet damit

$$f(t) = \sum_{\substack{K \\ -\infty}}^{+\infty} \left[ e^{i\omega_K t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{+\frac{\tau}{2}} f(t) e^{-i\omega_K t} dt \right] \Delta\omega$$

Das Integral ist bestimmt und daher keine Funktion von  $t$ , wohl aber von  $\omega_K$ . Mit

$$\vartheta(\omega_K) = e^{i\omega_K t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{+\frac{\tau}{2}} f(t) e^{-i\omega_K t} dt$$

wird

$$f(t) = \sum_{\substack{K \\ -\infty}}^{+\infty} \vartheta(\omega_K) \Delta\omega$$

Für  $\tau \rightarrow \infty$  wird aus  $\Delta\omega \rightarrow d\omega$  und aus der Summe ein Integral. Bei  $\omega_K$  kann man den Index fortlassen.

$$\begin{aligned}
 (8) \quad f(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\omega) d\omega \\
 \text{oder} \quad f(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ e^{i\omega t} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \right] d\omega \\
 f(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\omega) e^{i\omega t} d\omega \\
 \varphi(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt
 \end{aligned}$$

## 22 Strahlung des schwarzen Körpers; Spin-Temperatur

### 1. Die Strahlung

Jeder Körper strahlt bei jeder Temperatur Energie ab und nimmt gleichzeitig aus dem ihn immer umgebenden Strahlungsfeld Energie auf. Die von  $1 \text{ cm}^2$  Oberfläche eines Körpers in einer Sekunde in den Raum ausgesandte Energie sei  $P'$ . Der Bruchteil der in der gleichen Zeit auf die gleiche Fläche einfallenden Strahlung, der nicht reflektiert wird, sei  $P''$ .

Das Verhältnis

$$\frac{P'}{P''} = f(\omega, T)$$

ist für alle Körper gleich. Es ist nur eine Funktion der Frequenz und der Temperatur.

Ein Körper, der unabhängig von der Frequenz jede auf ihn einfallende elektromagnetische Strahlung völlig absorbiert, wird "schwarzer Körper" genannt. Seine Strahlungsemission ( $P'$ ) ist in jedem Spektralbereich stärker als die irgendeines anderen Körpers gleicher Temperatur.

Ist die von einem Körper in der Zeiteinheit emittierte Energie gleich der von ihm absorbierten, so befindet er sich im Strahlungsgleichgewicht oder auch im Wärmegleichgewicht. Die Dichte sowohl der absorbierten als auch der emittierten Strahlung, d.h. die Dichte der Gleichgewichtsstrahlung ist

$$(1) \quad \rho(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar}{kT}\right] - 1} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar}{kT}\right] - 1}$$

Sie ist isotrop, d.h. unabhängig von der Fortplanzungsrichtung. Sie kann in zwei aufeinander senkrecht stehende, polarisierte

Strahlungen  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  zerlegt werden.

$$(2) \quad \mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 = \mathcal{S}_\circ(\omega, T) = \frac{1}{2} \mathcal{S}(\omega, T)$$

Der Index  $\circ$  kennzeichnet die Polarisationsrichtung.  $\mathcal{S}_\circ$  ist für alle Polarisationsrichtungen gleich groß.

Man stelle sich vor, der schwarze Strahler im Wärmegleichgewicht bestehe aus einer großen Zahl von Oszillatoren der Frequenzen  $\omega_j$ . Die Zahl der Oszillatoren mit der Frequenz  $\omega_m$  ist dann

$$N_{\omega_m} = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{h\omega_m}{kT}\right]$$

Ein atomares System mit den Energieniveaus  $E_j$  zeigt im Gleichgewicht die gleiche Verteilung der Elemente auf die Energieniveaus. Der Zahl der Elemente mit der Energie  $E_m$  ist

$$N_m = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

Dies ist die sogenannte kanonische Verteilung oder Boltzmann-Verteilung.

Sind  $N_i$  und  $N_j$  die Zahlen der Elemente mit den Energien  $E_i$  bzw.  $E_j$  so ist das Verhältnis

$$(3) \quad \frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}} = e^{\frac{h\omega_{ji}}{kT}}$$

$$h\omega_{ji} = E_j - E_i = E_{ji}$$

Ist  $E_j > E_i$  so ist  $N_j < N_i$ , d.h. der Zustand höherer Energie ist der schwächer besetzte.

## 2. Die Spin-Temperatur ( $T_S$ )

Es ist oft zweckmäßig, die Besetzungszahlen der Energieniveaus auch dann durch eine Exponentialfunktion anzugeben, wenn das System gestört ist, d.h. nicht im Gleichgewicht ist.

Die Besetzungszahlen seien  $n_i$  und  $n_j$ . Man führt eine "Spin-Temperatur  $T_S$ " ein. Diese ist definiert durch

$$(4) \quad \frac{n_i}{n_j} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT_S}} \quad (E_j > E_i)$$

$T_S$  ist eine reine Rechengröße. Es ist keine meßbare Temperatur. Wie man erkennt, ist

$$\begin{aligned} T_S > 0 & \quad \text{für } n_i > n_j \\ T_S = +\infty & \quad \text{für } n_i = n_j \\ T_S < 0 & \quad \text{für } n_i < n_j \end{aligned}$$

Da im Bereich  $0 < T_S < +\infty$   $n_j$  mit wachsendem  $T_S$  zunimmt und diese Zunahme auch im Bereich  $-\infty < T_S < 0$  anhält, sagt man, negative Spin-Temperaturen seien heißer als positive.

23. Die Übergangswahrscheinlichkeit für erzwungene Übergänge

231. Allgemein

n Elemente mögen sich z.Zt.  $t = 0$  im Zustand

$$\Psi_i(x, t) = \psi_i(x, 0)$$

befinden. In diesem Zustand haben sie die Energie  $E_i$ , d.h.  $E_i$  ist Eigenwert der Eigenfunktion  $\psi_i(x, 0)$ . Im Zeitintervall  $0 < t < \tau$  wirke auf dieses System eine Störung  $\tilde{H}'(x, t)$  ein. Ihr zufolge begeben sich eine Reihe von Elementen in andere Zustände, so daß z.Zt.  $t = \tau$  der Zustand des Systems durch eine Fourier-Reihe beschrieben ist.

$$\Psi(x, \tau) = \sum_j c_j(\tau) \psi_j(x, \tau)$$

$|c_j(\tau)|^2 = W_j(\tau)$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Element zur Zeit  $t = \tau$  im Zustand  $\psi_j$  ist, bzw. dafür, daß es in der

Zeit  $0 < t < \tau$  aus dem Zustand  $\psi_i$  in den Zustand  $\psi_j$  übergeht.

Natürlich ist  $\sum_j |c_j|^2 = 1$  (s. Abb. 231.1)

Bei  $t = 0$  ist  $(c_i)^2 = 1$

$(c_j)^2 = 0$

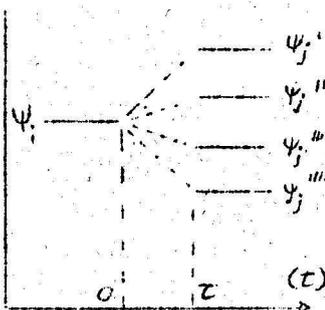


Abb. 231.1

Wenn die durch die Störung hervorgerufene Energieänderung klein ist gegenüber der Energie im Zustand  $\psi_i(x,0)$ , lassen sich die  $c_j$  bestimmen.

Ist  $\tilde{H}^0$  der Operator des ungestörten Systems,  $\tilde{H}'$  der Störoperator, so lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \tilde{H}^0(x) \Psi(x,t) + \tilde{H}'(x,t) \Psi(x,t)$$

Das System besteht aus stationären Zuständen

$$\psi_j(x,t) = \psi_j(x) e^{i \frac{E_j}{\hbar} t}$$

$\Psi(x,t)$  wird in eine Fourier-Reihe nach den Eigenwerten dieser Zustände entwickelt

$$\sum_j c_j(t) \psi_j(x) \exp(iE_j t/\hbar) = \Psi(x,t)$$

Die Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen für die Eigenfunktionen

$$\int \psi_i^* \psi_j dx = 1 \quad j = i$$

$$= 0 \quad j \neq i$$

werden in der Schrödingergleichung verwendet. Man setzt die Reihenentwicklung in die Gleichung ein, multipliziert (von links) mit  $\psi_i^*(x) \cdot \exp[-i(E_i t/\hbar)]$  und integriert über  $dx$ .

Mit  $\omega_{ji} = \frac{E_j - E_i}{\hbar}$  werden die einzelnen Glieder der Schrödingergleichung:

linke Seite:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j \int \psi_i^*(x) \cdot \psi_j(x) c_j(t) e^{i\omega_{ji} t} dx = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_j(t)$$

rechte Seite:

erstes Glied:

$$\sum_j \int \psi_i^*(x) \cdot \tilde{H}^0(x) \cdot \psi_j(x) c_j(t) e^{i\omega_{ji} t} dx = E_j \Big|_{t=0}$$

$$= E_i \quad j = i$$

$$= 0 \quad j \neq i$$

zweites Glied

$$\sum_j \int \Psi_i^*(x) \cdot \tilde{H}'(x,t) \Psi_j(x) c_j(t) e^{i\omega_{ji}t} dx = \sum_j \tilde{H}'_{ij}(x,t) c_j(t) e^{i\omega_{ji}t}$$

Die Größen

$$(1) \quad \int \Psi_i^*(x) \cdot \tilde{H}'(x,t) \Psi_j(x) dx = H'_{ij}(x,t)$$

nennt man die Matrixelemente des Operators  $H'$ . Man findet dafür auch die Schreibweise

$$H'_{ij} = \langle i | H' | j \rangle$$

Mit  $E_j = 0$  für  $j \neq i$  lautet die Schrödinger-Gleichung nun

$$(2) \quad \frac{dc_j}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_j H'_{ij}(x,t) c_j(t) e^{i\omega_{ji}t}$$

In erster Näherung werden auf der rechten Seite der Gleichung die  $c_j(t)$  als konstant angenommen mit den Werten, die sie bei Einsetzen der Störung ( $t=0$ ) haben, nämlich

$$\begin{aligned} c_j &= 0 & : \\ c_i &= 1 & \dots \end{aligned}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} c_j(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{ij}(x,t) e^{i\omega_{ji}t} dx \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} H'_{ij}(x,t) e^{i\omega_{ji}t} dx \end{aligned}$$

da vor und nach Einwirken der Störung  $c_j(t) = \text{konst.}$  ist.

Das letzte Integral kann als Fourier-Integral betrachtet werden

$$H'_{ij}(x,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} H'_{ij}(x,t) e^{i\omega_{ij}t} dt$$

mit der Umkehrung

$$H'_{ij}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H'_{ij}(x,\omega) e^{-i\omega_{ij}t} d\omega$$

$$H'(t) / \text{erg} \quad H'(\omega) / \frac{\text{erg}}{\text{Hz}}$$

Es ist also

$$c_j(\omega) = \frac{2\pi}{i\hbar} H'_{ij}(x, \omega_{ij})$$

$$(3) \quad W_j(\omega) = |c_j(\omega)|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} H'_{ij}{}^2(x, \omega_{ij})$$

W/o.Dim.

Diese Gleichung besagt:

Wirkt in der Zeit  $0 < t < \tau$  eine Störstrahlung  $H'_{ij}$  mit der Frequenz  $\omega_{ij}$  auf ein atomares System ein, so ist  $W_{ij}(\omega_{ij})$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron in dieser Zeit aus dem Zustand  $\Psi_i$  in den Zustand  $\Psi_j$  übergeht. Diese Übergangswahrscheinlichkeit hat folgende Eigenschaften:

- 1) Die Übergänge haben Resonanzcharakter. Damit die Wahrscheinlichkeit für den erzwungenen Übergang  $\Psi_i \rightarrow \Psi_j$  von Null verschieden ist, muß im Störspektrum eine Frequenz  $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$  enthalten sein.
- 2) Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional dem Quadrat der Störenergie der betreffenden Frequenz.
- 3) Die Wahrscheinlichkeit für einen erzwungenen Übergang ist unabhängig von der Richtung des Überganges. Ist  $E_i < E_j$ , so handelt es sich um Absorption, ist  $E_i > E_j$ , um Emission von Energie.

### 232. Übergangswahrscheinlichkeit im elektromagnetischen Wechselfeld

-----

Die Störung sei ein elektromagnetisches Feld. Die Wellenlänge der wirksamen Störfrequenz sei groß gegenüber den Abmessungen des atomaren Systems, dh.

$$H'(x, t) = H'(t)$$

Die Energie des Feldes steckt je zur Hälfte im elektrischen und im magnetischen Feld.

Die vom elektrischen Feld  $\mathcal{E}$  auf ein Elektron ausgeübte Kraft ist

$$k_{el} = -e\mathcal{E}$$

die vom magnetischen ausgeübte ist

$$\mathcal{K}_m = -e v \times \mathcal{L} \quad (v = \text{Geschw. d. El.})$$

Die Beträge der Kräfte sind

$$|\mathcal{K}_{el}| = e |\mathcal{E}| \quad |\mathcal{K}_m| = e |v| \cdot |\mathcal{L}| = e \sqrt{v} |v| |\mathcal{E}| \quad (v \perp \mathcal{L})$$

Im freien Raum ist

$$\frac{|\mathcal{E}|}{|\mathcal{H}|} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = Z_0 \quad \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = c$$

Damit wird

$$\frac{|\mathcal{K}_{el}|}{|\mathcal{K}_m|} = \frac{e |\mathcal{E}|}{e \mu_0 |v| |\mathcal{E}|} = \frac{c}{|v|}$$

Bei einem Mittelwert von

$$|v| = \frac{c}{100} \quad \text{ist} \quad |\mathcal{K}_{el}| \approx 100 |\mathcal{K}_m|$$

Das elektrische Feld leistet also einen viel höheren Beitrag zur Änderung der Energie des Elektrons als das magnetische Feld.

$$\mathcal{E}_{el} = \int -e \mathcal{E} d\omega = \mathcal{D} \mathcal{E}$$

$$\mathcal{E}_m = \int -e v d\pi \times \mathcal{L} = \mathcal{D} \mathcal{L} \times v$$

Zur Störung durch das elektrische Feld:

Das Elektron befindet sich in einem Potential

$$\varphi = \mathcal{E} r = - \mathcal{E}(t) r$$

$\mathcal{E}(t)$  ist das elektrische Feld. Das Potential im Atomkern sei null,  $r$  sei der Radiusvektor vom Kern zum Elektron.

$\mathcal{D} = -e r$  ist der von Kern und Elektron gebildete Dipol. Damit wird die durch die Störung hervorgerufene potentielle Energie

$$U = -e \varphi = e \mathcal{E}(t) r = - \mathcal{E}(t) \mathcal{D} = -F(t) n \mathcal{D}$$

$n$  ist der Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldes.

$$\mathcal{E}(t) = F(t) \cdot n$$

und ebenso

$$\mathcal{E}(\omega) = F(\omega) \cdot n$$

Ähnliche Dipole wie zwischen Kern und Elektron bestehen zwischen allen möglichen Zuständen des Elektrons. Die Gesamtheit der Di-

pole bildet die Matrix  $\|D_{mn}\|$ .

Die Schrödinger-Gleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \tilde{H}^0 \Psi + \tilde{H}' \Psi = \tilde{H}^0 \Psi - F(t) n \mathcal{D} \Psi$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird damit in erster Näherung

$$(4) \quad W_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} F^2(\omega_{mn}) \|n \mathcal{D}\|_{mn}^2$$

Die Störung durch das magnetische Feld wird entsprechend berechnet. Anstelle des elektrischen Dipolmomentes  $\mathcal{D}$  hat man das magnetische Dipolmoment  $\mathcal{D}_B$  zu setzen, anstelle der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}$  die magnetische Induktion  $\mathcal{B}$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$(5) \quad W_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} B^2(\omega_{mn}) \cdot \|\mathcal{D}_B\|_{mn}^2$$

Diese Übergangswahrscheinlichkeit wurde mit der Voraussetzung berechnet, die in Gl. (234.2) die  $c_j$  auf der rechten Seite als konstant angenommen werden mit dem Wert, den sie bei  $t = 0$  haben. Diese Voraussetzung soll nun fallengelassen werden.

Die Störung sei ein periodisches elektrisches Feld  $\mathcal{E}(t)$  mit einer Wellenlänge, die groß gegenüber den Abständen des Systems ist.

$H'$  ist die Störungsenergie,  $D$  das elektrische Dipolmoment.

$$\begin{aligned} H'(x, t) &= H'(t) \\ H'(t) &= -D \mathcal{E}(t) = -DF \cos(\omega t) \end{aligned}$$

Anstelle von Gl. (231.2) ist nun das Gleichungssystem zu lösen.

$$\begin{vmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{vmatrix} = \frac{-1}{\hbar} F \cos(\omega t) \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} e^{i\omega_{12}t} \\ D_{21} e^{i\omega_{21}t} & D_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix}$$

bzw. aufgelöst

$$\dot{c}_1 = \frac{dc_1}{dt} = \frac{-1}{i\hbar} F \cos(\omega t) \left[ D_{11} c_1 + D_{12} c_2 e^{i\omega_{12}t} \right]$$

$$\dot{c}_2 = \frac{dc_2}{dt} = \frac{-1}{i\hbar} F \cos(\omega t) \left[ D_{21} c_1 e^{i\omega_{21}t} + D_{22} c_2 \right]$$

Es ist  $D_{12} = D_{21} = D$  und  $D_{11} = D_{22} = 0$

$$\cos(\omega t) = 1/2(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

$$-\omega_{12} = \omega_{21} = \omega_0 \quad \text{und} \quad \delta\omega = \omega - \omega_0$$

( $\omega_0$  = Resonanzfrequenz des atomaren Systems)

Damit wird

$$\dot{c}_1 = \frac{FD}{2i\hbar} \left[ e^{i\delta\omega t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t} \right] c_2$$

$$\dot{c}_2 = \frac{FD}{2i\hbar} \left[ e^{i(\omega + \omega_0)t} + e^{-i\delta\omega t} \right] c_1$$

Die Glieder mit den sehr hohen Frequenzen ( $\omega + \omega_0$ ) tragen zur Übergangswahrscheinlichkeit kaum bei und können vernachlässigt werden.

(Bei der Integration liefern sie Beiträge der Form  $\frac{K}{\omega + \omega_0} \ll 1$ )

Es bleiben

$$\dot{c}_1 = -\frac{FD}{2i\hbar} e^{i\delta\omega t} \cdot c_2$$

$$\dot{c}_2 = -\frac{FD}{2i\hbar} e^{-i\delta\omega t} \cdot c_1$$

Dieses Differentialgleichungssystem ist durch die Ansätze zu lösen

$$c_1 = e^{i \frac{\delta\omega}{2} t} \left[ \cos(\lambda t) - \frac{i\delta\omega}{2\lambda} \sin(\lambda t) \right]$$

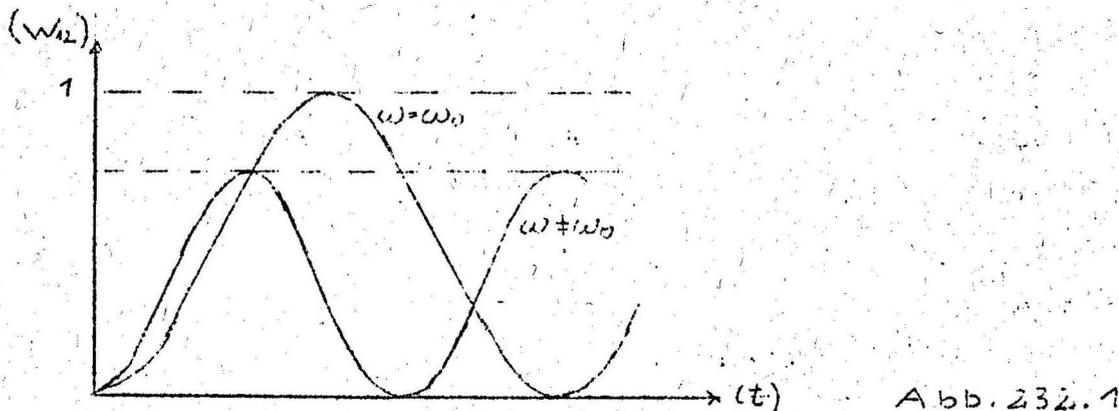
$$c_2 = \frac{iFD}{2\hbar} e^{-i \frac{\delta\omega}{2} t} \sin(\lambda t)$$

mit

$$\lambda = 1/2 \sqrt{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2}$$

Zur Zeit  $t = 0$  mögen die betrachteten Atome oder Moleküle alle im Zustand  $\Psi_1$  sein, d.h.  $c_1(0) = 1$ ,  $c_2(0) = 0$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$(6) \quad W_{12} = |c_2(t)|^2 = \frac{\left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2}{(\omega)^2 + \left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2} \sin^2 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{(\omega)^2 + \left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2} t \right]$$



#### 24 Die EINSTEIN'schen Übergangskoeffizienten

Die Übergangswahrscheinlichkeit soll nun dargestellt werden als Funktion der Strahlungsdichte.

Die Wahrscheinlichkeit für den erzwungenen Übergang  $\Psi_i \rightarrow \Psi_j$  ist

$$W_{ij} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left\| \langle \Psi_j | \mathcal{V} | \Psi_i \rangle \right\|^2 \cdot F^2(\omega_{ij}) \quad \text{W/o.D}$$

Die Energiestromdichte des elektrischen Feldes ist

$$\frac{F(t)^2}{Z_0} \Big/ \frac{\text{erg}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \quad \text{mit } Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$$

das ist die Energie, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit strömt.

Die insgesamt durch die Flächeneinheit fließende Energie ist

$$E' = \frac{1}{Z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} |F(t)|^2 dt \quad E' / \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$$

Durch ein Fourier-Integral wird  $F(t)$  in  $F(\omega)$  entwickelt

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad F(t) / \frac{\text{V}}{\text{cm}} ; F(\omega) / \frac{\text{V}}{\text{cm} \cdot \text{Hz}}$$

Damit wird

$$E' = \frac{1}{Z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} F^*(\omega') e^{-i\omega' t} d\omega' \right] dt$$

$$E' = \frac{1}{z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) F^*(\omega') e^{i(\omega - \omega')t} dt d\omega d\omega'$$

Zuerst wird nach  $t$  integriert:

$$\frac{1}{2\pi} \int e^{i(\omega - \omega')t} dt = \delta(\omega - \omega')$$

ist die  $\delta$ -Funktion mit den Eigenschaften

$$\delta(\omega - \omega') = 1 \quad \omega = \omega'$$

$$\delta(\omega - \omega') = 0 \quad \omega \neq \omega'$$

$$\delta(\omega - \omega') = \delta(\omega' - \omega)$$

$$E' = \frac{2\pi}{z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) F^*(\omega') \delta(\omega - \omega') d\omega' d\omega$$

$$E' = \frac{2\pi}{z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} |F(\omega)|^2 d\omega = \frac{4\pi}{z_0} \int_0^{\infty} |F(\omega)|^2 d\omega$$

Die Gesamtenergie  $E'$  pro Flächeneinheit ist natürlich gleich der Summe bzw. dem Integral der beteiligten Spektralanteile  $E'_\omega$

$$E' = \int_0^{\infty} E'_\omega d\omega$$

Also ist

$$E'_\omega = \frac{4\pi}{z_0} \cdot |F(\omega)|^2 \quad E' / \frac{\text{erg}}{\text{Hz cm}^2}$$

die pro Frequenzintervall durch die Flächeneinheit strömende Energie.

Wenn die Energie mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  während der Zeit  $0 < t < \tau$  durch die Fläche strömt, so ist

$$E'_\omega = \mathcal{S}(\omega) \cdot c \cdot \tau$$

$$\mathcal{S}(\omega) = \frac{E'_\omega}{c \tau} = \frac{4\pi}{z_0 c \tau} \cdot |F(\omega)|^2 \quad \mathcal{S}(\omega) / \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{Hz}}$$

$\mathcal{S}(\omega)$  ist die Strahlungsdichte, das ist die Energie, die pro Frequenzintervall in der Zeiteinheit durch ein Raumelement fließt.

Mit

$$|F(\omega_{ij})|^2 = \frac{z_0 \cdot c \cdot \tau}{4\pi} \mathcal{S}(\omega)$$

wird die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{ij} = \frac{z_0 \cdot c \cdot \pi}{\hbar^2} \cdot \left\| n \mathcal{D}_{ij} \right\|^2 \cdot \rho(\omega) \quad \text{W/o.D.}$$

bzw. für die Zeiteinheit

$$w_{ij} = \frac{W_{ij}}{z} = \frac{z_0 \cdot c \cdot \pi}{\hbar^2} \left\| n \mathcal{D}_{ij} \right\|^2 \cdot \rho(\omega) \quad \text{w/s}^{-1}$$

Mit

$$b_i^j = \frac{z_0 \cdot c \cdot \pi}{\hbar^2} \left\| n \mathcal{D}_{ij} \right\|^2$$

$$b / \frac{\text{cm}^3}{\text{erg s}^2} = b / \left( \frac{\text{erg}}{\text{Hz cm}^3} \right)^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

wird

$$(1) \quad w_{ij} = b_i^j \cdot \rho(\omega_{ij})$$

$b_i^j = b_j^i$  ist der Einstein'sche Übergangskoeffizient für Absorption oder erzwungene Emission.

Über die Polarisation der Strahlung ist bisher nichts ausgesagt. Jede Polarisation kann durch zwei aufeinander senkrecht stehende Polarisationen, gekennzeichnet durch den Index  $\alpha$  ( $\alpha=1$  oder  $\alpha=2$ ), dargestellt werden. Es ist daher

$$(2) \quad w_\alpha = b_{i\alpha}^j \cdot \rho_\alpha(\omega)$$

Für eine linear polarisierte Welle ist

$$b_{i1}^j = \frac{z_0 \cdot c \cdot \pi}{\hbar^2} \left\| n \mathcal{D}_{ij} \right\|^2 \quad b_{i2}^j = 0$$

Für eine zirkularpolarisierte ist

$$b_{i1}^j = b_{i2}^j = \frac{z_0 \cdot c \cdot \pi}{\hbar^2} \left\| n \mathcal{D}_{ij} \right\|^2$$

Die Strahlung ist im allgemeinen nicht isotrop sondern hängt noch vom Raumwinkel  $\Omega$  ab.

Man hat daher zu schreiben

$$dw_{ij\alpha} = b_{i\alpha}^j \cdot \rho_\alpha(\omega, \Omega) d\Omega$$

$$w_{ij\alpha} = b_{i\alpha}^j \int \rho_\alpha(\omega, \Omega) d\Omega$$

Bei der linear polarisierten Welle hat die Dichte  $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$  hinsichtlich des Raumwinkels den Charakter einer  $\delta$ -Funktion.

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega) = \rho_\alpha(\omega) \delta(\Omega)$$

Ein Strahler im Wärmegleichwert emittiert ebenso viel Energie wie er absorbiert, d.h. die Zahl der Übergänge zwischen zwei Energieniveaus ist in beiden Richtungen gleich groß.

Da einerseits für das einzelne Elektron die Wahrscheinlichkeit für erzwungene Übergänge in beiden Richtungen gleich groß, andererseits aber das Niveau mit der höheren Energie mit weniger Elektronen besetzt ist, muß außer der erzwungenen Emission noch eine spontane Emission stattfinden, dh. eine von der Strahlung unabhängige.

Im Energieniveau  $E_1$  seien bei Gleichgewicht  $N_1$ , im Niveau  $E_2$  seien  $N_2$  Elektronen. Mit  $E_2 > E_1$  ist bei Gleichgewicht

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{KT}}$$

Mit den Wahrscheinlichkeiten  $w_e'$  für erzwungene Emission,  
 $w_e''$  für spontane Emission,  
 $w_a$  für Absorption

ist die Zahl der pro Zeiteinheit übergehenden Elektronen

$$\Psi_2 \rightarrow \Psi_1: n_2 = N_2(w_e' + w_e'') = N_2 w_e$$

$$\Psi_1 \rightarrow \Psi_2: n_1 = N_1 w_a$$

$$n_2 = n_1$$

Statt durch  $w_e''$  gibt man die Wahrscheinlichkeit für einen spontanen Übergang in der Zeiteinheit durch den Einstein'schen Übergangskoeffizienten für spontane Emission  $a_{i\alpha}^j(\omega, \Omega)$  an.

Damit wird

$$N_1 \left[ b_{i\alpha}^j \rho_\alpha(\omega, \Omega) \right] = N_2 \left[ b_{i\alpha}^j \rho_\alpha(\omega, \Omega) + a_{i\alpha}^j(\omega, \Omega) \right]$$

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{KT}} = 1 + \frac{a_{i\alpha}^j}{b_{i\alpha}^j \cdot \rho_\alpha(\omega, \Omega)}$$

$$g_{\alpha}(\omega, \Omega) = \frac{a_{j\alpha}^j}{b_{i\alpha}^j} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}} - 1}$$

Aus der Theorie des schwarzen Strahlers (s. Gl. (22.1) u. (22.2)) ist die Gleichgewichtsstrahlung aber bekannt zu

$$g_{\alpha}(\omega, \Omega) = \frac{h \omega^3}{8 \pi^3 c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) - 1}$$

Damit wird

$$(3) \quad \frac{a_{j\alpha}^j}{b_{i\alpha}^j} = \frac{h \omega^3}{8 \pi^3 c^3} \quad \text{und}$$

$$(4) \quad a_{i\alpha}^j = \frac{\omega^3 z_0}{8 \pi^2 c^2 h} \left\| \pi D_{ij} \right\|^2 \quad \alpha / \Omega^{-1}$$

Der Winkel zwischen  $\pi$  und  $\mathcal{D}_{mn}$  sei  $\delta_{mn}$ .

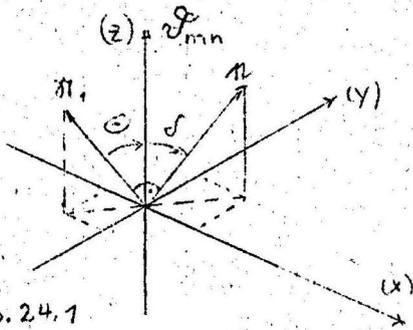


Abb. 24.1

$$\times \alpha_1 / \pi = \frac{\pi}{2} = \delta + \Theta$$

$$\times \mathcal{D}_{mn} / \pi = \delta$$

$$\times \mathcal{D}_{mn} / \alpha_1 = \Theta$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission (bei linearer Polarisation) über alle

Fortpflanzungsrichtungen für 1 sec

$$w_e'' = \int \frac{\omega_{ij}^3 z_0}{8 \pi^2 h} \left\| D_{ij} \right\|^2 \sin^2 \delta_{ij} d\Omega \quad d\Omega = \sin \varphi d\varphi d\delta$$

$$\Omega = \int d\Omega = 4\pi$$

$$\int \sin^2 \delta d\Omega = 2\pi$$

$$(5) \quad w_e'' = \frac{\omega_{ij}^3 z_0}{4 \pi c^2 h} \left\| D_{ij} \right\|^2 = a_i^j$$

251. Natürliche Linienbreite

Zur Zeit  $t_0$  mögen sich in einem System  $n_1^0$  Atome in angeregtem Zustand mit der Energie  $E_1$  befinden. In der Zeit  $t_0 < \tau < t_0 + dt$  gehen

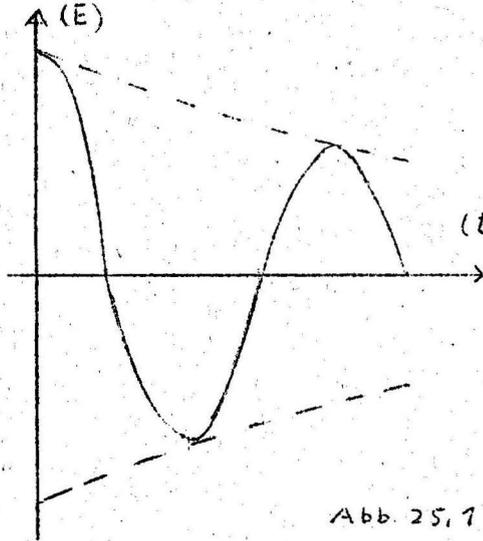


Abb. 25.1

$$dn_1 = - a_K \cdot n_1 dt$$

(t) Atome spontan in den Zustand mit der geringeren Energie  $E_K$  über

$$n_1(t) = n_1^0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{1K}}}$$

$$\tau_{1K} = \frac{1}{a_K} = \frac{3\pi c^2 \hbar}{\omega_{1K}^3 z_0 \|D_{1K}\|^2}$$

Nach der Zeit  $\tau_{1K}$  ist die Energie des angeregten Zustandes auf  $\frac{1}{e}$  ihres Ausgangsbetrages gesunken.  $\tau_{1K}$  wird als mittlere Lebensdauer des Atoms im angeregten Zustand bezeichnet.

Mit jedem Übergang emittiert das System die Energie,

$$\hbar \omega_{1K} = \Delta E$$

In einer Sekunde strahlt es in das Raumelement  $d\Omega$  die Energie

$$d\left(\frac{d\Delta E}{dt}\right) = d\omega_{1K} \hbar \omega_{1K} = \frac{\omega_{1K}^4 z_0}{8 c^2} \|D_{1K}\|^2 \sin^2 \theta d\Omega$$

aus. Das ist für den ganzen Raum

$$\frac{d(\Delta E)}{dt} = \frac{\omega_{1K}^4 z_0}{4\pi c^2} \|D_{1K}\|^2$$

Das bedeutet: während der Beobachtung nimmt die Energie ab. Sie läßt sich nicht genau bestimmen.

Für die spontan ausgestrahlte Energie gilt

$$E(t) = E^0 \operatorname{Re} \left\{ e^{-\frac{t}{\tau}} e^{i\omega_0 t} \right\}$$

Durch eine Fourier-Transformation wird daraus

$$E(\omega) = \frac{E^0}{2\pi} \operatorname{Re} \int e^{[i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{\tau}]t} dt$$

$$E(\omega) = \frac{E^0}{2\pi} \operatorname{Re} \left\{ \frac{e^{[i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{\tau}]t}}{i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{\tau}} \right\}^{\infty}_0$$

$$(1) \quad E(\omega) = \frac{E^0}{2\pi} \frac{1/\tau}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\delta\omega)^2}$$

$$\delta\omega = \omega_0 - \omega$$

Einen solchen Verlauf

$$Y(x) = \frac{a}{1+bx^2}$$

nennt man Lorentz-Form.

Als Halbwertsbreite oder Bandbreite sei das Frequenzintervall bezeichnet, an dessen Grenzen die Energie  $E(\omega) = \frac{1}{2} E(\omega_0)$  ist. Dies ist bei  $\omega = \omega_0 \pm \frac{1}{\tau}$  der Fall.

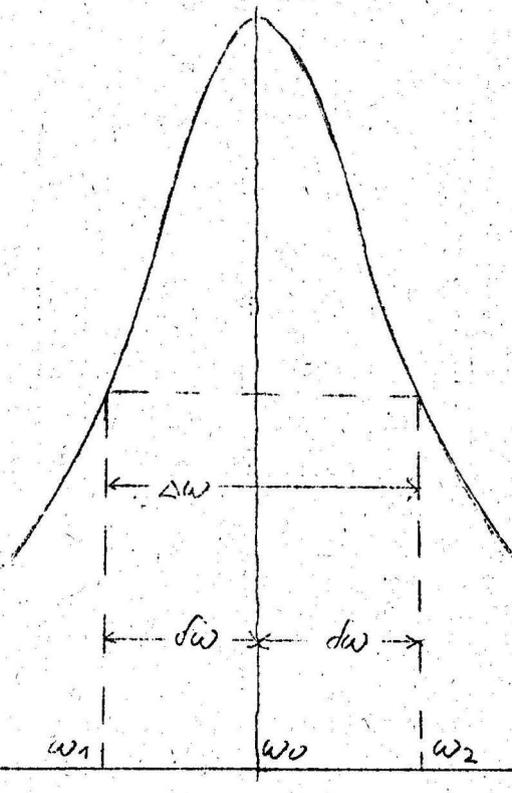


Abb. 25,2

Die Bandbreite ist also

$$(2) \quad \Delta\omega = \frac{2}{\tau} = 2\delta$$

mit  $\delta\omega = \frac{1}{\tau}$ .

$\delta\omega$  ist die Unschärfe, mit der die Angabe der Übergangsfrequenz behaftet ist. Sie ist bestimmt durch

( 3 )  $\delta \omega \tau = 1$

Wegen  $\delta \omega \hbar = \delta E$

kann auch die Energie des Niveaus, zwischen denen die Übergänge stattfinden, nur mit einer Unschärfe  $\delta E$  angegeben werden. Er-sichtlich ist hierfür

( 4 )  $\delta E \tau = \hbar$

Jeder Vorgang, der die Lebensdauer eines Energiezustandes ver-ringert, verbreitert das Energie-Niveau und die damit verbun-denen Spektrallinien. Nur die Zustände besitzen völlig scharfe Energieniveaus, deren Lebensdauer unendlich ist.

Die spontane Emission findet sowohl bei Vorhandensein wie auch bei Fehlen äußerer Strahlung statt. Sie wirkt hin auf eine Auf-rechterhaltung oder Wiederherstellung des Wärmegleichgewichtes.

Sie bestimmt die "natürliche Linienbreite".

252. Abklingzeiten

Die spontane Emission ist gleichsam eine Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst. Das vom Elektron durch seine Bewe-gung erzeugte elektro-magnetische Feld wirkt auf das Elektron zurück.und bremst dieses. Es entzieht ihm Energie.

Die Absorption und erzwungene Emission sind Wechselwirkungen des Elektrons mit dem Strahlungsfeld, d.h. mit einem elektro-magnetischen Wechselfeld.

Zu diesen Wechselwirkungen treten noch andere hinzu, z.B. Stöße. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen aktiven Atomen unterein-ander und zwischen ihnen und ihrer Umgebung sollen nun beschrie-ben werden.

1.) Die "Spin-Gitter" oder "longitudinale" Abklingzeit  $\tau_1$

Einige "aktive" Atome, d.h. Atome mit einem oder mehreren Valenzelektronen seien in einem Kristallgitter eingebaut. Dessen

Wärmebewegung verändert das elektrische Feld im Kristallgitter. Die Änderung beeinflusst über das elektrische Dipolmoment der Bahnbewegung des Elektrons eben diese Bahnbewegung und ändert damit auch das magnetische Dipolmoment der Bahnbewegung. Dieses wiederum beeinflusst das magnetische Spin-Moment. Eine direkte Kopplung zwischen Wärmebewegung und Spin ist nicht möglich, weil der Spin kein elektrisches Moment besitzt.

Befindet sich das System nicht im Wärmegleichgewicht, so wirkt das Kristallgitter wie eine Wärmesenke. Es entzieht dem "Spinsystem" Energie bis das Wärmegleichgewicht wieder hergestellt ist. Häufig geschieht dieser Ausgleich exponentiell.

Sei  $E$  die Energie im gestörten Zustand und  $E_{GL}$  die im Gleichgewichtszustand dann gilt

$$\frac{d}{dt} (E - E_{GL}) = -\frac{1}{\tau} (E - E_{GL})$$

$\tau_1$ , die Zeitkonstante dieses Vorganges wird "Spin-Gitter"- oder "longitudinale" Abklingzeit genannt. Der Vorgang verringert die Lebensdauer eines Zustandes und vergrößert damit seine Linienbreite.

Die Wärmebewegung verursacht aber auch Übergänge in umgekehrter Richtung, d.h. den aktiven Atomen wird Energie zugeführt. Befindet sich das System bei der Temperatur  $T$  im Wärmegleichgewicht, so geschehen z.B. zwischen den Niveaus  $\psi_i$  und  $\psi_j$  Übergänge in beiden Richtungen dergestalt, daß sich die Energie eines jeden der Zustände nicht ändert. Sei  $\tau_{ji}$  die Abklingzeit für den Übergang  $\psi_j \rightarrow \psi_i$  und  $\tau_{ij}$  für den umgekehrten und sei  $E_j > E_i$ .

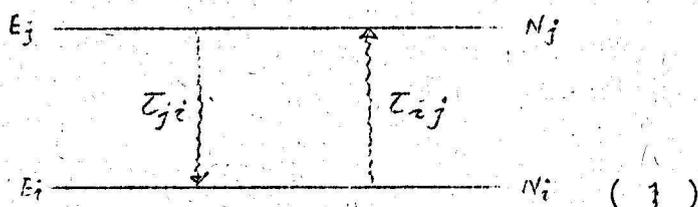


Abb. 25.3

Die Besetzungszahlen im Gleichgewicht seien  $N_j$  bzw.  $N_i$ . Dann ist

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{N_j}{\tau_{ji}} - \frac{N_i}{\tau_{ij}} = 0$$

$$\frac{\tau_{ij}}{\tau_{ji}} = \frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{E_j - E_i}{KT}}$$

2.) Die "Spin-Spin"- oder "transversale" Abklingzeit ( $\tau_2$ )

Der Gleichgewichtszustand ist der der größten Wahrscheinlichkeit und damit der der geringsten Ordnung. Es besteht keinerlei Beziehung zwischen den Phasen der "spinnenden" Elektronen. Wird in dieses Chaos irgendwie Ordnung gebracht, so ist das System nicht mehr im Gleichgewicht, auch wenn seine Energie unverändert geblieben ist. Es strebt wieder zum Gleichgewichtszustand, indem es alle eingetretenen Phasenbeziehungen zwischen den Spins abbaut. Auch dieser Vorgang wird durch eine Zeitkonstante beschrieben und zwar durch  $\tau_2$ , die sogenannte "Spin-Spin"- oder "transversale" Abklingzeit. Wenn auch dem Gesamtspinsystem dabei keine Energie entzogen wird, so wird aber doch die Energie des einzelnen Elektrons oder Atoms geändert, d.h. die Lebensdauer des Zustandes wird herabgesetzt, die Breite der Energie- und Spektrallinien vergrößert.

Solche "Spin-Spin"-Verbreiterung oder -Wechselwirkung zwischen den Dipolen tritt ein, wenn auf das System ein zeitabhängiges <sup>ω<sub>n</sub></sup> Feld wirkt.

Es wirke z.B. ein zeitlich konstantes Magnetfeld  $B_z$  auf ein System benachbarter Spins.

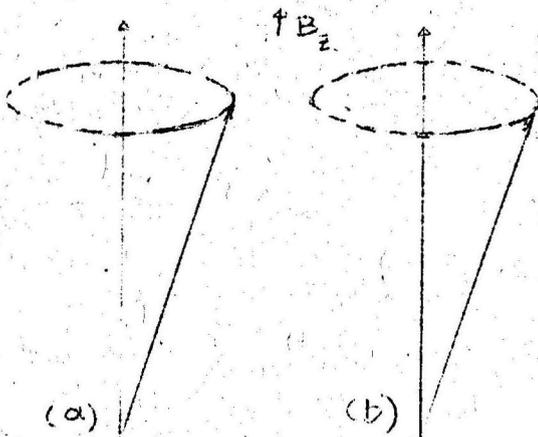


Abb. 25.4

Auf Spin (a) wirkt nicht nur  $B_z$ , sondern auch das von den Nachbarn hervorgerufene Feld. Das Feld von Spin (b) werde in zwei Komponenten zerlegt, eine senkrecht, eine parallel zu  $B_z$ .

$B_z' = B_z + \sum_i B_{zi}$  bestimmt die Larmorfrequenz von Spin (a). Da

die Spins willkürlich zu  $B_z$  orientiert sind, wirkt auf jeden Spin ein anderes  $B_z'$ .

Die Wirkung ist die eines inhomogenen äußeren Feldes. Man spricht daher von einer "inhomogenen Spin-Spin-Verbreiterung". Die zu  $B_z$  senkrechte Komponente des mit der Larmorfrequenz  $\omega_b$  präzedierenden Spins (b) verursacht ein auf den Spin (a) wir-

kendes magnetisches Wechselfeld der Frequenz  $\omega_b$ . Wenn  $\omega_b$  zufällig gleich der Larmorfrequenz  $\omega_a$  des Spins (a) ist, so tritt zwischen beiden Spins ein Resonanzeffekt ein. Sie tauschen ihre Energien aus.

Dieser Vorgang setzt wieder die Lebensdauer des Spinvorganges herab und verbreitert die Resonanzlinie. Die diesen Vorgang bestimmende Zeitkonstante ist die "Spin-Spin"-Abklingzeit  $\tau_2$ .

Der Vorgang selbst wird als "homogene Spin-Spin-Verbreiterung" bezeichnet.

Die von einem Atom oder Molekül pro sec abgegebene Energie ist eine Funktion der Frequenz und wäre

$$p = \hbar \omega \cdot \frac{dW}{dt}$$

wenn nicht der Energieaustausch zwischen dem Strahlungsfeld und dem atomaren System durch die Spin-Gitter- ( $\tau_1$ ) und Spin-Spin- ( $\tau_2$ )-Wechselwirkung gestört würde. Werden diese Störungen berücksichtigt, so erhält man die im Mittel pro Zeiteinheit ausgetauschte Energie zu

$$(2) \quad p = \frac{\hbar}{2\tau_2} \left(\frac{DF}{\hbar}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \left(\frac{DF}{\hbar}\right)^2}$$

Mit zunehmenden Abstand der Stör- oder Signal-Frequenz von der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  nimmt P ab. Man kann als Molekularbandbreite definieren

$$(3) \quad \Delta\omega_{\text{mol}} = 2\delta\omega = \omega_2 - \omega_1$$

mit  $\omega_2 - \omega_0 = \omega_0 - \omega_1 = \delta\omega$

$$(\delta\omega)^2 = \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \left(\frac{DF}{\hbar}\right)^2$$

Die Bandbreite wird um so größer, je kürzer die Spin-Spin-Abklingzeit  $\tau_2$  ist und nimmt mit wachsender Feldstärke zu. (Sättigungsverbreiterung)

In anderen Fällen kann eine andere Zeit als  $\tau_2$  für die Bandbreite maßgebend sein. Im  $\text{NH}_3$ -Verstärker z.B. ist es nicht eine "Gitter"-Zeit, sondern die Laufzeit eines Moleküls durch den Hohlraumresonator. Je kürzer diese Zeit ist, desto größer ist die

Bandbreite. In dieser Betrachtung wurde als Störung bzw. Signal ein elektrisches Feld angenommen. In gleicher Weise kann man auch für ein magnetisches Feld rechnen. Es ist dann  $\widetilde{H}'(t) = M_B \mathcal{F}(t)$ , d.h. es ist überall anstelle der elektrischen Feldstärke  $F$  die magnetische Induktion  $B$  zu setzen und anstelle des elektrischen Dipolmomentes  $D$  das magnetische Dipolmoment  $M_B$ .

### Sättigung

In der Nähe der Resonanzfrequenz ist

$$(\delta\omega)^2 \ll \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \left(\frac{DF}{\hbar}\right)$$

In diesem Bereich ist die ausgetauschte Energie eine lineare Funktion der Strahlungsenergiedichte, wenn

$$(4) \quad \frac{\tau_1}{\tau_2} \left(\frac{DF}{\hbar}\right)^2 \ll \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 \quad \text{oder} \quad F \ll \frac{\hbar}{D\sqrt{\tau_1\tau_2}}$$

Unter der Voraussetzung, daß im oberen Zustand mehr Moleküle als im unteren sind, bedeutet dieser Energieaustausch Energieabgabe an die einfallende Strahlung, also Verstärkung. Diese Verstärkung ist linear solange durch erzwungene Emission dem molekularen System nur ein geringer Teil der verfügbaren Energie entzogen wird. Wird diese Bedingung (4) nicht eingehalten, arbeitet der Verstärker im Sättigungsbereich und damit nicht mehr linear.

Man kann nun, wie in Gl. (251.2) die molekulare Bandbreite definieren zu

$$(5) \quad \Delta\omega_{\text{mol}} \approx \omega_2 - \omega_1 \leq \frac{2}{\tau_2} \quad \text{bzw.} \quad \delta\omega \leq \frac{1}{\tau_2}$$

Damit wird die Bedingung für lineare Verstärkung

$$(6) \quad F \ll \frac{\hbar}{D} \sqrt{\frac{\tau_2}{2\tau_1}} \cdot \Delta\omega_{\text{mol}}$$

### 26 Auswahlregeln

Übergänge sind nur zwischen solchen Zuständen möglich, für die die Einstein'schen Übergangskoeffizienten

$$b_i^j = \frac{z_0 \cdot c \cdot \sqrt{\pi}}{h^2} \left\| D_{ij} \right\|^2$$

nicht null werden, d.h. für die die Dipolmatrixelemente  $D_{ij}$  nicht verschwinden. Solange das Atom durch Einwirkung äußerer Felder nicht deformiert wird, kann man die Matrix des Dipolmomentes aus der Zustandsgleichung (13.6)

$$\Psi_{n, l, m, m_z}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n, l, m}(r) \cdot Y_{l, m}^{m_z}(\cos \vartheta) e^{i m_z \varphi}$$

berechnen.

Das Dipolmatrixelement ist

$$(1) \quad D_{ij} = - e r_{ij}$$

Es genügt also, die Matrixelemente der Elektronenkoordinaten zu berechnen. Diese sind mit  $l_m = 1$ ,  $m_z = m$  und (Gl. 23.1)

$$(2) \quad r_{n, l, m; n', l', m'} = \langle n, l, m | r | n', l', m' \rangle = \int \Psi_{n, l, m}^* \cdot r \cdot \Psi_{n', l', m'} dV$$

Dabei erweist es sich als zweckmäßig, nicht die Matrizen von  $x, y, z$  zu berechnen, sondern die der Kombination

$$(3) \quad \begin{aligned} \varrho_+ &= x + iy = r \sin \vartheta \cdot e^{i\varphi} \\ \varrho_- &= x - iy = r \sin \vartheta \cdot e^{-i\varphi} \\ z &= z \end{aligned}$$

Für diese Matrixelemente ist

$$\begin{aligned} \varrho_+ \langle n, l, m; n', l', m' \rangle &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi + i\varphi} d\varphi \\ \varrho_- \langle n, l, m; n', l', m' \rangle &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi - i\varphi} d\varphi \\ z \langle n, l, m; n', l', m' \rangle &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \end{aligned}$$

Die Ausrechnung der Integrale ergibt:

Die Matrixelemente sind von null verschieden für

$$(4) \quad \begin{aligned} \varrho_+ &\text{ nur bei } m' = m + 1 \\ \varrho_- &\text{ nur bei } m' = m - 1 \\ z &\text{ nur bei } m' = m \end{aligned}$$

Gleichzeitig muß  $l' = l \pm 1$  erfüllt sein.

Für alle anderen Kombinationen von  $m, m', l, l'$  werden die Matrixelemente null.  $n$  und  $n'$  können beliebige Werte annehmen.

Die Auswahlregeln für das Elektron im Zentralfeld lauten also

$$(5) \quad \begin{aligned} \Delta l_m &= \pm 1 \\ \Delta m_z &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Beide Regeln gelten gleichzeitig.

Ein Übergang mit  $\Delta m_z = 0$  ist nur in z-Richtung möglich, weil nur in z-Richtung das Matrixelement mit  $\Delta m_z = 0$  von null verschieden ist. Das äußere Wechselfeld muß also auch in z-Richtung zeigen. Die absorbierte oder emittierte Strahlung ist in z-Richtung linear polarisiert.

Für  $\Delta l_m = +1$  habe sie die Frequenz  $\omega_{0+}$  und für  $\Delta l = -1$  die Frequenz  $\omega_{0-}$ .

Übergänge mit  $\Delta m_z = \pm 1$  sind nur in der Ebene senkrecht zur z-Richtung möglich, weil die Dipolmatrixelemente für  $\Delta m_z = \pm 1$  in der x-y-Ebene liegen. Das äußere Wechselfeld muß also senkrecht zur z-Richtung zeigen. Bei Blick in z-Richtung ist die Schwingung für  $\Delta m_z = +1$  ( $m_z \rightarrow m_z + 1$ ) links zirkular polarisiert und hat für  $\Delta l_m = (+)1$  die Frequenz  $\omega_{0\pm} + \omega_L$ . Für  $\Delta m_z = -1$  ( $m_z \rightarrow m_z - 1$ ) ist die Schwingung rechts zirkular polarisiert und hat die Frequenz  $\omega_{0\pm} - \omega_L$ . Wirken gleichzeitig elektrische Felder z.B. interkristalline Felder, so kann das Atom deformiert werden. Dann können auch andere Dipolmatrixelemente vorhanden sein, so daß auch andere Übergänge möglich sind, z.B.  $\Delta m_z = \pm 2$ .

Ein Zustand  $m_z$  ist dann kein reiner Zustand mehr, sondern ein gemischter. Er setzt sich zusammen aus mehreren koexistierenden Teilzuständen.

$$\Psi_i = \sum_j c_j \Psi_j$$

Für ein Atom mit mehreren Valenzelektronen lauten die Auswahlregeln

$$(6) \quad \begin{aligned} \Delta J_z &= 0, \pm 1 \\ \left. \begin{aligned} \Delta L_J &= 0 \\ \Delta L_M &= 0 \end{aligned} \right\} & \text{oder} & \left. \begin{aligned} \Delta L_J &= \pm 1 \\ \Delta L_M &= \pm 1 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

Die geklammerten Forderungen für  $\Delta L_J$  und  $\Delta L_M$  müssen gleichzeitig erfüllt werden.

Jedes dieser Paare kann mit einem beliebigen erlaubten Wert für  $\Delta J_z$  kombiniert sein.

## 27 Energieabstände und Frequenzen

Die mit Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Energie verknüpften Energiesprünge und Frequenzen umfassen das gesamte Spektrum elektro-magnetischer Wellen vom ultravioletten Licht bis zu Rundfunkwellenlängen. Noch größere Wellenlängen sind mit Zustandsänderungen im Atomkern verbunden. Die größten Energien und damit die höchsten Frequenzen treten auf, wenn sich die Hauptquantenzahl  $n$  ändert.

Die Energien des Wasserstoffatoms werden z.B. allein durch  $n$  gekennzeichnet (s.Gl. (13.5) u. Abb. (17.1) )

$$\frac{E}{\hbar} = \frac{-e^4 \mu}{2\hbar^3} \cdot \frac{1}{n^2} = -R \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$R = 3 \cdot 27 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad R' = \frac{R}{c} = 1,09737 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_n = -R\hbar \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-1}{n^2} \cdot 13,55 \text{ eV}$$

Wird ein H-Atom aus dem Grundzustand ( $n=1$ ) ionisiert ( $n=\infty$ ) so nimmt das Elektron dabei die Energie

$$\Delta E = E_\infty - E_1 = +13,55 \text{ eV} \quad \text{auf.}$$

Dementsprechend wird eine Strahlung der Frequenz

$$\omega = + \frac{E}{\hbar} = 3,27 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \approx 5,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz absorbiert.}$$

Die Übergänge  $E_1 \leftrightarrow E_n$ ,  $n > 1$  liegen im ultravioletten Bereich, diejenigen  $E_2 \leftrightarrow E_n$ ,  $n > 2$  im sichtbaren Gebiet und schließlich diejenigen  $E_m \leftrightarrow E_n$ ,  $m \geq 3$ ,  $n > m$  im ultraroten.

Niveaus, die zu verschiedenen Hauptquantenzahlen gehören, liegen einige eV auseinander. Die Schwingungsniveaus eines Mole-

küls haben Abstände in der Größenordnung von  $10^{-3}$  eV und die Rotationslinien liegen noch dichter zusammen, nämlich  $10^{-4} \div 10^{-5}$  eV. Ebenso weit liegen Linien auseinander, die sich nur durch ihre Orientierungsquantenzahlen unterscheiden, also Zeeman-Linien. Diesen Abständen entsprechen Frequenzen im Mikrowellenbereich, z.B.  $4 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \hat{\approx} 10 \text{ GHz} = 10^{10} \text{ Hz}$ . Die Abstände der Energien von Kernmomenten sind etwa

$$10^{-7} \text{ eV} \hat{\approx} 100 \text{ MHz} = 10^8 \text{ Hz}$$

### 3 Paramagnetismus

#### 31 Die Maxwell'schen Gleichungen in Feldern zwischen Mikroteilchen

Die in den Maxwell'schen Gleichungen vorkommenden Größen seien im makroskopischen Bereich

$$\vec{E}', \vec{D}', \rho', \vec{H}', \vec{L}', \vec{J}', \bar{\epsilon}, \bar{\mu}$$

im mikroskopischen

$$\vec{E}'', \vec{D}'', \rho'', \vec{H}'', \vec{L}'', \vec{J}'', \omega, \epsilon_0, \mu_0$$

Es bedeuten

- $\vec{E}', \vec{E}''$  elektrische Feldstärke
- $\vec{D}', \vec{D}''$  Verschiebungsdichte
- $\rho'$  Raumladungsdichte
- $\rho''$  Dichte der in einem Elektron oder einem Atomkern verteilt angenommenen Ladung
- $\vec{H}', \vec{H}''$  magnetische Feldstärke
- $\vec{L}', \vec{L}''$  magnetische Induktion
- $\vec{J}'$  Stromdichte
- $\omega$  Geschwindigkeit von  $\rho''$
- $\bar{\epsilon} = \epsilon_0 \epsilon_r$  Dielektrizitätskonstante
- $\bar{\mu} = \mu_0 \mu_r$  Permeabilitätskonstante

Die Maxwell'schen Gleichungen lauten in beiden Bereichen

$$\begin{array}{ll}
 (1) \quad \text{rot } \vec{E}' = -\dot{\vec{L}}' & \text{rot } \vec{E}'' = -\dot{\vec{L}}'' \\
 \text{div } \vec{D}' = \rho' & \text{div } \vec{D}'' = \rho'' \quad \vec{D}'' = \epsilon_0 \vec{E}'' \\
 \text{rot } \vec{H}' = \vec{J}' + \dot{\vec{D}}' & \text{rot } \vec{H}'' = \vec{J}'' + \dot{\vec{D}}'' \\
 \text{div } \vec{L}' = 0 & \text{div } \vec{L}'' = 0 \quad \vec{L}'' = \mu_0 \vec{H}''
 \end{array}$$

Formal stimmen die Gleichungen überein, aber sie sagen nicht das Gleiche aus.

Die Elementarteilchen sind sehr klein im Vergleich zu den Abständen, die die Felder voneinander haben. Die Felder zwischen ihnen sind daher Felder im Vakuum.

Gemittelt über makroskopische Bereiche sind die räumlichen Mittelwerte von  $\vec{j}''$  und  $\vec{L}''$

$$\overline{\vec{j}''} = \vec{j}' \quad \overline{\vec{L}''} = \vec{L}'$$

Die Arbeit, die man aufwenden muß, um eine Ladung  $q$  durch ein Dielektrikum, z.B. einen ebenen Plattenkondensator, zu bringen, ist unabhängig von der Art, wie man das Problem behandelt, d.h.

$$E = \int_{r_1}^{r_2} q \vec{j}' d\kappa = \int_{r_1}^{r_2} q \overline{\vec{j}''} d\kappa \quad \overline{\vec{j}''} = \vec{j}'$$

Aus

$$\text{rot } \vec{j}' = -\vec{L}' \quad \text{rot } \overline{\vec{j}''} = -\vec{L}''$$

folgt dann

$$\overline{\vec{L}''} = \vec{L}'$$

Mit diesen Beziehungen erhält man für die anderen Größen

$$\begin{aligned} \vec{j}' - \overline{\vec{j}''} &= \vec{j}' - \varepsilon_0 \overline{\vec{j}''} = \vec{j}' - \varepsilon_0 \vec{j}' = (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0) \vec{j}' = \vec{P} \\ (2) \quad \vec{j}' - \overline{\vec{j}''} &= \vec{j}' - \frac{1}{\mu_0} \overline{\vec{L}''} = \vec{j}' - \frac{1}{\mu_0} \vec{L}' = \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_0} \right) \vec{L}' = -\vec{\mathcal{M}}_B \end{aligned}$$

$\vec{P}$  ist die Polarisation, d.h. das Dipolmoment, der indizierten elektrischen Dipole pro Volumeneinheit.

$\vec{\mathcal{M}}_B$  ist die Magnetisierung, das ist das magnetische Moment der Volumeneinheit.

### 32 Magnetische und elektrische Suszeptibilität

Es ist 
$$\vec{L} = \mu_0 \mu_1 \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{\mathcal{M}}_B)$$

$$(1) \quad \frac{\vec{\mathcal{M}}_B}{\vec{H}} = \mu_r - 1 = \chi = \chi' - i\chi''$$

$\vec{\mathcal{M}}_B$  ist die magnetische Polarisation, das ist das magnetische Dipolmoment pro Volumeneinheit.

$\chi$  ist die magnetische Suszeptibilität

In der Schreibweise

$$(2) \quad \frac{L_r}{\mu_0 l} = 1 + \chi$$

spaltet man die magnetische Induktion  $\mathcal{D}$  in zwei Teile auf; einen (1), der die Verhältnisse im Vakuum beschreibt, und einen ( $\chi$ ), der den Einfluß der Gesamtheit der kreisenden Elektronen des Materials beschreibt. (kreisenden und)

Im Reihenersatzschaltbild ist der Widerstand einer Induktivität bei der Annahme eines sinusförmigen Stromverlaufs

$$\mathcal{R} = \frac{U}{I} = R_0 + j\omega L$$

$R_0$  stellt die Ohm'schen Verluste dar. Es ist mit  $K_L = \mu_0 w^2 \frac{F}{e}$

$$L = \mu_0 / \mu_r w^2 \frac{F}{e} = K_L / \mu_r = K_L (1 + \chi' - j\chi'')$$

damit wird

$$(3) \quad \mathcal{R} = \mathcal{R}_0 + \omega K_L \chi'' + j\omega K_L (1 + \chi')$$

Die Induktivität enthält also außer den Ohm'schen noch frequenzabhängige Verluste  $R_L$

$$(4) \quad R_L = \omega K_L \chi''$$

Der Imaginäranteil der Suszeptibilität  $-j\chi''$  beschreibt diesen Verlust. Der Realteil  $\chi'$  stellt den nicht der Frequenz proportionalen Anteil des Blindwiderstandes, die Dispersion dar.

Die gleiche Überlegung kann man für die elektrische Suszeptibilität und das Ersatzschaltbild einer Kapazität ausstellen

$$\mathcal{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathcal{E} = \epsilon_0 (\mathcal{E}) + \mathcal{P}$$

$$(5) \quad \frac{\mathcal{P}}{\epsilon_0 \mathcal{E}} = \epsilon_r - 1 = \eta = \eta' - j\eta''$$

$\mathcal{P}$  ist die elektrische Polarisierung, das ist das elektrische Dipolmoment pro Volumeneinheit

$$(6) \quad \frac{\mathcal{D}}{\epsilon_0 \mathcal{E}} = 1 + \eta$$

(1)  $\hat{=}$  Verhältnisse im Vakuum

( $\eta$ )  $\hat{=}$  Einfluß der Bewegung der Elektronen im Material

Im Parallelersatzschaltbild einer Kapazität ist der Leitwert

$$g = \frac{I}{u} = G_0 + j\omega C$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{Q}{U} = K_c \epsilon_r = K_c (1 + \eta' - j\eta'')$$

( 7 )

$$g = G_0 + \omega K_c \eta'' + j\omega K_c (1 + \eta')$$

$-j\eta''$  stellt die frequenzabhängigen Verluste dar  
 $\eta'$  stellt die Dispersion dar.

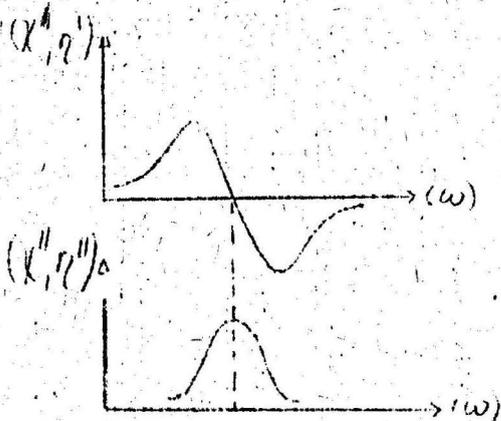


Abb. 32.1

Normalerweise sind  $\chi''$  und  $\eta''$  positiv. Sind sie negativ, so sind die durch sie beschriebenen Induktivitäten und Kapazitäten negative Widerstände, d.h. aktive Bauelemente. Sie sind dann frequenzabhängige, schmalbandige Verstärker.

Abb. (32.1) zeigt den Verlauf der Suszeptibilität. Real- und Imaginäranteile zeigen Resonanzcharakter.

Abb. (32.1) zeigt den Verlauf der Suszeptibilität. Real- und Imaginäranteile zeigen Resonanzcharakter.

### 33. Dia- und Paramagnetismus

#### 331. Anschauliche Deutung

Die Magnetisierung, das ist das magnetische Dipolmoment der Volumeneinheit, ist die Summe der magnetischen Bahn- und Spin-Momente der Elektronen oder Atome in diesem Volumen. Wenn ein Atom eine gerade Anzahl von Valenzelektronen hat, so kann das resultierende Moment null sein. Ein solches Atom ist diamagnetisch. Bei einer ungeraden Anzahl von Valenzelektronen ist immer ein resultierendes Moment vorhanden. Solche Atome sind paramagnetisch.

Das Helium-Atom z.B. ist diamagnetisch. Seine beiden Elektronen laufen gegensinnig um. Ihre magnetischen Momente heben sich gegenseitig auf.

In einem äußeren magnetischen Gleichfeld jedoch läuft das eine Elektron schneller, das andere langsamer um. Die Momente kompensieren sich nicht mehr. Es bleibt ein resultierendes Moment, das

der Induktion  $\vec{B}$  proportional und entgegengesetzt gerichtet ist.

Das heißt

$$(1) \quad \vec{L} = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu \vec{H}$$

$$\mu < \mu_0 \quad \chi < 0 \quad \chi_B < 0$$

Das ist die charakteristische Eigenschaft diamagnetischer Stoffe.

In einem paramagnetischen Material haben zwar die einzelnen Atome ein resultierendes magnetisches Moment, aber die Magnetisierung kann trotzdem null sein, weil die Momente der vielen Atome alle möglichen Richtungen haben und sich so kompensieren können. Ein äußeres Feld versucht, alle Momente in seine Richtung zu drehen. Wegen der Wärmebewegung der Atome gelingt dies jedoch nur unvollständig.

Es entsteht ein zu  $\vec{L}$  proportionales und mit  $\vec{B}$  gleichgerichtetes magnetisches Moment. Dies bedeutet

$$(2) \quad \mu > \mu_0 \quad \chi > 0 \quad \chi_B > 0$$

Gleichzeitig wirkt jedoch bei den Elektronen, deren Momente sich kompensieren, der "diamagnetische Mechanismus". In der Regel ist jedoch der paramagnetische der stärkere.

### 332. Quantenmechanische Darstellung

Die Operatoren der Komponenten des magnetischen Momentes können allgemein als Differentialquotienten des Hamilton-Operators nach den Komponenten der magnetischen Induktion  $\vec{B}$  dargestellt werden.

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial B_x} = - \frac{\partial \tilde{H}}{\partial B_x} \quad \frac{\partial \tilde{H}}{\partial B_y} = - \frac{\partial \tilde{H}}{\partial B_y} \quad \frac{\partial \tilde{H}}{\partial B_z} = - \frac{\partial \tilde{H}}{\partial B_z}$$

Der Hamilton-Operator für ein Elektron im Magnetfeld (s. Gl. (11.11)) ist

$$\tilde{H} = \frac{1}{2\mu} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + \tilde{U}(r) + \frac{e}{\mu} \vec{s} \cdot \vec{B}$$

Die z-Achse und die Richtung des Magnetfeldes sollen zusammenfallen.

$$B = B_z$$

Die Gleichung für das Vektorpotential

$$\mathcal{L} = \text{rot } \mathcal{A}$$

wird erfüllt durch die Wahl

$$A_x = -\frac{B}{2}y \quad A_y = \frac{B}{2}x \quad A_z = 0$$

Berücksichtigt man, daß

$$(\tilde{p} + e\mathcal{A})^2 = (\tilde{p}_x + eA_x)^2 + (\tilde{p}_y + eA_y)^2 + (\tilde{p}_z + eA_z)^2$$

so erhält man bei Differentieren nach  $B_z$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z} &= -\frac{e}{2\sqrt{u}} \left[ (\tilde{p}_y + eA_y)x - (\tilde{p}_x + eA_x)y \right] - \frac{c}{\sqrt{u}} \tilde{S}_z \\ \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z} &= -\frac{e}{2\sqrt{u}} \left[ \tilde{p}_y x - \tilde{p}_x y + 2\tilde{\mathcal{L}}_z \right] - \frac{e^2}{4\sqrt{u}} (x^2 + y^2) B \end{aligned}$$

Darin ist  $\tilde{S}_z = \tilde{\mathcal{L}}_z = \frac{\hbar}{2}$

Ferner ist

$$\tilde{p}_y x - \tilde{p}_x y = \tilde{m}_z = \hbar m_z$$

Damit wird

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z} = -\frac{e}{2\sqrt{u}} (\tilde{j}_z + \tilde{S}_z) - \frac{e^2}{4\sqrt{u}} (x^2 + y^2) B$$

Darin ist

$$\tilde{j}_z = \tilde{m}_z + \tilde{S}_z = \tilde{\mathcal{J}}_z = m_z + \frac{\hbar}{2}$$

Bei der Behandlung des anomalen Zeeman-Effektes (Abschn. 171b) wurde der Ausdruck berechnet (s. Gl. (171.4))

$$(\tilde{\mathcal{J}}_z + \tilde{\mathcal{L}}_z) = \hbar g \cdot j_z$$

Es ist also

$$(3) \quad \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z} = -\frac{e}{2\sqrt{u}} \hbar g \cdot j_z - \frac{e^2}{4\sqrt{u}} (x^2 + y^2) B$$

Das magnetische Moment setzt sich also aus zwei Teilen zusammen, einem vom Magnetfeld unabhängigen ( $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z}$ ) und einem von ihm abhängigen ( $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z}$ ).

$$(4) \quad \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial B_z} = -\frac{e}{2\sqrt{u}} \hbar g \cdot j_z$$

Die Eigenwerte dieses Operators sind die gleichen, wie die des Störoperators  $\widetilde{H}'$  beim anomalen Zeeman-Effekt, da

$$H' = \widetilde{H}' = -\widetilde{\mathcal{M}}_{B_z} B$$

Wegen

$$j_z = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm l_j$$

kann das magnetische Moment dem Feld gleich oder entgegen gerichtet sein. Beim Wärmegleichgewicht überwiegen die negativen Werte von  $H'$  und damit die positiven von  $\widetilde{\mathcal{M}}_{B_z}$ .

Es entsteht ein mittleres magnetisches Moment, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist.

Dies ist der "paramagnetische" Effekt. Er tritt immer auf bei Atomen mit nur einem Valenzelektron.

$$(5) \quad \widetilde{\mathcal{M}}_{B_z}'' = -\frac{e^2}{4\mu} (x^2 + y^2) B$$

ist der Operator eines magnetischen Momentes, das immer dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Dies ist der diamagnetische Effekt. Dieses Moment ist nie null, da  $(x^2 + y^2) > 0$ . Es ist gegenüber  $\widetilde{\mathcal{M}}_{B_z}'$  sehr klein, da  $x^2 + y^2 \approx a^2$  und  $a$  die lineare Ausdehnung des Atoms angibt.

Bei einem Atom mit einer geraden Zahl von Valenz-Elektronen kann  $J_z$  null werden und damit auch  $\widetilde{\mathcal{M}}_{B_z}'$ . Solche Atome sind diamagnetisch.

Bei einer ungeraden Zahl von Valenzelektronen ist  $J_z \neq 0$ . Da  $\widetilde{\mathcal{M}}_{B_z}'' \ll \widetilde{\mathcal{M}}_{B_z}'$ , sind diese Atome paramagnetisch.

### 34 Paramagnetische Elektronen Resonanz

Klassische Darstellung des freien Ions im Magnetfeld

Paramagnetische Ionen besitzen stets (s. Gl. (33.4) (17.3) (17.4)) ein magnetisches Dipolmoment

$$\vec{j}_B = -\frac{e}{2\mu} \hbar g \vec{j} = -\beta g \vec{j}$$

Diese Dipole präzedieren um die Richtung eines magnetischen Gleichfeldes  $B_-$  gemäß Gleichung (171.2) (171.7) mit der charakteristischen Frequenz

$$(1) \quad \omega = \frac{\beta}{\hbar} g B_- = -\gamma B_-$$

$$\gamma = \frac{-\beta}{\hbar} g = \frac{\gamma_B}{g} = \text{gyromagnetisches Verhältnis} < 0$$

Wirkt senkrecht zu  $B_-$  ein hochfrequentes zirkular polarisiertes magnetisches Wechselfeld  $B_1$  der Frequenz  $\omega_1$  (das also auch um  $B_-$  präzediert) so tritt ein Resonanzeffekt ein, wenn  $\omega_-$  und  $\omega_1$  nach Betrag und Drehrichtung gleich sind.

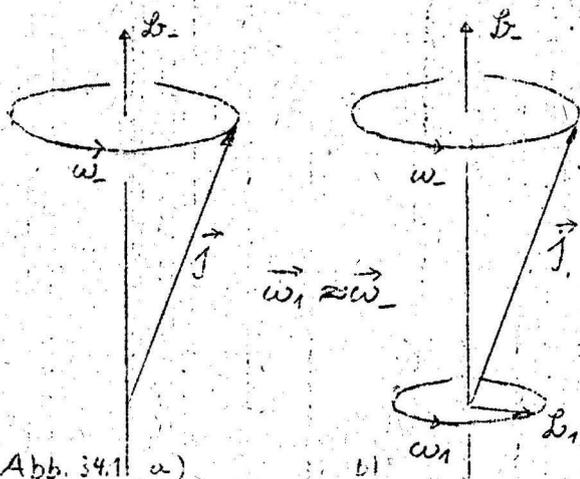


Abb. 34.1 a)

b)

$B_1$  übt wie  $B_-$  ein Drehmoment auf den Dipol aus. Leicht jedoch  $\omega_1$  stark von  $\omega_-$  ab oder sind die Frequenzen zwar dem Betrage nach gleich, aber einander entgegengerichtet ( $\vec{\omega}_1 \neq \vec{\omega}_-$ ), so ändert sich dauernd die Richtung, in der das Drehmoment wirkt. Der Endpunkt des das magnetische Feld kennzeichnenden Vektors vibriert allenfalls um seine Ruhelage bzw. bei seiner Präzession. Man kann dieses resultierende Drehmoment gleich null setzen. Nur bei  $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_-$  oder  $\vec{\omega}_1 \approx \vec{\omega}_-$  macht sich ein Einfluß des hochfrequenten Feldes bemerkbar. Für den eintretenden Effekt ist es notwendig und hinreichend, daß dieses Feld linear polarisiert ist. Ist es zirkular polarisiert, so kann man es in zwei gegenläufige linear polarisierte Teilfelder zerlegen, von denen nur eines, das in Richtung von  $\vec{\omega}_-$  drehende, eine Wirkung ausübt.

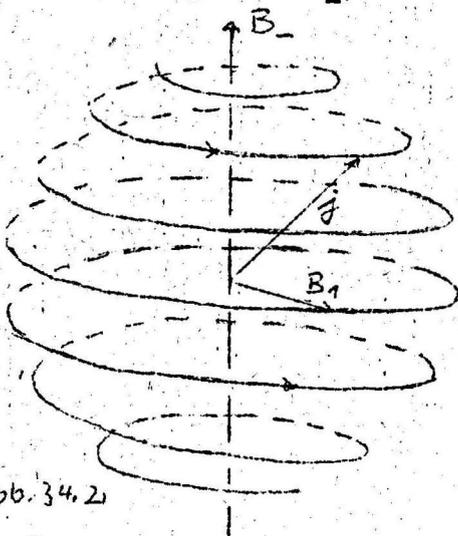


Abb. 34.2

Sei nun  $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_-$ . Der darstellende Vektor präzediert dann außer um  $B_-$  mit der Frequenz  $\omega_p = -\gamma |B_1|$  um  $B_1$ . Sein Endpunkt führt eine spiralenförmige Bewegung aus.

Ein Beobachter in einem Koordinatensystem, das mit  $\vec{\omega}_-$  um  $B_-$  rotiert, nimmt nur die Präzession

um  $\mathcal{L}_1$  wahr.

Ist  $\vec{\omega}_1 \approx \vec{\omega}_-$ , so beobachtet er eine Präzession um eine Achse  $\mathcal{L}_p$ , die ihrerseits eine Pendelbewegung ausführt. Er möge eine Änderung des Momentes  $(\frac{d\vec{J}}{dt})_{rot}$  feststellen.

Für einen Zuschauer in einem festen Koordinatensystem ist dieser Änderung die Präzession um  $\mathcal{L}_-$  überlagert. Er sieht

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = (\frac{d\vec{J}}{dt})_{rot} + \vec{\omega}_- \times \vec{J}$$

Das ist die spiralenähnliche Bahn. Durch Umrechnen erhält man (mit Gl. (1) u. (171.9) )

$$\begin{aligned} (2) \quad (\frac{d\vec{J}}{dt})_{rot} &= \frac{d\vec{J}}{dt} - \vec{\omega}_- \times \vec{J} \\ &= \gamma \vec{J} \times (\mathcal{L}_- + \mathcal{L}_1) + \vec{J} \times \vec{\omega}_- \\ &= \gamma \left[ \vec{J} \times (\mathcal{L}_- + \mathcal{L}_1 + \frac{\vec{\omega}_-}{\gamma}) \right] \\ &= \gamma \left[ \vec{J} \times \mathcal{L}_p \right] \\ \mathcal{L}_p &= \mathcal{L}_- + \mathcal{L}_1 + \frac{\vec{\omega}_-}{\gamma} \end{aligned}$$

$(\frac{d\vec{J}}{dt})_{rot}$  ist eine Präzession um  $\mathcal{L}_p$  mit der Frequenz

$$(3) \quad \vec{\omega}_p = -\gamma \mathcal{L}_p$$

Es ist

$$(4) \quad |\mathcal{L}_p|^2 = (|\mathcal{L}_-| - |\frac{\omega_1}{\gamma}|)^2 + |\mathcal{L}_1|^2$$

und

$$(5) \quad \text{tg } \varphi = \frac{|\mathcal{L}_1|}{|\mathcal{L}_-| - |\frac{\omega_1}{\gamma}|}$$

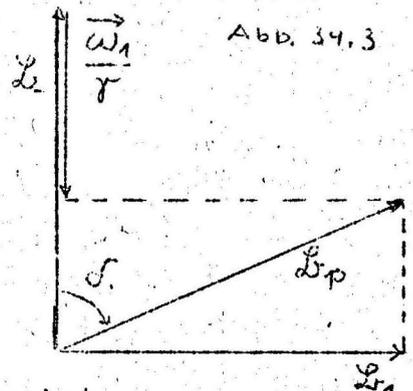


Abb. 34.3

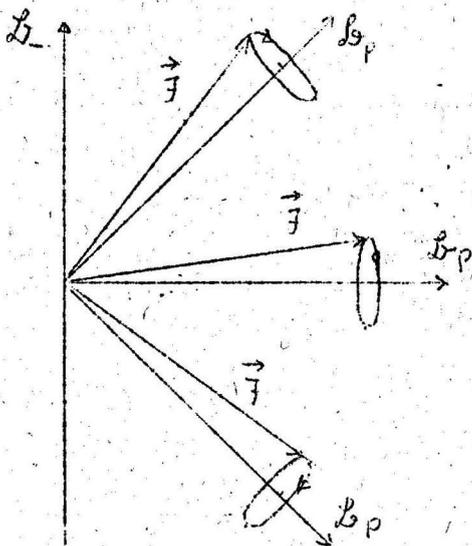


Abb. 34.4

Bei Resonanz ist

$$|\frac{\omega_1}{\gamma}| = |\mathcal{L}_-|$$

und damit

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_p &= \mathcal{L}_1 \\ \varphi &= 90^\circ \end{aligned}$$

Für den rotierenden Beobachter ist das magnetische Gleichfeld bei Resonanz sozusagen auf null reduziert.

Aus Gl. (5) ist zu ersehen, daß man  $\varphi$  variieren kann ( $\varphi' < 90^\circ < \varphi''$ ) so

daß das Moment aus einer zum Feld  $B_z$  parallelen Orientierung in eine antiparallele wandert. Man variiert zu diesem Zweck die Frequenz  $\omega_1$  so, daß man mit ihr über die Frequenz  $\omega_z$  "hinwegfährt", ( $\omega_1' < \omega_z < \omega_1$ ) oder aber man hält  $\omega_1$  konstant und variiert  $|B_z|$  so, daß  $|B_z'| < \frac{\omega_1}{\gamma} < |B_z''|$ . Eine solche Umkehr der Momentenrichtung nennt man adiabatischen Durchgang.

### 35 Das Elektron im Kristallfeld

Energieniveaus, Eigenvektoren und Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet mit Hilfe des Hamilton-Spin-Operators

Ist das paramagnetische Ion Teil eines Kristallgitters, so werden seine Energiezustände durch das interne elektrische Feld des Gitters beeinflusst.

Experimente zeigen, daß für diese Ionen der Lande'sche Faktor  $g \approx 2$  ist. Aus Gl. (171.6)

$$g = 1 + \frac{L_J(L_J+1) - L_M(L_M+1) + L_S(L_S+1)}{2L_J(L_J+1)}$$

ersieht man, daß  $g = 2$  für alle Werte von  $L_S$  gilt, wenn  $L_J = L_S$ , also  $L_M = 0$  ist.

D.h. unter dem Einfluß des inneren Feldes nehmen die Bahnmomente ihren Grundzustand ein. In ihnen ist  $L_M = 0$ .

Höheren Zuständen ist ein elektrisches Dipolmoment eigen. Dieses würde im inneren elektrischen Feld sehr hohe Energien besitzen.

Der Spin bleibt durch das elektrische Feld im Kristall im wesentlichen unbeeinflusst, da ihm kein elektrisches Moment zugeordnet ist. Er kann alle ihm auch ohne das Feld möglichen Werte annehmen. Die Experimente zeigen allerdings, daß  $g$  etwas von 2 abweicht, d.h. die Spins sind "fast frei".

Mit anderen Worten: Die Kopplung zwischen Spinnmoment und Kristallfeld ist wesentlich stärker als die zwischen Spin- und Bahnmoment. Bei der Berechnung der Energiezustände eines solchen Elektrons kann der Einfluß der Bahnbewegung als kleine Störung betrachtet und in erster Näherung vernachlässigt werden.

Im allgemeinen Fall ist das Kristallgitter unsymmetrisch. Die Ionen und Atome üben in den verschiedenen Richtungen unterschiedliche Kräfte aufeinander aus. Im Magnetfeld ist die Energie eines paramagnetischen Ions eines Kristallgitters daher eine komplizierte Funktion des Spins. Sie wird durch den sogenannten Hamilton-Spin-Operator beschrieben.

Der Hamilton-Spin-Operator hat die Form

$$(1) \quad \tilde{H} = \beta \vec{g} \vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} L_S(L_S+1) \right] + A(S_x^2 - S_y^2) \\ + \dots \dots \dots (\text{magnet. Spin-Kern-Wechselwirkungen}) \\ + \dots \dots \dots (\text{Kern-Quadrupol-Wechselwirkungen})$$

Die nicht ausgeschriebenen Anteile können vernachlässigt werden. Sie verursachen eine Hyperfeinstruktur der Energieniveaus. Damit wird

$$(2) \quad \tilde{H} = \beta (g_x S_x B_x + g_y S_y B_y + g_z S_z B_z) + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} L_S(L_S+1) \right] + A(S_x^2 - S_y^2)$$

Darin bedeuten

- $\tilde{H}$ /erg      Hamilton-Spin-Operator
- D/erg      Kristallkonstante eines internen elektrischen Feldes
- A/erg      Kristallkonstante eines internen elektrischen Feldes
- $g$ /o.D.,  $g = (g_x g_y g_z)$       Kristallkonstante, Lande'scher Faktor
- $\beta$ /Acm<sup>2</sup>      Bohr'sches Magneton
- $\mathcal{L}/\frac{\sqrt{2}}{\text{cm}^2}$ ,  $\mathcal{B} = (B_x B_y B_z)$       äußeres magnetisches Gleichfeld
- $\vec{S}$ /o.D.  $\vec{S} = \frac{\vec{\sigma}}{\hbar} = \frac{\text{Spin}}{\hbar}$ ,  $\vec{S} = (S_x S_y S_z)$
- $L_S$ /o.D.      Spinquantenzahl

In einem reinen Zustand können gleichzeitig nur der Betrag von  $\vec{\sigma}$  und seine Komponente in einer Richtung bestimmt sein. Da im Hamilton-Spin-Operator jedoch drei Komponenten des Spins auftreten, gehören zu jeder Energie mehrere koexistierende Zustände. Dadurch werden die Auswahlregeln für Übergänge erweitert. Außer

$$\Delta L_J = 0, \pm 1 \text{ bzw. } \Delta L_S = 0, \pm 1$$

sind auch Übergänge möglich mit

$$|\Delta L_S| > 1$$

$S_x$  und  $S_y$  werden berechnet aus

$$(3) \quad \begin{aligned} S_+ &= S_x + iS_y & S_- &= S_x - iS_y \\ S_x &= \frac{1}{2}(S_- + S_+) & S_y &= \frac{i}{2}(S_- - S_+) \\ S_x^2 - S_y^2 &= \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2) \end{aligned}$$

Die Beziehungen zur Berechnung von  $S_-$  und  $S_+$  lauten

$$(4) \quad \begin{aligned} S_+ \Psi_i &= \sqrt{(L_S - S_z)(L_S + S_z + 1)} \Psi_{i+1} \\ S_- \Psi_i &= \sqrt{(L_S + S_z)(L_S - S_z + 1)} \Psi_{i-1} \end{aligned}$$

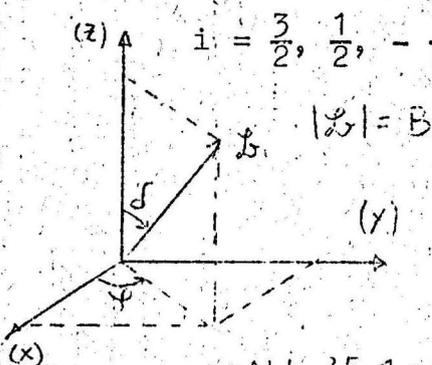
Am einfachsten läßt sich dieser Zusammenhang durch Matrizen darstellen. Das Gleiche gilt auch für die Berechnung der Energieniveaus und der anderen Größen aus dem Hamilton-Spin-Operator.

Den Rechnungen wird ein Spin  $L_S = \frac{3}{2}$  zugrundegelegt, d.h. die Matrizen werden 4-zeilig und 4-spaltig.  $L_S = \frac{3}{2}$  entspricht dem Spin von  $\text{Cr}^{+++}$  in Rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2^{+++}\text{O}_3$ ) und Kalium-Kobalt-Chrom-Zyanid ( $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Cr}^{+++}(\text{CN})_6$ ).

$$\| \Psi_i \| = \begin{vmatrix} \Psi_{\frac{3}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Psi_{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Psi_{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Psi_{-\frac{3}{2}} \end{vmatrix} \quad \| S_z \| = \begin{vmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{vmatrix}$$

Mit diesen Diagonal-Matrizen lautet der Hamilton-Operator für einen freien Spin in einem in z-Richtung verlaufenden magnetischen Gleichfeld

$$\| \tilde{H} \| \cdot \| \Psi_i \| = \| E \| \cdot \| \Psi_i \| = BgB \cdot \| S_z \| \cdot \| \Psi_i \|$$



$E$  läßt sich für jeden Zustand  $\Psi_i$  getrennt angeben, d.h. zu jedem  $E_i$  gehört ein reiner Zustand.

$$E_i = Bg B S_z$$

Abb. 35.1

In gleicher Weise sollen nun die Energiewerte, d.h. die Energieniveaus des Hamilton-Spin-Operators (1) berechnet werden.

Mit  $g_z = g_{||}$  und  $g_x = g_y = g_{\perp}$  lautet der Operator im Polarkoordinaten

$$(5) \quad \|\tilde{H}\| = BBg_{||} \cos\alpha \|S_z\| + BBg_{\perp} \sin\alpha \cdot (\|S_x\| \cos\varphi + \|S_y\| \sin\varphi) + D \|S_z^2 - \frac{1}{3} L_S(L_S+1)\| + \frac{A}{2} \|S_+^2 + S_-^2\|$$

$$\|S_z\| = \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \|S_+\| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{vmatrix} \quad \frac{\|S_+ + S_-\|}{2} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$2\|S_x\| = \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{vmatrix} \quad 2\|S_y\| = i \begin{vmatrix} 0 & 3 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{vmatrix}$$

$$\|S_x\| \cos\varphi + \|S_y\| \sin\varphi = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3}e^{i\varphi} & 0 & 0 \\ \sqrt{3}e^{-i\varphi} & 0 & 2e^{i\varphi} & 0 \\ 0 & 2e^{-i\varphi} & 0 & \sqrt{3}e^{i\varphi} \\ 0 & 0 & \sqrt{3}e^{-i\varphi} & 0 \end{vmatrix}$$

mit  $\cos\varphi + i \sin\varphi = e^{i\varphi}$        $\cos\varphi - i \sin\varphi = e^{-i\varphi}$

### 1. Energieniveaus

Zur Berechnung der Eigenwerte (Energieniveaus) des Operators muß wieder die Gleichung

$$(6) \quad \|\tilde{H} - E\| \cdot \|\Psi_i\| = 0$$

gelöst werden.  $\|E\|$  ist eine Diagonalmatrix. Man kann die Aufgabe daher auch als "Diagonalisierung" der H-Matrix bezeichnen. Es muß also die sogenannte Säkulardeterminante null sein.

$$(7) \quad \|\tilde{H} - E\| = 0$$

In (7) werden die angegebenen Matrizen eingesetzt. Folgende Substitutionen werden eingeführt.

$$b_{||} = \frac{1}{2} BBg_{||} \quad b_{\perp} = \frac{1}{2} BBg_{\perp}$$

$$\cos \vartheta = \vartheta_z \quad \sin \vartheta \cos \varphi = \vartheta_x \quad \sin \vartheta \sin \varphi = \vartheta_y$$

(Richtungscosinen)

Damit wird aus (7) und (5)

$$(8) \quad 0 = \|\tilde{H} - E\| = \begin{vmatrix} 3b_{11}\vartheta_z + D - E & \sqrt{3}b_{12}(\vartheta_x + i\vartheta_y) & \sqrt{3}A & 0 \\ \sqrt{3}b_{12}(\vartheta_x - i\vartheta_y) & b_{11}\vartheta_z - D - E & 2b_{12}(\vartheta_x + i\vartheta_y) & \sqrt{3}A \\ \sqrt{3}A & 2b_{12}(\vartheta_x - i\vartheta_y) & -b_{11}\vartheta_z - D - E & \sqrt{3}b_{12}(\vartheta_x + i\vartheta_y) \\ 0 & \sqrt{3}A & \sqrt{3}b_{12}(\vartheta_x - i\vartheta_y) & -3b_{11}\vartheta_z + D - E \end{vmatrix}$$

$E(B, \vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z)$  ergibt sich hieraus als Polynom 4. Grades. Die Lösungen werden beziffert

$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4$$

## 2. Eigenvektoren

Zu jedem  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) gehört ein Zustand  $\Psi_i$  der sich aus koexistenten reinen Zuständen  $\Psi_j$  ( $j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ ) zusammensetzt

$$\Psi_i = \sum_j \alpha_{ij} \Psi_j$$

Die  $\alpha_{ij}$  werden als "Eigenvektoren" bezeichnet.

Aus  $(\tilde{H} - E_i) \Psi_i = 0$  wird daher

$$(9) \quad \sum_j \alpha_{ij} (\tilde{H} - E_i) \Psi_j = 0$$

Bei der Berechnung verwendet man die Bedingung, daß die reinen Zustände orthogonal und normiert sind.

$$\int_V \Psi_k^* \Psi_j dV = \delta_{kj}$$

$$\delta_{kj} = 1 \quad \text{wenn } k = j$$

$$\delta_{kj} = 0 \quad \text{wenn } k \neq j$$

Ferner ist  $\int_V \Psi_k^* \tilde{H} \Psi_j dV = \langle k | \tilde{H} | j \rangle = \text{Matrixelement}$

$$\text{und } \int_V \Psi_k^* \alpha_{ij} (\tilde{H} - E_i) \Psi_j dV = \alpha_{ij} \left[ \int_V \Psi_k^* \tilde{H} \Psi_j dV - E_i \int_V \Psi_k^* \Psi_j dV \right]$$

Anstelle von (9) erhält man so

$$(10) \quad \sum_j \sum_k \left\{ \alpha_{ij} [\langle k | \tilde{H} | j \rangle - E_i \delta_{kj}] \right\} = 0 \quad k, j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \quad i = 1, 2, 3, 4$$

Dies ist ein System von 4 abhängigen Gleichungen zu je 4 Gliedern. Die Matrix der Koeffizienten  $\alpha_{ij}$  ist die Säkulardeterminante.

Ausgeschrieben lautet (10) :

$$\begin{aligned} \alpha_{i\frac{3}{2}} \langle \frac{3}{2} | \tilde{H} | \frac{3}{2} \rangle - E_i + \alpha_{i\frac{1}{2}} \langle \frac{3}{2} | \tilde{H} | \frac{1}{2} \rangle + \alpha_{i-\frac{1}{2}} \langle \frac{3}{2} | \tilde{H} | -\frac{1}{2} \rangle + \alpha_{i-\frac{3}{2}} \langle \frac{3}{2} | \tilde{H} | -\frac{3}{2} \rangle &= 0 \\ \alpha_{i\frac{3}{2}} \langle \frac{1}{2} | \tilde{H} | \frac{3}{2} \rangle + \alpha_{i\frac{1}{2}} \langle \frac{1}{2} | \tilde{H} | \frac{1}{2} \rangle - E_i + \alpha_{i-\frac{1}{2}} \langle \frac{1}{2} | \tilde{H} | -\frac{1}{2} \rangle + \alpha_{i-\frac{3}{2}} \langle \frac{1}{2} | \tilde{H} | -\frac{3}{2} \rangle &= 0 \\ \alpha_{i\frac{3}{2}} \langle -\frac{1}{2} | \tilde{H} | \frac{3}{2} \rangle + \alpha_{i\frac{1}{2}} \langle -\frac{1}{2} | \tilde{H} | \frac{1}{2} \rangle + \alpha_{i-\frac{1}{2}} \langle -\frac{1}{2} | \tilde{H} | -\frac{1}{2} \rangle - E_i + \alpha_{i-\frac{3}{2}} \langle -\frac{1}{2} | \tilde{H} | -\frac{3}{2} \rangle &= 0 \\ \alpha_{i\frac{3}{2}} \langle -\frac{3}{2} | \tilde{H} | \frac{3}{2} \rangle + \alpha_{i\frac{1}{2}} \langle -\frac{3}{2} | \tilde{H} | \frac{1}{2} \rangle + \alpha_{i-\frac{1}{2}} \langle -\frac{3}{2} | \tilde{H} | -\frac{1}{2} \rangle + \alpha_{i-\frac{3}{2}} \langle -\frac{3}{2} | \tilde{H} | -\frac{3}{2} \rangle - E_i &= 0 \end{aligned}$$

Zu jedem  $E_i$ , den Eigenwerten der Gleichung (8) gehören vier  $\alpha_{ij}$ . Da sie alle aus dem gleichen Gleichungssystem berechnet werden, sind nur jeweils drei voneinander unabhängig, oder anders, die  $\alpha_{ij}$  sind nur bis auf eine Konstante bestimmt.

Man kann daher noch verlangen, daß sie orthogonal und so normiert sind, daß

$$(11) \quad \sum_i \alpha_{ij}^* \alpha_{ij} = 1$$

### 3. Übergangswahrscheinlichkeiten

Außer dem magnetischen Gleichfeld B wirke noch ein magnetisches Wechselfeld

$$\mathcal{L}_\omega = \mathcal{L}^0 \cos(\omega t) = B^0 \cos(\omega t) \cdot (\Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z)$$

auf den Kristall.  $\Gamma$  sind die Richtungscosinen.

Das Wechselfeld sei so schwach gegenüber dem Gleichfeld ( $B^0 \ll B$ ), daß die Energieniveaus in erster Näherung unverändert bleiben. Bei geeigneter Frequenz des Wechselfeldes können Übergänge zwischen den Energieniveaus angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge hängt ab von der Größe und Richtung des Wechselfeldes. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in Abschnitt (23) im Prinzip berechnet worden. Diese Rechnung wird im Folgenden noch einmal angedeutet und für das Kristallgitter zu Ende geführt.

Das Wechselfeld wird als Störung betrachtet. Der Operator der Störung ist

$$(12) \quad \tilde{H}' = 2B \cdot \vec{S} \mathcal{L}_\omega = 2BB^0 \cos(\omega t) \cdot \vec{S} n_B$$

d.h., das Wechselfeld wird behandelt als wirke es auf den freien Spin.  $n_B = \Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z$  ist der Einheitsvektor in Richtung von  $\mathcal{L}_\omega$

Die Matrix des Störungsoperators ist entsprechend (8)

$$\|\tilde{H}\| = \beta B^0 \cos \omega t \|\mu_{Bz} \vec{S}\| = \beta B^0 \cos \omega t \cdot \begin{vmatrix} 3T_z & \sqrt{3}(T_x + iT_y) & 0 & 0 \\ \sqrt{3}(T_x - iT_y) & T_z & 2(T_x + iT_y) & 0 \\ 0 & 2(T_x - iT_y) & -T_z & \sqrt{3}(T_x + iT_y) \\ 0 & 0 & \sqrt{3}(T_x - iT_y) & -3T_z \end{vmatrix}$$

Der Operator des magnetischen Gleichfeldes sei  $\tilde{H}_-$ . Der Gesamtoperator ist dann

$$\tilde{H}(t) = \tilde{H}_- + \tilde{H}'(t)$$

Ferner nach Abschnitt (23)

$$(14) \quad i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \tilde{H}(t) \Psi(t)$$

$$\tilde{H}_- \Psi_j = E_j \Psi_j$$

$$(15) \quad \Psi = \sum_n c_n(t) \Psi_n \exp(-i \frac{E_n t}{\hbar})$$

Die  $\Psi_n$  seien normiert und orthogonal

$$\int_V \Psi_n^*(t) \Psi_l(t) dV = \delta_{nl} = 1 \quad \text{für } l=n$$

$$= 0 \quad \text{für } l \neq n$$

$$\int_V \Psi_n^* \cdot c_n \cdot \Psi_l dV = c_n \delta_{nl}$$

$$\int_V \Psi_n^* \cdot \tilde{H}' \cdot \Psi_l dV = \langle n | \tilde{H}' | l \rangle$$

$$= \beta B^0 \cos \omega t \langle n | \mu_{Bz} \vec{S} | l \rangle = \text{Matrixelement des Störoperators}$$

(15) in (14) einsetzen, von links mit  $\Psi_K^*$  multiplizieren und über den Raum V integrieren gibt mit  $\omega_{Kl} = \frac{E_K - E_l}{\hbar}$

$$\frac{dc_n}{dt} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{kl}t} \int_V \Psi_n^* \tilde{H}' \Psi_l dV$$

$$= \frac{\beta B^0}{i\hbar} \cos \omega t e^{i\omega_{kl}t} \langle n | \mu_{Bz} \vec{S} | l \rangle$$

Dabei ist angenommen, daß z.Zt.  $t=0$  das Elektron im Zustand mit der Energie  $E_1$  sei.

$$(16) \quad c_n(t) = \frac{\beta B^0}{i\hbar} [A_1 + A_2] \langle n | \mu_{Bz} \vec{S} | l \rangle$$

$$A_1 = \int_0^t \exp[i(\omega_{kl} + \omega)\tau] d\tau = \frac{\exp[i(\omega_{kl} + \omega)t] - 1}{i(\omega_{kl} + \omega)}$$

$$A_2 = \int_0^t \exp[i(\omega_{kl} - \omega)\tau] d\tau = \frac{\exp[i(\omega_{kl} - \omega)t] - 1}{i(\omega_{kl} - \omega)}$$

Sei  $(\omega_{K1}) \approx \omega$ . Ist  $\omega_{K1} > 0$ , so ist  $AB_1$  zu vernachlässigen, ist  $\omega_{K1} < 0$ , ist  $AB_2$  gegenüber  $AB_1$  zu vernachlässigen.

Mit  $|\omega_{K1} - \omega| = \delta\omega$  bleibt in jedem Fall nur

$$\frac{e^{i\delta\omega t} - 1}{i\delta\omega} = \frac{e^{i\frac{\delta\omega}{2}t}}{i\delta\omega} (e^{i\frac{\delta\omega}{2}t} - e^{-i\frac{\delta\omega}{2}t}) = \frac{e^{i\frac{\delta\omega}{2}t}}{i\delta\omega} 2 \sin \frac{\delta\omega}{2} t$$

Wirkt das Wechselfeld  $\mathcal{L}_w$  während der Zeit  $0 < z < t$  auf den Kristall ein, so ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang  $E_1 \rightarrow E_K$

$$(17) \quad W_{LK} = |c_K|^2 = \left(\frac{2\beta B}{\hbar \delta\omega}\right)^2 \sin^2 \frac{\delta\omega}{2} t \cdot [ \langle K | n_B \vec{S} | L \rangle ]^2$$

Die gleiche Wahrscheinlichkeit ergibt sich auch für einen Übergang in umgekehrter Richtung.

$$[ \langle K | n_B \vec{S} | L \rangle ]^2 = [ \langle L | n_B \vec{S} | K \rangle ]^2 \quad W_{KL} = W_{LK}$$

Der frequenzabhängige Teil von (17) zeigt, daß die Übergänge Resonanzcharakter haben

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^2} = 1$$

Das Matrixelement

$$(18) \quad [ \langle K | n_B \vec{S} | L \rangle ]^2 = \left[ \frac{1}{\beta B^0 \omega w t} \langle K | \tilde{H}^1 | L \rangle \right]^2$$

enthält die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von der Richtung des Wechselfeldes zum Kristall. Das Matrixelement

$\langle K | \tilde{H}^1 | L \rangle = \int \Psi_K^* \tilde{H}^1 \Psi_L dV$  ist definiert durch

$$(19) \quad \| \langle K | \tilde{H}^1 | L \rangle \| = \| \Psi_K \| \cdot \| \tilde{H}^1 \| \cdot \| \Psi_L \|$$

$$= \begin{vmatrix} \alpha_{K\frac{3}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{K\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{K-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{K-\frac{3}{2}} \end{vmatrix} \cdot \| \tilde{H}^1 \| \cdot \begin{vmatrix} \alpha_{L\frac{3}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{L\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{L-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{L-\frac{3}{2}} \end{vmatrix}$$

$$= \beta B^0 \omega w t \begin{vmatrix} \sqrt{3} \alpha_{K\frac{3}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} T_z & \sqrt{3} \alpha_{K\frac{3}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} (T_x + iT_y) & 0 & 0 \\ \sqrt{3} \alpha_{K\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{3}{2}} (T_x - iT_y) & \alpha_{K\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} T_z & 2\alpha_{K\frac{1}{2}}^* \alpha_{L-\frac{1}{2}} (T_x + iT_y) & 0 \\ 0 & 2\alpha_{K-\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} (T_x - iT_y) & -\alpha_{K-\frac{1}{2}}^* \alpha_{L-\frac{1}{2}} T_z & \sqrt{3} \alpha_{K-\frac{1}{2}}^* \alpha_{L-\frac{3}{2}} (T_x + iT_y) \\ 0 & 0 & \sqrt{3} \alpha_{K-\frac{3}{2}}^* \alpha_{L-\frac{1}{2}} (T_x - iT_y) & -3\alpha_{K-\frac{3}{2}}^* \alpha_{L-\frac{3}{2}} T_z \end{vmatrix}$$

$$(20) \frac{\langle K | \tilde{H} | L \rangle}{\beta B \cos \omega t} = \pi_z (3\alpha_{n\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} + \alpha_{L\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} - \alpha_{n-\frac{1}{2}}^* \alpha_{L-\frac{1}{2}} - 3\alpha_{n-\frac{3}{2}}^* \alpha_{L-\frac{3}{2}}) \\ + (\Gamma_x + i\Gamma_y) (\sqrt{3}\alpha_{n\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} + 2\alpha_{n\frac{1}{2}}^* \alpha_{L-\frac{1}{2}} + \sqrt{3}\alpha_{n-\frac{1}{2}}^* \alpha_{L-\frac{3}{2}}) \\ + (\Gamma_x - i\Gamma_y) (\sqrt{3}\alpha_{n\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{3}{2}} + 2\alpha_{n-\frac{1}{2}}^* \alpha_{L\frac{1}{2}} + \sqrt{3}\alpha_{n-\frac{3}{2}}^* \alpha_{L-\frac{1}{2}})$$

$$(21) \frac{\langle K | \tilde{H} | L \rangle}{\beta B \cos \omega t} = K_z \Gamma_z \pi_z + K_x \Gamma_x \pi_x + K_y \Gamma_y \pi_y$$

Die normierte Übergangswahrscheinlichkeit ist

$$(22) W_{KL \text{ normiert}} = \left| \frac{\langle K | \tilde{H} | L \rangle}{\beta B \cos \omega t} \right|^2 = (K_z \Gamma_z + K_x \Gamma_x)^2 + (K_y \Gamma_y)^2$$

Gleichung (20) enthält das Matrixelement für eine Störung durch eine ellipsoidisch polarisierte Welle, das ist der allgemeinste Fall. Jede andere Polarisation läßt sich daraus darstellen.

$(\Gamma_x - i\Gamma_y) \cdot (\dots) \hat{=} \text{rechtszirkular polarisierte Welle in xy-Ebene.}$

$$B(-) = B_x \cos(\omega t) - iB_y \sin(\omega t)$$

$(\Gamma_x + i\Gamma_y) \cdot (\dots) \hat{=} \text{linkszirkular polarisierte Welle in xy-Ebene}$

$$B(+) = B_x \cos(\omega t) + iB_y \sin(\omega t)$$

$(\Gamma_z) \cdot (\dots) \hat{=} \text{linear polarisierte Welle in z-Richtung}$

$$B = B_z \cos(\omega t)$$

Den größten Wert hat die Übergangswahrscheinlichkeit nach Gl. (22) entweder bei

$$(23) \quad \Gamma_y = 1 \quad \Gamma_x = \Gamma_z = 0 \quad W_{KL \text{ norm}} = K_y^2$$

oder bei

$$\Gamma_y = 0, \quad \frac{\Gamma_x}{\Gamma_z} = -\frac{K_x}{K_z} = \text{tg } \alpha \quad W_{KL \text{ norm}} = (K_x + K_z)^2$$

je nachdem, welcher Wert größer ist.

Das Minimum liegt bei

$$\Gamma_y = 0 \quad \frac{\Gamma_x}{\Gamma_z} = -\frac{K_z}{K_y} = \text{tg } \alpha \approx$$

#### 4. Auswertung

Die Energieniveaus, Eigenvektoren und Übergangswahrscheinlichkeiten sind an verschiedenen Instituten ([2],[3],[5]) mit Hilfe von Digitalrechenmaschinen (IBM 650) in Abhängigkeit von Stärke und Richtung des magnetischen Gleichfeldes bestimmt worden. Sie liegen in Tabellen und graphischen Darstellungen vor, und zwar für die paramagnetischen Substanzen

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{+++}\text{O}_3$  (Rubin) und  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Cr}^{+++}(\text{CN})_6$  (Kalium-Kobalt-Chrom-Zyanid)

In beiden Fällen ist das paramagnetische  $\text{Cr}^{+++}$  in geringer Konzentration im diamagnetischen "Gastgeber" - Kristall enthalten. Die Abbildungen (35.1) enthalten Beispiele für den Verlauf solcher Kurven.

Bei großen Gleichfeldstärken ist die Kopplung des Elektrons an das Magnetfeld wesentlich stärker als die an das elektrische Feld des Kristallgitters. Die Energielienien verlaufen fast linear. Die Energiezustände sind fast reine Zustände freier Spins. Andere Übergänge als die nach den strengen Auswahlregeln

$$\Delta S = 0, \pm 1$$

erlaubten sind wenig wahrscheinlich. In diesem Bereich können quantenmechanische Verstärker nicht arbeiten.

Bei kleinen Gleichfeldstärken werden als Folge der Wirkung des internen elektrischen Feldes des Kristallgitters die Energiezustände gebildet durch koexistierende reine Zustände des freien Spins.

Die Energielinien sind stark gekrümmt. Die strengen Auswahlregeln gelten nicht mehr. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für

$$|\Delta S| > 1$$

variieren stark mit Größe und Richtung der magnetischen Gleich- und Wechselfelder. Stellt man für die Absorption der Energie einer Frequenz die Abhängigkeit des magnetischen Gleichfeldes vom Winkel zwischen diesem Feld und einer Kristallachse dar, so erhält man Isofrequenzlinien. Die Linien in Abb. (352, 353, 354) wurden im Heinrich-Hertz-Institut aufgenommen. Man sieht, daß es genügt, die Kurven in einem Intervall von  $90^\circ$  aufzunehmen. Die  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ -Linie zeigt an einigen Stellen eine Aufspaltung in zwei eng benachbarte Linien. Zwei der vier Energie-Linien sind durch Spin-Bahn-Momentkopplung in Dubletts aufgespalten.

Die Isofrequenzlinien des  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$  konnten über den gesamten dargestellten Bereich verfolgt werden. Die Absorptionen waren jedoch unterschiedlich intensiv.



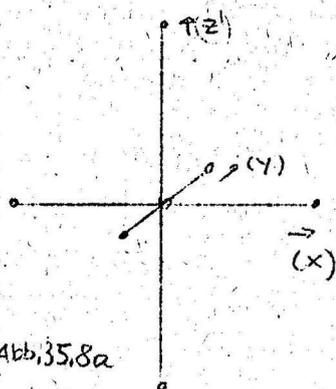


Abb. 35.8a

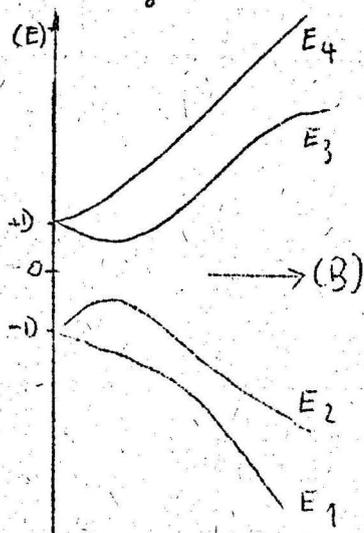


Abb. 35.8b

In der Rechnung ist die z-Achse die Kristall-c-Achse, x und y sind willkürlich zueinander und zu z senkrechte Achsen, die im Rechtsschraubensinn einander zugeordnet sind.

c. In einem rhombisch-symmetrischen Gitter (oktohedrisch) sind

$$x_L \neq y_L \neq z_L$$

$$D \neq 0, A \neq 0$$

$$g_x = g_y = g_L \quad g_z = g_{||}, \text{ so da\ss}$$

$$(26) \quad \tilde{H} = \beta g \vec{B} \vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} L_S(L_S + 1) \right] + A \left[ S_x^2 - S_y^2 \right]$$

Kalium-Chrom-Zyanid hat ein solches Gitter. Die magnetischen Hauptachsen x, y, z des Zyanids fallen nicht mit seinen kristallinen Achsen a, b, c zusammen. Die Zuordnung ist aus Abb. (35.6) und (35.8) zu ersehen.

Die durchgeführte Rechnung gilt für ein System magnetischer Hauptachsen. Die tabellierten Werte sind umgerechnet auf die Kristallachsen.

Die Konstanten des Zyanids sind

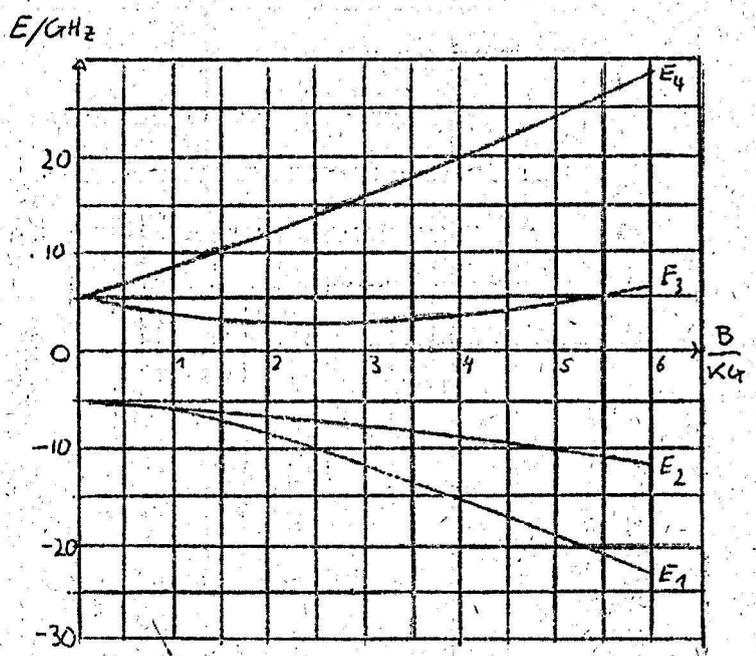
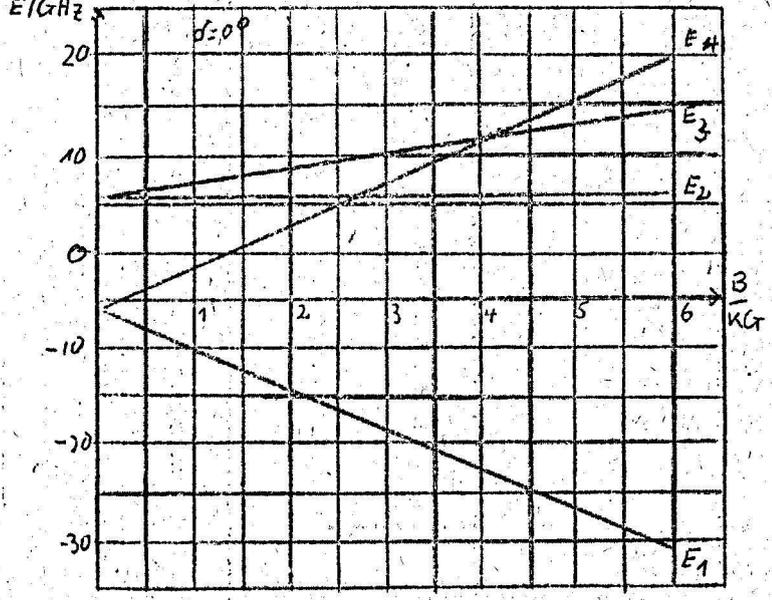
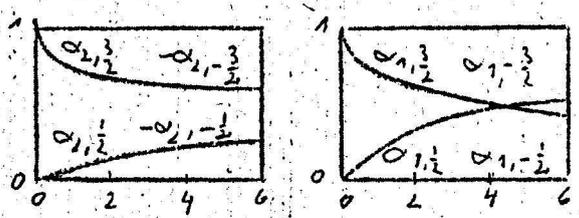
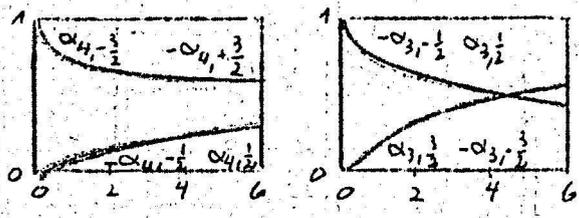
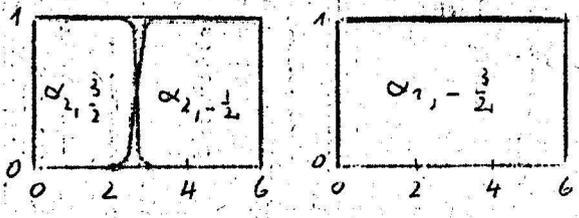
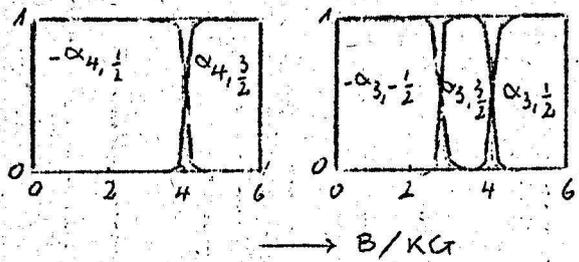
$$g_{||} = g_{\perp} = g = 1.992 \pm 0.002$$

$$D = (0.083 \pm 0.01) \text{ cm}^{-1}$$

$$A = (0.011 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}$$

$$L_S = 3/2$$

Cr<sup>+++</sup>-Ionen-Konzentration: 0.1 ./.. 1%



Beispiele für die graphische Darstellung der mit dem Hamilton-Spin-Operator berechneten Größen

R u b i n

Energieniveaus  
Eigenvektoren  
Übergangswahrscheinlichkeiten

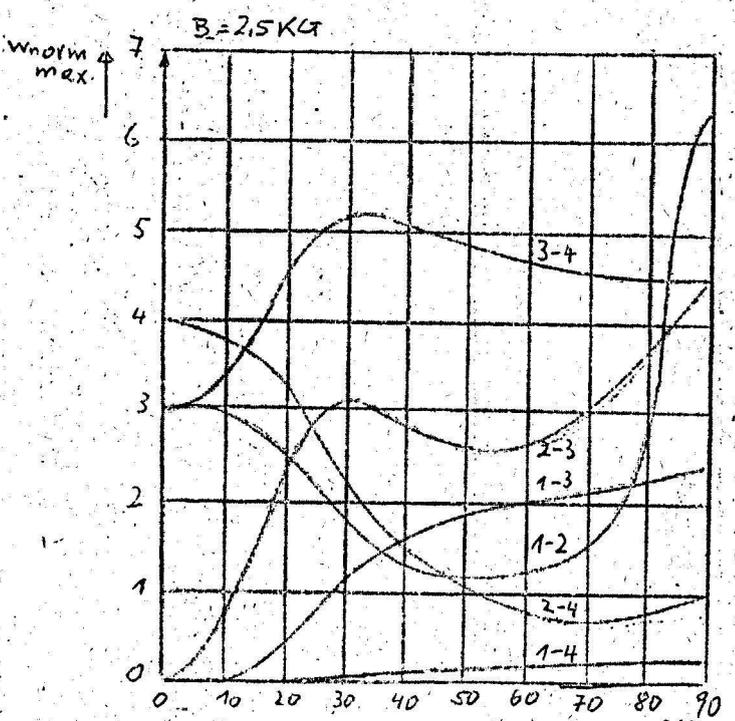


Abb. 35.1

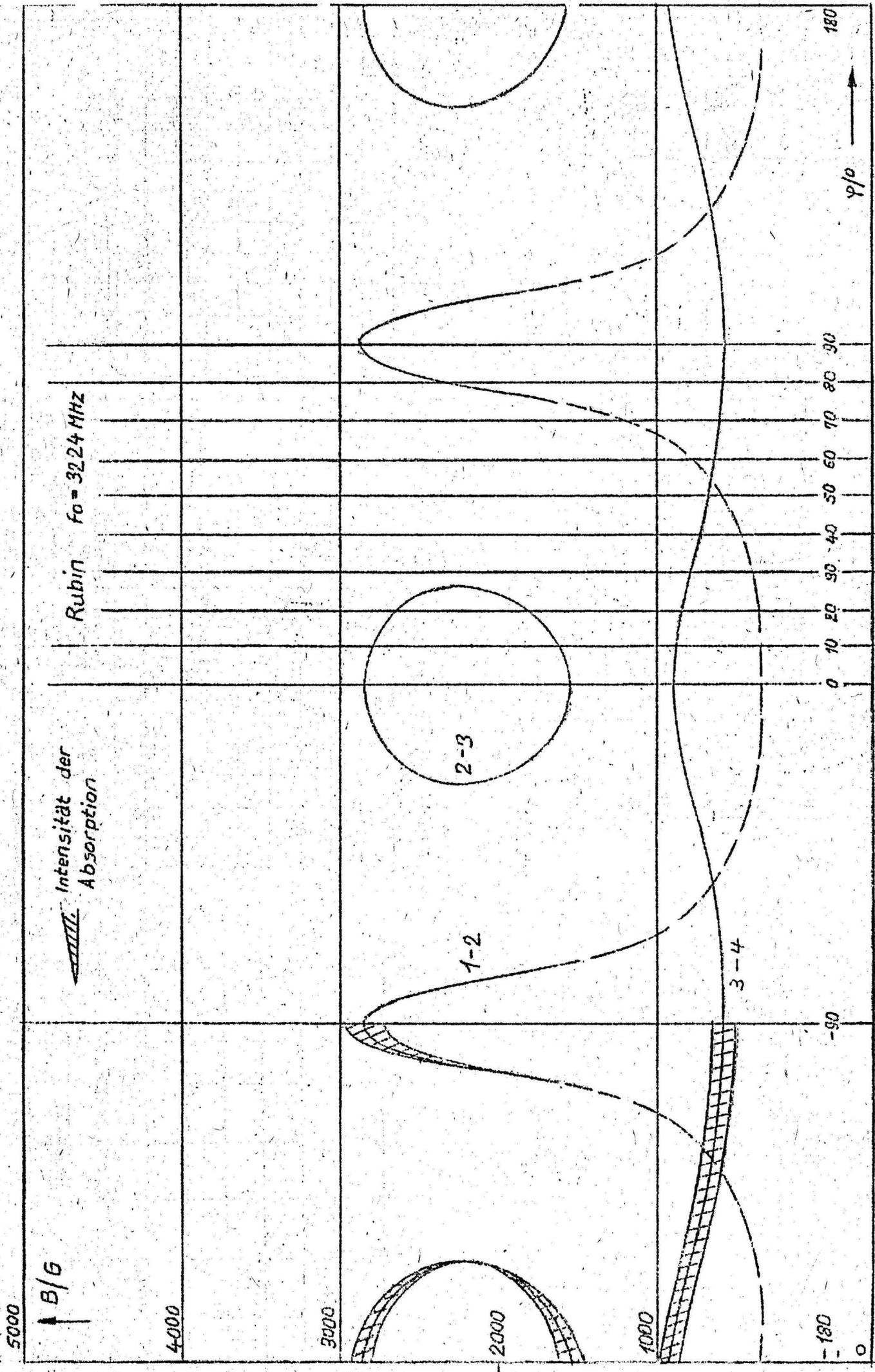


Abb. 35.2.

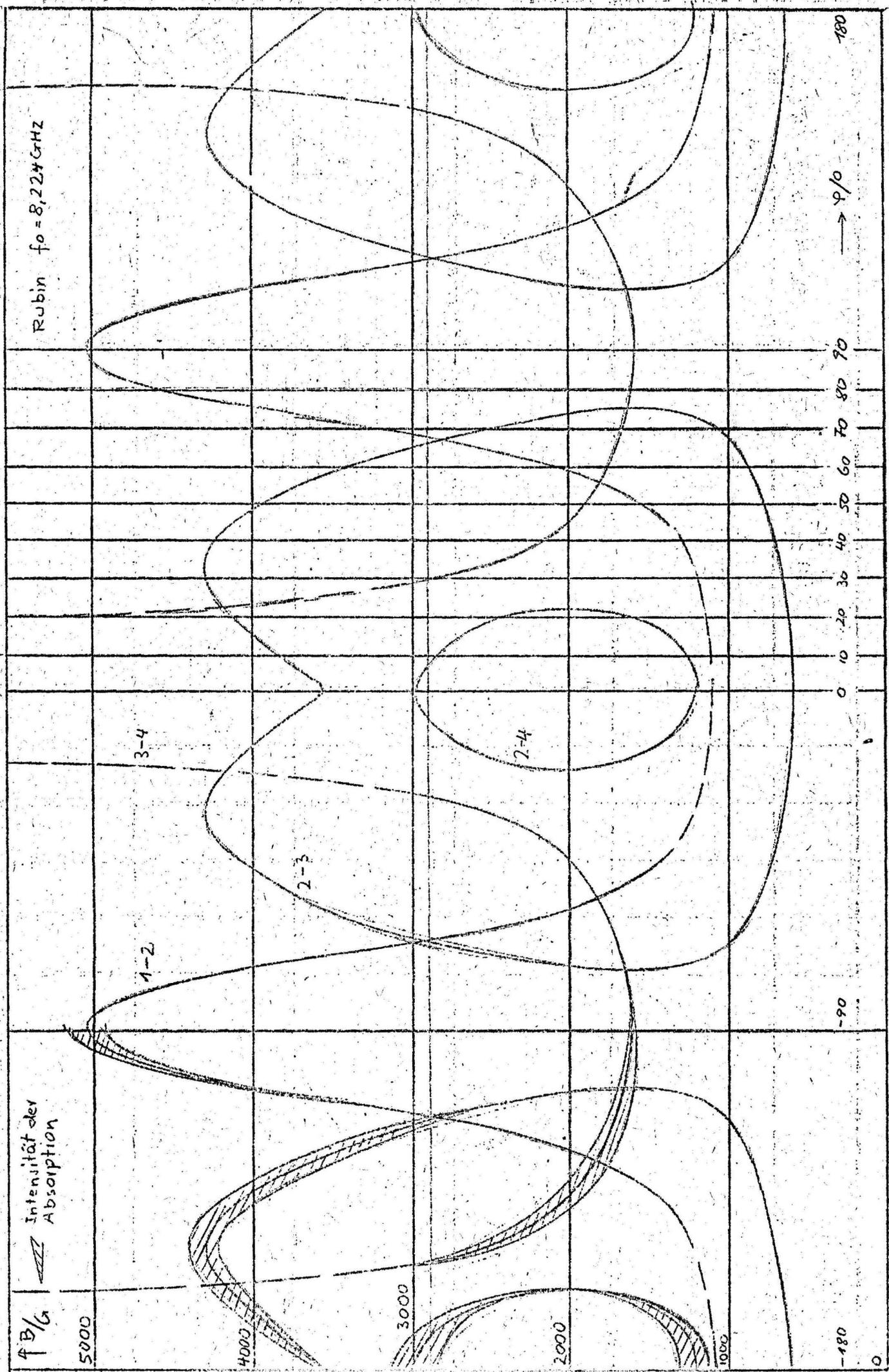


Abb. 35.3

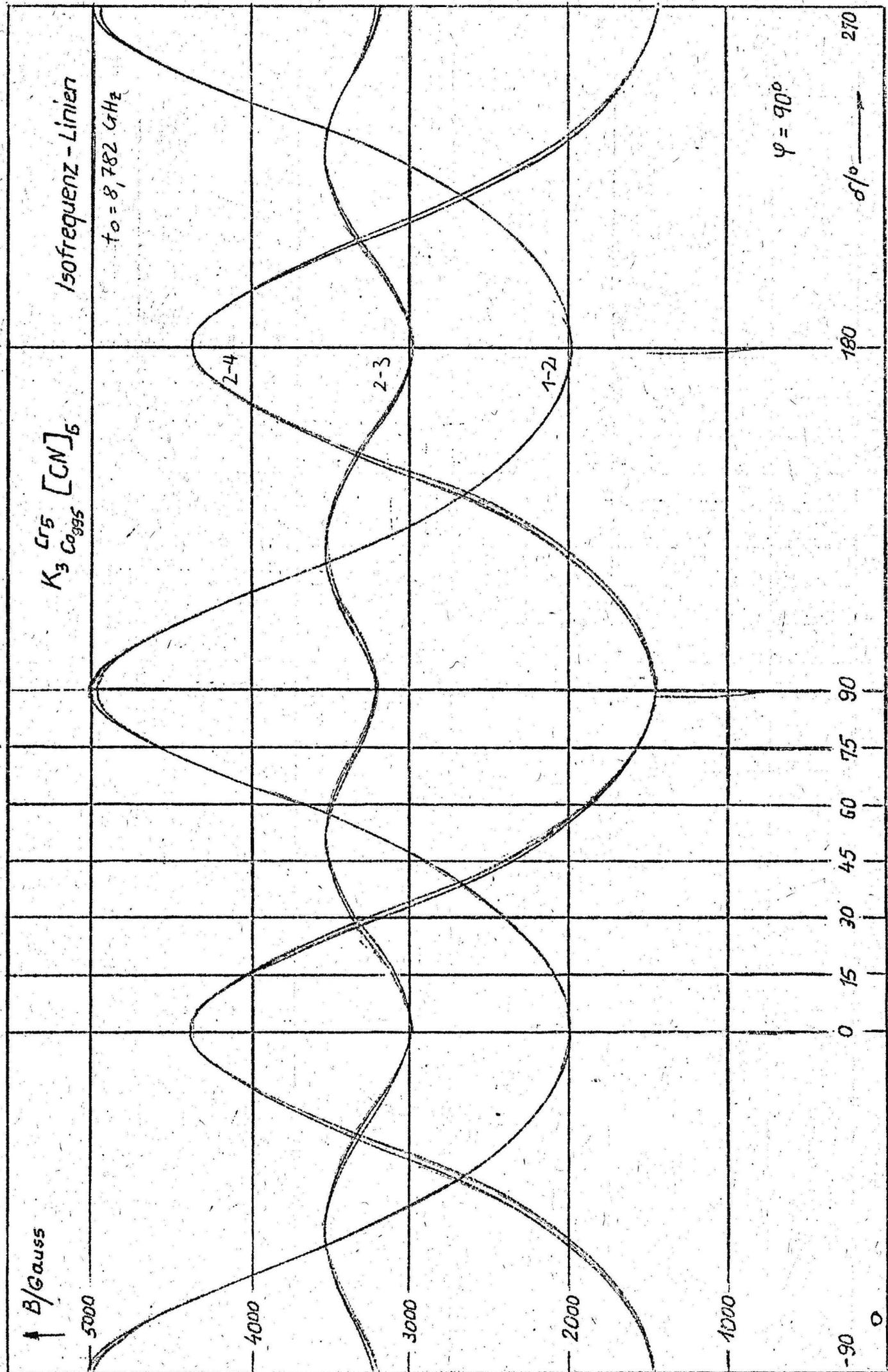
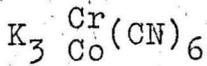


Abb. 35, 4



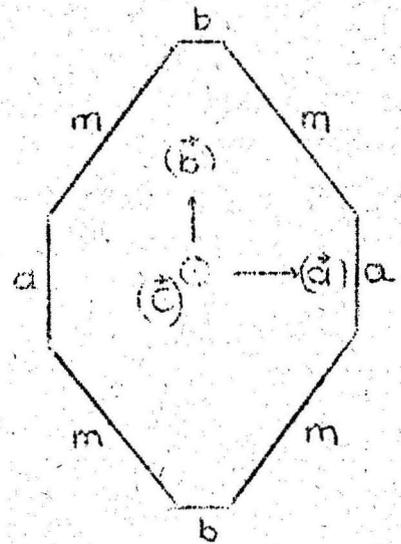
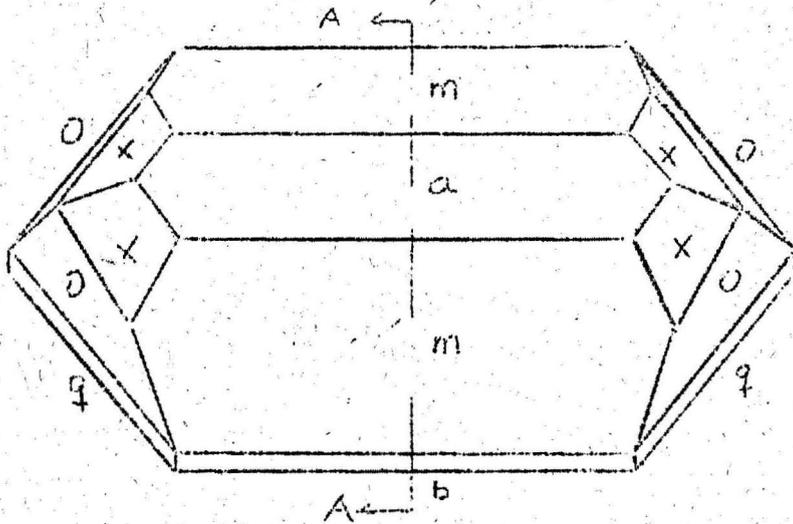
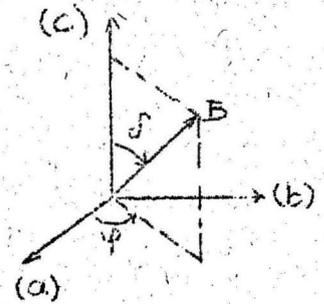
orthorhombischer Kristall

$\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c} \perp \vec{a} \quad a \neq b \neq c \neq a$

$a : b : c = 1,286 : 1 : 0,8094$

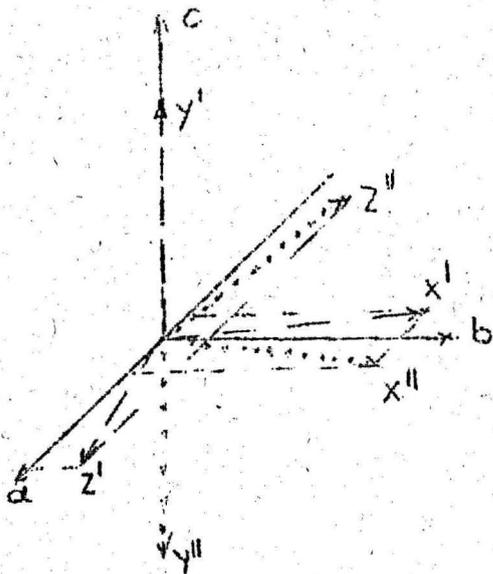
$(E = hf)$

$E/erg = 6,62 \cdot 10^{-18} \cdot E/GHz$



Schnitt A-A

$a [100], b [010], o [111], q [011], m [110], x [322]$



	a	b	c
X	$\pm 0,104$	$0,994$	0
Y	0	0	$\pm 1$
Z	$\pm 0,994$	$0,104$	0

Richtungscosinen zwischen magnetischen und kristallographischen Achsen

Abb. 35.5

## 4 Q u a n t e n m e c h a n i s c h e V e r s t ä r k e r

41 Überblick

In quantenmechanischen Verstärkern wird die Erscheinung ausgenutzt, daß in atomaren Systemen die erzwungene Emission kohärent ist mit dem äußeren Strahlungsfeld. Das gleiche trifft jedoch auch für die Absorption zu. Verstärkung, d.h. Energieabgabe an das äußere Feld, tritt dann ein, wenn die Zahl der Emissionsübergänge die der Absorptionsübergänge übertrifft. Allerdings kann man auch dann erst von Verstärkung sprechen, wenn die vom atomaren System abgegebene Energie größer ist als die Verlustenergie im "Arbeitsraum". Die Vorgänge, die diese Verstärkung bewirken, können nur mittels der Quantenmechanik genau gedeutet und beschrieben werden. Anordnungen, in denen diese "quantenmechanische Verstärkung" ausgenutzt wird, sind "quantenmechanische Verstärker".

Von Natur aus ist der untere der beiden Energiezustände, zwischen denen die Übergänge stattfinden, dichter besetzt. Es überwiegt dann die Zahl der Absorptionsübergänge, und der äußeren Strahlung wird Energie entzogen. Daher muß das atomare System zunächst "emissionsfähig" gemacht werden, d.h. durch besondere Maßnahmen muß man erreichen, daß der obere der beiden Energiezustände dichter besetzt ist.

Es sind verschiedene Methoden vorgeschlagen und angewandt worden, diese Aufgabe zu lösen. Man kann die zahlreichen (bisher gebauten) quantenmechanischen Verstärker entsprechend diesen Methoden in Typen einteilen.

Um kontinuierlich verstärken zu können, muß man erreichen, daß die Zahl  $n_2$  der Atome oder Moleküle im oberen Zustand ständig größer ist als die Zahl  $n_1$  derer im unteren Zustand. Die Bedingung kann durch einen ständigen Fluß angeregter Moleküle durch den Arbeitsraum, z.B. einen Hohlraumresonator, der auf die Übergangsfrequenz abgestimmt ist, eingehalten werden. So geschieht

es im Gas-Strahl-Verstärker ( $\text{NH}_3$  als "aktives" Gas).

Sollen immer wieder die gleichen Moleküle oder Atome "arbeiten", so müssen sie nach dem Emissionsübergang immer wieder in den oberen Zustand gehoben werden. Dieses Aufheben darf nicht "Absorption" der Signalfrequenz sein und muß daher auf einem Umweg vollzogen werden. So geschieht es im Viel-Ebenen-Festkörper-Verstärker.

Schließlich ist noch ein intermittierender Betrieb denkbar. Die Atome oder Moleküle werden in den oberen Zustand gebracht, können kurzfristig an eine Signalfrequenz Energie abgeben, sind dann wieder im unteren Zustand und werden erneut nach oben gepumpt. Diese Methode verwendet man im Zwei-Ebenen-Festkörper-Verstärker.

Ein anderes Kriterium für die Unterscheidung verschiedener Typen quantenmechanischer Verstärker ist die Art der verwendeten Übergänge. Hauptanwendungsgebiet dieser Verstärker ist die Mikrowellentechnik, einmal weil rauscharme Verstärker in diesem Gebiet bisher fehlten - und quantenmechanische Verstärker sind rauscharm - zum anderen, weil die physikalischen Bedingungen für diese Verstärkungsweise in diesem Gebiet besonders günstig sind.

Übergänge, die in dieses Gebiet fallen, finden zwischen dicht benachbarten Energiezuständen statt ( $10^{-4} - 10^{-5}$  eV). Solche Zustände sind

- 1.) Rotations- und Inversions-Zustände  
Mit ihnen arbeitet der  $\text{NH}_3$ -Verstärker
- 2.) Zeeman-Aufspaltungen entarteter Zustände.  
Mit ihnen arbeiten Festkörper-Verstärker mit äußerem Magnetgleichfeld.
- 3.) Stark-Aufspaltungen entarteter Zustände.  
Mit ihnen arbeiten Festkörperverstärker, die nur interkristalline elektrische Felder ausnützen, die also kein äußeres Gleichfeld benötigen.

Einige Verfahren und Anordnungen, quantenmechanische Verstärkung zu erreichen, sollen nun betrachtet werden.

42 Verstärkung, Bandbreite, Rauschen verschiedener Verstärker-Typen

---

421. Die nicht abgestimmte Leitung

-----

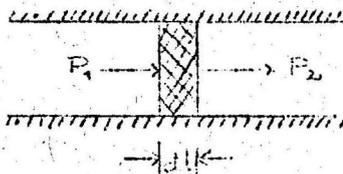
Eine Methode der Spektroskopie zur Bestimmung von Energieniveaus ist das Aufsuchen von Absorptionslinien des zu untersuchenden Stoffes. Insbesondere Gase werden in lange, möglichst verlustlose Hohlleitungen gesperrt. Dann schickt man durch die Leitung die zu absorbierende Signalfrequenz. Je länger die Leitung, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen Gas und Signal, d.h. die Absorption. Wenn es möglich ist, das zu untersuchende Material in einen emissionsfähigen Zustand zu bringen, so kann man auf die gleiche Weise auch das Signal verstärken.

Dieser Fall soll nun näher betrachtet werden.

Verstärkung

Die Leitung wird als verlustlos angenommen. Die je Sekunde in die Leitung eintretende Energie ist

$$(1) P_{\text{ein}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{B^2}{\mu_0} \cdot \phi \cdot c$$



mit B = magnetische Induktion

$\phi$  = Leitungsquerschnitt

c = Lichtgeschwindigkeit

$\mu_0$  = Permeabilitätskonstante

Abb. 421.1

Die Zahl der emittierenden Moleküle ist proportional der Energiedichte P am Ort der Moleküle. Über die kleine Länge dl ist daher der Gewinn G, das ist die Leistungsverstärkung, proportional P.

$$G \sim P$$

$$P_2 = P_1 + dP = P_1 + \gamma P_1 dl$$

$$dP = \gamma P_1 dl$$

$$P_2 = P_1 e^{\gamma l}$$

$$(2) \quad G = \frac{P_2}{P_1} = e^{\gamma l}$$

$\gamma$  ist das Verhältnis der pro Längeneinheit abgegebenen Energie zur einfallenden Energie, d.h. eine Verstärkungskonstante.

Die Zahl der Überschußmoleküle je Längeneinheit sei  $N_0$ . Im Mittel gibt jedes dieser Moleküle in der Zeiteinheit an die Welle die Energie

$$(3) \quad P_{em} = \frac{\hbar \omega}{2 \tau_2} \left( \frac{\delta \sigma_B \mathcal{L}}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\delta \omega)^2 + \left( \frac{1}{\tau_2} \right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \left( \frac{\delta \sigma_B \mathcal{L}}{\hbar} \right)^2}$$

ab, gemäß Gl. (25.6)

Die je Längen- und Zeiteinheit emittierte Energie ist

$$P'_{em} = \Delta N_0 P_{em}$$

Für

$$(4) \quad \gamma = \frac{P'_{em}}{P_{ein}}$$

erhält man daraus mit der Näherung

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} \left( \frac{\delta \sigma_B \mathcal{L}}{\hbar} \right)^2 \ll \left( \frac{1}{\tau_2} \right)^2$$

und der Substitution

$$k_0 = \frac{\delta \sigma_B \mathcal{L}}{\mu_0 \phi c \hbar \tau_2}$$

(5)

$$\gamma = \frac{k_0 \omega}{(\delta \omega)^2 + \left( \frac{1}{\tau_2} \right)^2}$$

Bei der Resonanzfrequenz  $\omega = \omega_0$  ist  $\delta \omega = 0$

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\Delta N_0}{\mu_0 \hbar c \phi} \delta \sigma_B^2 \tau_2 \omega_0$$

$\gamma \sim \tau_2$ , d.h.  $\tau_2$  kann als Wechselwirkungszeit betrachtet werden, das ist die Zeit, in der das Molekül Energie an das Signal abgibt.

$\gamma \sim M_B^2$ , d.h. je größer  $M_B^2$ , desto stärker ist die Kopplung des molekularen Systems an die Strahlung.

Erreichbare Werte für  $\gamma$  sind  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Für eine Verstärkung  $G = 10$  sind daher Leitungs-Verstärkerlängen von mehreren Metern erforderlich.

Bandbreite

Die Bandbreite erhält man aus der Bedingung

$$(6) \quad G_{\pm 45^\circ} = \frac{1}{2} G_{\max}$$

Innerhalb der Bandbreite ist  $\omega_{\pm 45^\circ} K_0 \approx \omega_0 K_0 = K_1$  und damit

$$\gamma = \frac{\kappa_1}{(\omega \tau_2)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}$$

$$\omega_{450} = \sqrt{\frac{\kappa_1}{\gamma_{450}} - \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}$$

$$l = \frac{\ln G_{max}}{\gamma_0}$$

$$\gamma_0 = \kappa_1 \tau_2^2$$

$$(7) \quad \omega_{450} = \sqrt{\frac{\ln 2}{\ln \frac{G_{max}}{2}}} \cdot \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_2} \sqrt{\frac{3}{G_{max}/db - 3}}$$

mit  $\log x = \ln x / \ln 10$

Die molekulare Bandbreite  $\frac{1}{\tau_2}$  bestimmt also die Bandbreite von Absorptionslinien und Verstärkungskurven bei nicht abgestimmten Leitungen.

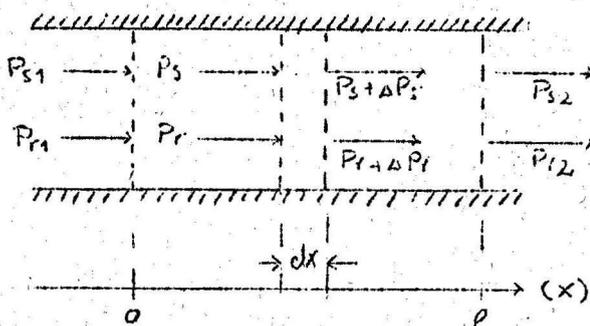
(Das gilt allerdings nur für geringe Verstärkungen)

### Rauschen

In einem mit "aktiven" Material gefüllten Hohlleiter wird die Signalfrequenz nicht nur durch Emission verstärkt, sondern auch durch Wandverluste gedämpft.  $N_2'$  und  $N_1'$  seien die Besetzungszahlen je Längeneinheit der beteiligten Energieniveaus ( $E_2 > E_1$ ,  $N_2 > N_1$ ).

Mit  $\gamma = T \Delta N' = T(N_2' - N_1')$  ist  $T$  eine Emissionskonstante, die die im Mittel von einem Überschußmolekül abgegebene Energie angibt.

( $T$  hängt ab von dem Dipolmatrixelementen, den Leiterabmessungen, der Schwingungsform).



$\alpha_L$  ist die Dämpfungskonstante.  
 $P_S$  ist die je sec in einen Leiterquerschnitt einfallende Signalenergie.

Es ist

$$dP_B = (N_2 - N_1) T P_S dx - \alpha_L P_S dx$$

Abb. 421.2.

In gleicher Weise wird auch die je Sekunde einfallende Rauschenergie verstärkt und gedämpft.

Außerdem entsteht in jedem Leitungselement "Rauschen" und zwar einmal durch die Emissionen, die durch Wärmestrahlung (der Leitungswände) angeregt werden, und zum anderen durch spontane Emission (des aktiven Materials).

Sind die Wände bei der Temperatur  $T_0$  im Wärmegleichgewicht, so strahlen sie in der Zeiteinheit die Rauschenenergie  $P_{Ro}$  ab. (und nehmen ebensoviel auf.)  $\beta N_2$  ist die Zahl der je Zeit- und Längeneinheit emittierenden Moleküle.

*spontan*

Für die Rauschenenergie wird

$$dP_R = (N_2 - N_1) \Gamma P_R dx - \alpha_L P_R dx + \beta N_2 dx$$

$$dP_R = (N_2 - N_1) \Gamma P_R dx + \beta N_2 dx$$

Ist auch das aktive Material im Wärmegleichgewicht, so ist

$$dP_R = 0 = (N_{20} - N_{10}) \Gamma P_{Ro} dx + \beta N_{20} dx + \alpha P_{Ro} dx$$

und damit

$$\beta = \frac{N_{10}}{N_{20}} (\Gamma - 1) \Gamma P_{Ro}$$

Es ist aber

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} = e^{-\frac{\hbar \omega}{KT_0}}$$

$$P_{Ro} = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{KT_0}} - 1}$$

und somit  $\beta = \hbar \omega \Gamma$

Mit

$$(8) \quad \begin{aligned} K_1 &= (N_2 - N_1) T - \alpha_L P_{R0} \\ K_2 &= \hbar \omega T N_2 + \alpha_L P_{R0} \end{aligned}$$

wird

$$dP_R = K_1 P_R dx + K_2 dx$$

und daraus

$$\frac{P_{R2} + \frac{K_2}{K_1}}{P_{R1} + \frac{K_2}{K_1}} = e^{K_1 l}$$

Andererseits ist

$$G = \frac{P_{s2}}{P_{s1}} = e^{K_1 l}$$

Mit  $\frac{K_1}{K_2} = M$  wird daher

$$(9) \quad G = \frac{P_{R2} + M}{P_{R1} + M}$$

oder

$$\frac{P_{R2}}{P_{R1}} = G + (G - 1) \frac{M}{P_{R1}}$$

Die Rauschzahl  $F$  des Verstärkers ist definiert als

$$F = \frac{P_{R2}}{G P_{R1}}$$

also

$$(11) \quad F = 1 + (1 - \frac{1}{G}) \frac{M}{P_{R1}}$$

Für  $G$  kann man auch schreiben

$$(12) \quad G = e^{(\gamma - \alpha_L) l}$$

Damit läßt sich  $M$  umformen, so daß

$$(13) \quad F = 1 + (1 - \frac{1}{G}) \left[ \frac{\hbar \omega}{P_{r1}} \cdot \frac{1 + \frac{\alpha_L}{\gamma - \alpha_L}}{1 - \frac{M}{N_2}} + \frac{\alpha_L}{\gamma - \alpha_L} \right]$$

Für  $G \gg 1$  kann man diesen Ausdruck aufspalten in zwei Teile

$$(14) \quad F = \psi_1 \psi_2, \quad \psi_1 = 1 + \frac{N_2}{N_2 - N_1} \cdot \frac{\hbar \omega}{P_{r1}}, \quad \psi_2 = 1 + \frac{\alpha_L}{\gamma - \alpha_L}$$

$\psi_1$  ist der Anteil, der durch die spontane Emission,  
 $\psi_2$  der, der durch die schwarze Strahlung hervorgerufen wird.

$\varphi_1$  und  $\varphi_2$  sind nicht unabhängig voneinander, da sowohl  $N_2/(N_2-N_1)$  wie auch  $\gamma$  Funktionen der Zahl der Überschuß-Moleküle im oberen Zustand sind.

Die Zahl der spontanen Emissionen ist proportional  $N_2$ , d.h. je größer  $N_2$ , desto stärker ist das Emissionsrauschen. Die Verstärkung des Eingangssignales ist proportional  $\Delta N = N_2 - N_1$ , d.h. je größer  $\Delta N$ , desto größer ist die Verstärkung und desto kleiner ist das Verhältnis  $N_2/\Delta N = \text{Rauschen/Verstärkung}$ . Im zu erstrebenden Grenzfall  $N_1=0$ ,  $\Delta N=N_2$  wird  $N_2/\Delta N=1$ . Hierfür erreicht  $\varphi_1$  das theoretische Minimum.

Wenn  $\gamma \gg \alpha_L$  und  $N_2 \gg N_1$  dann ist

$$F \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{P_{R1}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT_1}$$

Größenordnungsmäßig ist dann für  $T_1 = 300^\circ \text{ K}$

$$F \approx 1.004 \hat{=} 0.02 \text{ db}$$

#### 422. Die abgestimmte Leitung = Resonator

-----

Prinzipiell wäre es mit einem Verfahren ähnlich dem beschriebenen möglich, sehr schwache Signale, die im Rauschen bisher üblicher Verstärker untergehen würden, zu verstärken.

Das beschriebene Verfahren der Spektroskopie ist jedoch praktisch nicht zu gebrauchen, einmal wegen der langen Leitungen, die notwendig sind, zum anderen, weil es kaum möglich sein dürfte, das Material über die gesamte Leitungslänge zu aktivieren und für längere Zeit emissionsfähig zu halten.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei abgestimmten Leitungen, d.h. bei Hohlraumresonatoren. Hier wird ein "langer elektromagnetischer Weg" auf einer geometrisch kurzen Länge erreicht.

Der Resonator hat ein kleines Volumen und ist mit aktiven Material ganz oder teilweise gefüllt.

Aus den quantenmechanischen Voraussetzungen ergeben sich eine Reihe von Forderungen für geeignete Stoffe und Verfahren, für

die Konstruktion des Resonators und für den Aufbau der ganzen Anordnung. Diese Forderungen und Bedingungen werden noch abgeleitet, zunächst sollen sie als erfüllt gelten.

### Verstärkung

In dem Hohlraumresonator sei die Energie  $E$  gespeichert. Die bei der Resonanzfrequenz  $\omega$  je Sekunde in Wärme umgesetzte Energie sei  $P_{HR}$  (Wand- und Dielektrizitätsverluste).

Die Größe

$$Q_{HR} = \frac{\omega E}{P_{HR}}$$

bezeichnet man als die "Güte" des Resonators.

Bei der Resonanzfrequenz ist ein Parallelkreis entsprechend Abb. (422.1) das Ersatzschaltbild des Resonators.  $U$  sei die Spannung am Resonator. Mit

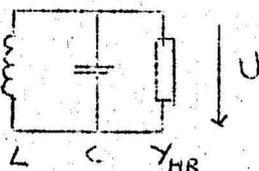


Abb. 422.1

umformen in

$$Q_{HR} = \frac{\omega E}{P_{HR}} = \frac{1}{LC} \cdot \frac{U^2 C}{U^2 Y_{HR}} = (ZY_{HR})^{-1}$$

den in der HF-Technik üblichen Ausdruck.

Da das Ersatzschaltbild im Folgenden noch erweitert wird, ist es zweckmäßig mit dem Kehrwert der Güte, der Verlustzahl zu rechnen.

$$d_{HR} = \frac{1}{Q_{HR}} = \frac{P_{HR}}{\omega E} = ZY_{HR}$$

Ist der Anteil des Resonators an der Verlustzahl des Schwingkreises.

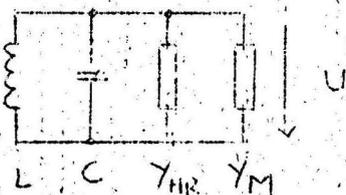
In dem Resonator sei ein paramagnetisches Material. Dieses entzieht durch paramagnetische Resonanz dem Resonator je Sekunde die Energie  $P_M$  oder gibt sie auch an ihn ab. (Dann ist  $P_M$  negativ)

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{LC}}$$

$$z = \sqrt{\frac{L}{C}}$$

kann man den Ausdruck für die Güte des Resonators

Dieses Material trägt daher ebenfalls zur Verlustzahl des



Schwingkreises bei. Sein Anteil ist

$$d_M = \frac{1}{Q_M} = \frac{P_M}{\omega E} = ZY_M$$

Abb. 422.2

Bei Emission (Energieabgabe) ist  $d_M$  negativ und dann auch  $Y_M$ , der die paramagnetischen Verluste darstellende Leitwert. Der Resonator wird durch den negativen Leitwert bzw. Widerstand entdämpft. Es kann evtl. Selbsterregung oder Verstärkung der Resonanzfrequenz erfolgen.

An den Resonator sei eine Last, die Zuleitung angeschlossen; sie entzieht dem Resonator je Sekunde die Energie  $P_L$ . Auch die Last trägt zur Verlustzahl des Schwingkreises bei. Ihr Beitrag ist

$$d_L = \frac{1}{Q_L} = \frac{P_L}{\omega E} = ZY_L$$

Der Leitwert  $Y_L$  stellt die Verluste durch die Last dar.

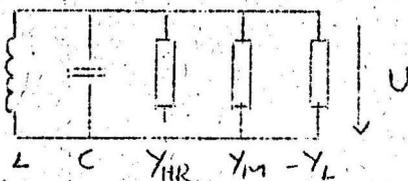


Abb. 422.3

Es sei

$$Y_{HR} + Y_M = Y'$$

$$Y_{HR} + Y_M + Y_L = Y' + Y_L = Y_{ges}$$

Damit werden die entsprechenden Verlustzahlen

$$d' = d_{HR} + d_M = \frac{P_{HR} + P_M}{\omega E} = Z(Y_{HR} + Y_M) = ZY' \quad d' = \frac{1}{Q'} = \frac{1}{Q_{HR}} + \frac{1}{Q_M}$$

$$d_{ges} = d_{HR} + d_M + d_{PL} = \frac{P_{HR} + P_M + P_L}{\omega E} = Z(Y_{HR} + Y_M + Y_L) = ZY_{ges}$$

$$d_{ges} = \frac{1}{Q_{ges}} = \frac{1}{Q_{HR}} + \frac{1}{Q_M} + \frac{1}{Q_L}$$

Die Last ist die Zuleitung mit dem Wellenwiderstand  $Z_L$ . Ist diese auf der Eingangsseite angepaßt angeschlossen, so ist

$$Y_L = \frac{1}{Z_L}$$

Eine durch die Leitung auf den Resonator zulaufende elektrisch-magnetische Welle wird bei Anpassung

$$Y_L = Y'$$

völlständig absorbiert und bei Fehlanpassung wenigstens zum Teil reflektiert.

Ist  $U_h$  die Amplitude der hinlaufenden Spannungswelle,  $U_r$  die der rücklaufenden, so ist das Stehwellenverhältnis (SWV = m) auf der Leitung

$$m = \frac{U_{\min}}{U_{\max}} = \frac{|U_h| - |U_r|}{|U_h| + |U_r|} = \frac{1-r}{1+r}$$

Darin ist

$$r = |k| = \frac{|U_r|}{|U_h|} = \frac{1-m}{1+m}$$

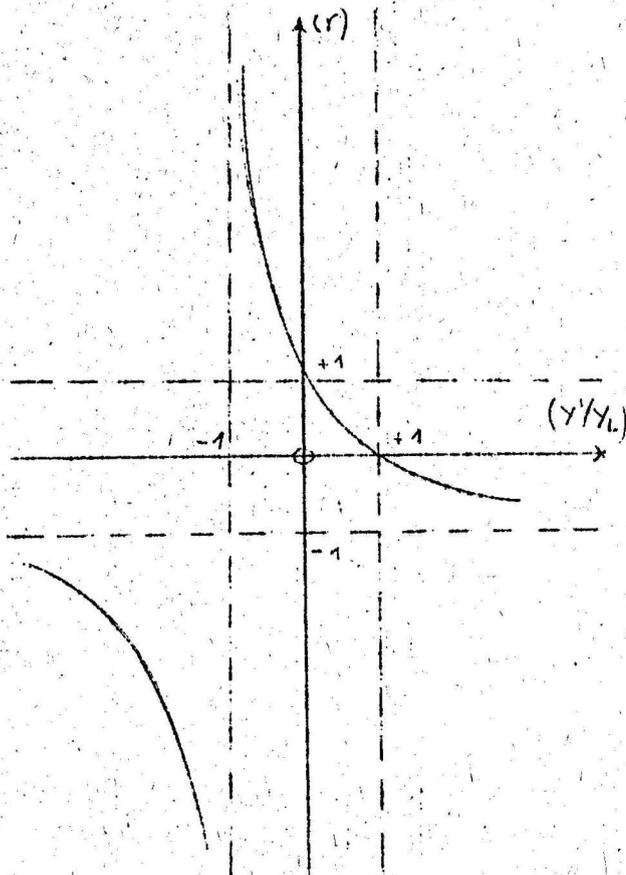
der Spannungsreflektionsfaktor oder der Betrag der Spannungsdämpfung oder -Verstärkung.

r kann man auch durch die Leitwerte der Leitung und des Schwingungskreises ausdrücken.

$$(1) r = \frac{|1 - Y'/Y_L|}{|1 + Y'/Y_L|} =$$

Kurzschluß:	$Y'/Y_L = \infty$	$r = -1$
Anpassung:	1	0
Leerlauf:	0	1
Selbsterregung:	-1	$\pm \infty$
	$-\infty$	-1

In Abb.(422.4) ist  $r(Y'/Y_L)$  aufgetragen.



Es versteht sich, daß die Werte für  $Y' < 0$ ,  $d' < 0$ ,  $Q' < 0$  in der üblichen Leitungstheorie nicht vorkommen. Sie gehören in eine Theorie negativer Widerstände oder Verstärkung mittels negativer Widerstände. Aber eben das ist das Prinzip quantenmechanischer Verstärker.

Abb. 422.4

Durch einfache Umformung erhält man die Spannungsverstärkung  $r(d_{\text{ges}})$

$$(2) \quad r = \frac{Y_L - Y'}{Y_L + Y'} = 2 \frac{Y_L}{Y_{\text{ges}}} - 1 = 2 \frac{d_L}{d_{\text{ges}}} - 1$$

und damit die Leistungsverstärkung

$$G = r^2 = \left| 2 \frac{d_L}{d_{\text{ges}}} - 1 \right|^2$$

Mit  $d_{\text{ges}} = \Delta f / f_0$  erhält man für das Produkt aus Spannungsverstärkung und Bandbreite

$$(3) \quad r \Delta f = f_0 d_{\text{ges}} \left( \left| 2 \frac{d_L}{d_{\text{ges}}} - 1 \right| \right)$$

Für einen paramagnetischen Kristall bestimmter Größe und einen gegebenen Resonator ist dieses Produkt eine Konstante.

Die Größe  $r \Delta f = \sqrt{G} \cdot \Delta f$  ist daher gut geeignet für den Vergleich verschiedener Verstärker. Je größer dieses Produkt ist, desto "besser" ist der Verstärker. Man sieht, daß für einen bestimmten Verstärker die Verstärkung nur auf Kosten der Bandbreite erhöht werden kann.

Oft kann man für den unbelasteten Resonator eine sehr hohe Güte erreichen, vor allem bei tiefen Temperaturen. Es ist dann:

$$d_{\text{HR}} \ll d_M \quad d' \approx d_{\text{HR}} + d_M \approx d_M \quad d_{\text{ges}} = d' + d_L \approx d_M + d_L$$

und

$$r \Delta f = f_0 (|d_L - d_M|)$$

In der Nähe des Selbsterregungspunktes ist  $-d_M \approx d_L$

$$\text{und } r \Delta f \approx 2f_0 d_L$$

In der vorstehenden Betrachtung sind die Verlustzahlen  $d_{\text{HR}}$  und  $d_L$  als konstant angenommen,  $d_M$  jedoch als variabel.

$d_M$  ist eine Funktion der emittierten (oder auch absorbierten) Energie des paramagnetischen Systems. Diese wiederum hängt ab von der Zahl  $\Delta N$  der Überschuss-Elektronen im oberen Zustand, und der mittleren Übergangswahrscheinlichkeit für ein Elektron.  $\Delta N$  kann als konstant angesehen werden.

Das Material wird als ständig emissionsfähig angenommen (Für einen 3-Ebenen-Festkörper-Verstärker (nach Abschnitt 43.3) heißt das, daß die Pumpfrequenzstärke so beschaffen ist, daß  $n_1 = n_3$  aufrechterhalten wird).

Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt ab von einigen Materialkonstanten und der Signalfrequenzstärke. Es ist also  $d_M = d_M(B)$  mit  $B = \sqrt{\mu_0} H =$  Induktion des Signalfeldes.

Dieser Zusammenhang soll durch eine Energiebetrachtung näher untersucht werden.

- 1) In den Resonator tritt Energie ein. Der Resonator sei an die Zuleitung angepaßt, so daß die gesamte Energie verbraucht wird. Der paramagnetische Kristall soll weder absorbieren noch emittieren. Es ist dann

$$P_{\text{ein}}(B_1) = P_{\text{HR}}(B_1)$$

$B_1$  ist die Stärke des Induktionsfeldes der eintretenden Energie.

- 2) Es tritt keine Energie in den Resonator ein, vielmehr gibt nun der Kristall Energie ab, die zu gleichen Teilen im Resonator als Verlustenergie umgesetzt wird und in die angepaßte Leitung ausgekoppelt wird.

$$P_M(B_2) = P_{\text{HR}}(B_2) + P_{\text{aus}}(B_2)$$

$B_2$  ist die Induktionsstärke des emittierenden Feldes.

- 3) Die Fälle (1) und (2) werden überlagert. Die Überlagerung ist aber nicht linear. Ist  $B = B_1 + B_2$  so ist nun

$$\begin{aligned} P_M &= P_M(B) & P_{\text{ein}} &= P_{\text{ein}}(B_1) \\ P_{\text{HR}} &= P_{\text{HR}}(B) & P_{\text{aus}} &= P_{\text{aus}}(B_2) \end{aligned}$$

Der Satz von der Erhaltung der Energie fordert, daß

$$(4) \quad P_{\text{ein}}(B_1) + P_M(B) - P_{\text{HR}}(B) - P_{\text{aus}}(B_2) = 0$$

Ist  $K_0 B_1^2 = \overline{B_1^2}$  der quadratische Mittelwert der Induktion, gemittelt über das Volumen  $V$  des Resonators, so ist

$$P_{\text{HR}}(B) = \frac{K_0 \omega V d_{\text{HR}}}{2 \sqrt{\mu_0}} B^2$$

und im angepaßten Betrieb

$$P_{\text{ein}}(B_1) = \frac{K_0 \omega V d_{\text{HR}}}{2/u_0} B_1^2$$

$$P_{\text{aus}}(B_2) = \frac{K_0 \omega V d_{\text{HR}}}{2/u_0} B_2^2$$

Die emittierte Energie ist mit Gl. (25.6)

$$K_1 = N_0 \frac{\hbar \omega}{2\tau_2} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_B}{\partial B}\right)^2$$

$$P_M(B) = \frac{K_1 B^2}{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_B}{\partial B}\right)^2} B^2$$

Mit den Substitutionen

$$(5) \quad b_1 = \frac{\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \frac{\partial \mathcal{H}_B}{\partial B}}{\sqrt{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}} B;$$

$$(6) \quad L = \frac{1/u \cdot K_1}{K_0 \omega V d_{\text{HR}} \left[ (\delta\omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 \right]} = \frac{K_3}{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}$$

und  $b = b_1 + b_2$

kann man aus der Energiegleichung (4) errechnen

$$(7) \quad b^3 - b_1 b^2 + (1 - L) b - b_1 = 0$$

Die Lösungen hängen ab von L. Man kann daher L "Schwingungsparameter" <sup>nennen</sup>. Die Verstärkung

$$(8) \quad G = \frac{B_2^2}{B_1^2} = \frac{b_2^2}{b_1^2}$$

ist ebenfalls eine Funktion von L.

Für geringe Feldstärken (keine Sättigung) ist

$$(9) \quad G' = \frac{L^2}{(1-L)^2}$$

Den Diagrammen (Abb. 422.5) ist zu entnehmen, daß der Bereich kleiner Feldstärken der günstigste Arbeitsbereich ist.

Ohne Signalfrequenz ist  $b_1 = 0$ ,  $b = b_2$  und  $b_3 + (1-L)b = 0$  mit den Lösungen  $b = 0$  und  $b^2 = L - 1$ .

Die 1. Lösung ist trivial, die 2. ist sinnvoll nur für  $L > 1$ .  
 Für diese Werte erregen sich Eigenschwingungen im Resonator.  
 Für  $L \rightarrow 1$  geht  $G' \rightarrow \infty$

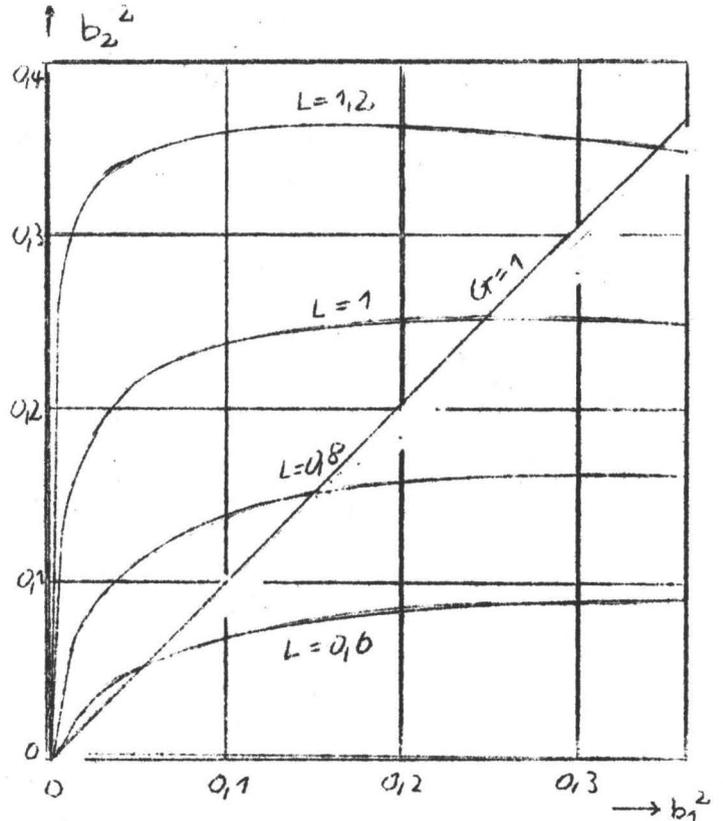
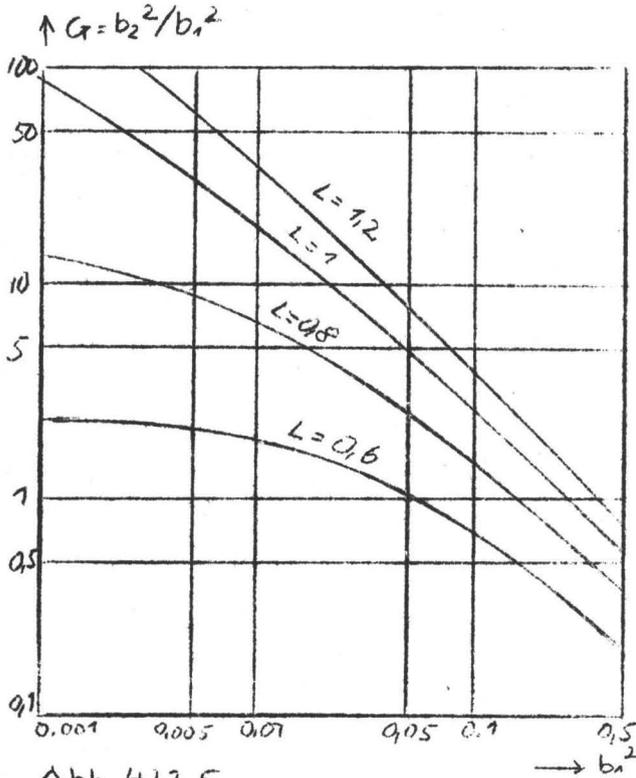


Abb. 422.5

Bandbreite

Die Bandbreite ergibt sich aus der Bedingung

$$G_{45} = 1/2 G_0$$

$K_3$  sei innerhalb der Bandbreite konstant. Dann ist

$$\delta\omega = \sqrt{\frac{K_3}{L_{45}} - \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2} \quad L_{45} = \frac{\sqrt{\frac{G_0}{2}}}{\sqrt{\frac{G_0}{2} + 1}} \quad K_3 = L_0 \tau_2^2 \quad L_0 = \frac{\sqrt{G_0}}{\sqrt{G_0 + 1}}$$

$$(10) \quad \Delta\omega = 2\delta\omega = \frac{2}{\tau_2} \sqrt{\frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{G_0}+1}}$$

Bei kleinen Verstärkungen wird die Bandbreite im wesentlichen durch die molekulare Bandbreite  $\frac{2}{\tau_2}$  bestimmt, bei sehr großen Verstärkungen ( $L \approx 1, G_0 \gg 1$ ) ist

$$\Delta\omega = \frac{2}{\tau_2} \cdot \frac{\sqrt{2}-1}{4\sqrt{G_0}} \approx \frac{2}{\tau_2} \cdot \frac{0,664}{4\sqrt{G_0}}$$

Bei brauchbaren Verstärkungen  $10 \leq G \leq 100$  ist ungefähr  $\frac{1}{3} \cdot \frac{2}{\tau_2} \geq \Delta\omega \geq \frac{1}{5} \cdot \frac{2}{\tau_2}$ , d.h. die Bandbreite ist ziemlich gering.

Sie läßt sich nur schwer vergrößern.

### Rauschen

Die Brown'sche (Thermo-) Bewegung der Elektronen in einem Widerstand  $R$  ruft an den Klemmen des Widerstandes die Rausch-Spannung  $u_r$  hervor. Diese Spannung ist eine Schwankungsgröße, d.h. man kann nur den zeitlichen Mittelwert ihres Quadrates angeben. Sie hängt wie die Bewegung von der Temperatur des Widerstandes ab. Zu dieser Spannung tragen alle Frequenzen bei. Da jeder Empfänger aber nur eine endliche Bandbreite hat, hängt  $u_r$  vom betrachteten Frequenzintervall  $f \dots (f + \Delta f)$  ab.

Das Ersatzschaltbild des rauschenden Widerstandes ist ein rauschfreier Widerstand in Reihe mit einem Rauschspannungsgenerator. (Abb. 422.6)

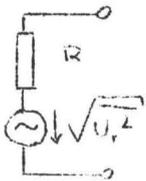


Abb. 422.6

Es ist

$$\overline{du_r^2} = 4KTR \cdot df \cdot p(f, T)$$

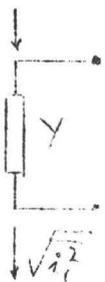
Der Planck'sche Faktor  $p(f, T)$  ist ein quantenmechanischer Ausdruck aus der Theorie der schwarzen Strahlung. Er berücksichtigt den nichtlinearen Einfluß von  $f$  und  $T$ .

$$p(f, T) = \frac{\hbar \omega / KT}{\exp(\hbar \omega / KT) - 1}$$

Solange  $T > 1^\circ K$  und  $f < 10$  GHz, ist  $p(f, T) \approx 1$ . Bei einer Bandbreite  $B$  ist daher

$$\overline{u_r^2} = 4KTRB$$

Das entsprechende Ersatzschaltbild eines Leitwertes  $Y$  ist ein rauschfreier Leitwert  $Y$  parallel zu einem Rauschstromgenerator



$$\overline{di_r^2} = 4KTYdf \cdot p(f, T) \quad \text{bzw.}$$

$$\overline{i_r^2} = 4KTYB$$

$u_r$  ist eine Leerlaufspannung

$i_r$  ist ein Kurzschlußstrom

Als verfügbare Rauschleistung bezeichnet man die maximal, d.h. bei Anpassung zu entnehmende Leistung

Abb. 422.7

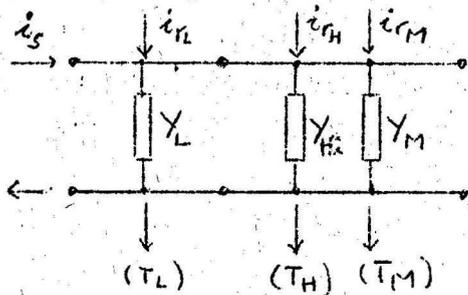
$$P_r = \frac{1}{2} \frac{i_r^2}{2Y} = KTB$$

$$P_r = \frac{1}{2} \frac{u_r^2}{2R} = KTB$$

oder allgemeiner

$$dP_r = KTdf \cdot p(f,T)$$

Ein Schwingkreis rauscht nur mit seinem Realteil.



Das Ersatzschaltbild eines quantenmechanischen Verstärkers mit Hohlraumresonator ist in der Nähe der Resonanzfrequenz ein Schwingkreis (nach Abb. (422.3)). Da für das Rauschen nur der Realteil interessiert, ergibt sich das vereinfachte Ersatzschaltbild nach Abb. (422.8).

Abb. 422.8

$(Y_H + Y_M) = Y'$  stellt den Verstärker dar.  $Y_H$  enthält alle Verluste außer der Belastung durch die Zuleitungen und außer den paramagnetischen Resonanzerscheinungen.  $Y_M$  stellt diese Resonanzverluste dar.  $Y_L$  ist die Belastung des Verstärkers durch die Eingangsleitung (d.h. durch den Sender).

Die verschiedenen Leitwerte haben verschiedene Temperaturen, nämlich  $T_L$ ,  $T_H$ ,  $T_M$ . Dementsprechend treten drei Rauscheinströmungen auf  $i_{rL}$ ,  $i_{rH}$ ,  $i_{rM}$ . Die Einströmung  $i_s$  ist das Signal (Sender, Antenne).

Die Rauschzahl  $F$  eines Vierpols gibt an, wie stark das im Vierpol erzeugte Rauschen ist im Vergleich zu dem Rauschen, das mit dem Signal empfangen wird.

$$F = 1 + x \quad F/db = 10 \log_{10}(F)$$

$F = 1$  ist die Rauschzahl eines idealen rauschfreien Vierpols.

Eine Definition für  $F$  ist

$$F = \frac{\text{verfügbare Signalleistung am Vierpoleingang}}{\text{verfügbare Rauschleistung am Vierpoleingang}} \cdot \frac{\text{verfügbare Signalleistung am Vierpolausgang}}{\text{verfügbare Rauschleistung am Vierpolausgang}}$$

$$(11) \quad F = \frac{dP_{se}/dP_{re}}{dP_{sa}/dP_{ra}}$$

Aus dem Ersatzschaltbild (Abb. 422.8) ergibt sich mit  $i_s = i_s(t)$

$$\frac{dP_{se}}{dP_{re}} = \frac{i_s^2 \cdot df}{4Y_L} \cdot \frac{1}{KT_L df} = \frac{i_s^2}{4K} \cdot \frac{1}{Y_L T_L}$$

$$\frac{dP_{sa}}{dP_{ra}} = \frac{i_s^2 df}{4(Y_L + Y_H + Y_M)} \cdot \frac{1}{K \left( \frac{Y_L T_L + Y_H T_H + Y_M T_M}{Y_L + Y_H + Y_M} \right) df} = \frac{i_s^2}{4K} \cdot \frac{1}{Y_L T_L + Y_H T_H + Y_M T_M}$$

$$(12) F = 1 + \frac{Y_H T_H + Y_M T_M}{Y_L T_L} \approx 1 + \frac{T_H}{T_L} \cdot \frac{d_{HR}}{d_L} + \frac{T_M}{T_L} \cdot \frac{d_M}{d_L}$$

Berücksichtigt man den Planck'schen Faktor, so erhält man

$$(13) F = 1 + \frac{\exp(\hbar\omega/KT_L) - 1}{\exp(\hbar\omega/KT_M) - 1} \cdot \frac{d_{HR}}{d_L} + \frac{\exp(\hbar\omega/KT_L) - 1}{\exp(\hbar\omega/KT_M) - 1} \cdot \frac{d_M}{d_L}$$

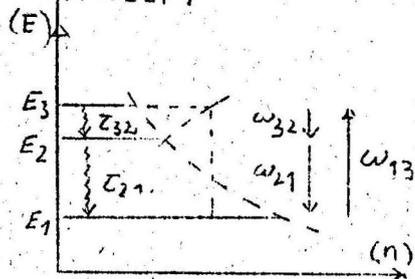
Die Temperatur der Eingangsleitung wird oft etwa die Zimmertemperatur sein. Die Temperatur des Resonators sei die des flüssigen Heliums ( $T_H \leq 4,2^\circ K$ ). Die der paramagnetischen Resonanzerscheinung zugeordnete Temperatur  $T_M$  ist eine Rechengröße (Spintemperatur), die bei quantenmechanischen Verstärkern negativ ist.

Gleichzeitig sind auch der zugeordnete Leitwert und die zugeordnete Verlustzahl negativ.

$$T_M < 0, Y_M < 0, d_M < 0.$$

$T_M$  hängt ab von der Temperatur des aktiven Kristalls (diese sei gleich der Temperatur des Resonators), den bei der Verstärkung beteiligten Frequenzen und den den Frequenzen entsprechenden Abklingzeiten  $\tau_{ij}$ .

Abb. 422.9



allgemein (Gl. 433.9)

Ist z.B. wie in Abb. (422.9) die Signalfrequenz  $\omega_{32} = (E_3 - E_2)/\hbar$  und die Pumpfrequenz  $\omega_{13} = (E_3 - E_1)/\hbar$  so ist (aus Gl. (25.5) und (433.3))

$$(14) T_M = T_H \frac{\omega_{32} \left( \frac{1}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{32}} \right)}{\frac{\omega_{32}}{\tau_{32}} - \frac{\omega_{21}}{\tau_{21}}}$$

$$(15) \frac{T_M}{T_H} = \frac{1 + \frac{\tau_{Signal}}{\tau_{Leerlauf}}}{1 - \frac{\tau_{Signal}}{\tau_{Leerlauf}} \cdot \frac{\omega_{Leerlauf}}{\omega_{Signal}}}$$

oft ist  $z_{21} \approx z_{32}$  und damit

$$T_M \approx T_H \cdot \frac{2\omega_{32}}{\omega_{32} - \omega_{21}}$$

Für ein Frequenzverhältnis

$$\frac{\omega_{32}}{\omega_{21}} = \frac{1}{2} \text{ ist } T_M \approx -2T_H$$

und allgemein  $|T_M| \gtrsim T_H$  d.h. es ist  $T_L \gg T_H$  und  $T_L \gg |T_M|$

Ferner kann man annehmen, daß  $d_{HR} \ll |d_M|$ ,  $d_{HR} \ll d_L$ ,  $|d_M| \approx d_L$

Damit wird aus Gl. (12) näherungsweise

$$F \approx 1 + \frac{|T_M|}{T_L}$$

Sei z.B.  $|T_M| = 2T_H = 6^\circ\text{K}$ ,  $T_L = 300^\circ\text{K}$ , so ist  $F \approx 1,02$ .

Das ist eine sehr niedrige, d.h. sehr gute Rauschzahl.

Häufig gibt man anstelle der Rauschzahl eine Rauschtemperatur an.

Diese <sup>ist</sup> definiert als

$$T_r = (F-1) T_o$$

$T_o$  = Zimmertemperatur =  $290^\circ\text{K} \approx 300^\circ\text{K}$ . Es ist also

$$T_r = \frac{T_H}{T_L} T_o \frac{d_{HR}}{d_L} + \frac{T_M}{T_L} T_o \frac{d_M}{d_L}$$

oder näherungsweise

$$T_r = \frac{|T_M|}{T_L} T_o \approx |T_M|$$

Das ist im angeführten Beispiel

$$T_r = |T_M| = 2T_H = 6^\circ\text{K}$$

### 423. Die Wanderfeldleitung

Sie knüpft an an die Theorie der nicht abgestimmten langen Leitung. Durch gleichzeitiges Ausnützen zweier physikalischer Eigenschaften (a: der Wellenausbreitung in Leitern, b: der paramagnetischen Resonanz) kann man nicht nur die Leitung auf eine brauchbare Länge verkürzen, sondern gleichzeitig die Verstärker-

wirkung auf Wellen in einer Fortpflanzungsrichtung beschränken und für die andere Richtung eine Dämpfung erreichen.

Es ist möglich, das durch die Leitung eilende hochfrequente elektromagnetische Feld so zu verzögern, daß seine Gruppengeschwindigkeit  $V_{gr} \approx c/100$  ist. Die Wechselwirkungszeit zwischen Welle und Material ist dann bei einer Leitungslänge von 5 cm ebenso lang wie beim nicht verzögerten Feld bei einer Leitungslänge von etwa 5 m.

Die Verzögerung wird erreicht einmal durch die Dielektrizitätskonstante des zur Füllung der Leitung verwendeten Materials, ( $V_{gr} \approx c/\sqrt{\epsilon_r}$ ; diese Verzögerung ist gering, da  $\epsilon_r \approx 5 \dots 10$ ), zum anderen durch geeignete Gestaltung der Leitung, sei es, daß man eine Wendel oder eine ähnliche wirkende Anordnung zur Führung des HF-Feldes verwendet, oder daß man das Feld eine Folge von Resonanzräumen durchlaufen läßt.

Die strengen Auswahlregeln die für Übergänge "freier Spins" gelten, sind zwar durch die Wirkung der internen elektrischen Felder des Kristalls erweitert worden, doch ist die Übergangswahrscheinlichkeit noch stark richtungsabhängig und zwar ist sie es umso stärker, je schwächer die Nullfeldaufspaltung ist. Näherungsweise ist die Wahrscheinlichkeit für Pumpfrequenzübergänge ( $\Delta S = 2$ ) am größten bei einem in Richtung des magnetischen Gleichfeldes linear polarisierten HF-Feld, für Signalfrequenzübergänge ( $\Delta S = 1$ ) für ein senkrecht zum Gleichfeld zirkular polarisiertes Feld.

Für die folgende Betrachtung wird angenommen, daß eine geeignete Wanderfeld-Leitung vorliegt.

#### Verstärkung

Der Querschnitt des Leiters sei  $\varnothing_L$ , der Querschnitt des aktiven Materials im Leiter sei  $\varnothing_M$ . Die Fortpflanzungsrichtung des HF-Feldes sei  $z$ .

Die magnetische Feldstärke sei

$$(1) \quad H(z) = H_0 \cdot e^{i(\omega t - \beta z)}$$

mit

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v_{gr}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r / u_r}$$

$$/u_r = 1 + \chi = 1 + \chi' - i\chi''$$

Sei  $\chi' = 0 \quad \chi'' \ll 1 \quad \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \approx v_{gr} \quad \sqrt{u_r} \approx 1 - \frac{1\chi''}{2}$

Damit wird

$$(2) \quad H(z) = H_0 \exp \left[ i(\omega t - \omega z / v_{gr}) - \chi'' \omega z / 2v_{gr} \right]$$

Die in einem Volumenelement (Querschnitt  $\phi_L$ , Dicke  $dz$ ) gespeicherte Energie ist

$$E(z) = \frac{u_0}{2} \int_{\phi_L} H(z)^* H(z) d\phi dz$$

Der Hinweis auf die Variable (z) wird fortan nicht mehr geschrieben. Die durch den Querschnitt  $\phi_L$  in der Zeiteinheit fließende Energie ist

$$P = \frac{\partial E}{\partial z} v_{gr} = v_{gr} \frac{u_0}{2} \int_{\phi_L} HH^* d\phi$$

Die durch Absorption oder Emission eintretende Änderung dieses Energieflusses längs des Weges dz ist

$$(3) \quad \frac{dP}{dz} = \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} v_{gr} = - \frac{u_0}{2} \omega \int_{\phi_L} H \chi'' H^* d\phi$$

Die auf die eintretende Leistung bezogene Leistungsänderung längs des Weges dz ist

$$(4) \quad \frac{dP}{P} = - \frac{\omega}{v_{gr}} \chi''_{max} \cdot F \cdot dz$$

Darin ist F der Füllfaktor. Er ist

$$(5) \quad F = \frac{\int_{\phi_M} H \chi'' H^* d\phi}{\chi''_{max} \int_{\phi_L} HH^* d\phi}$$

Man kann diesen Füllfaktor in zwei Anteile spalten.

$$F = F_1 \cdot F_2$$

$$F_1 = \frac{\int_{\phi_M} HH^* d\phi}{\int_{\phi_L} HH^* d\phi} \quad F_2 = \frac{\int_{\phi_M} H \chi'' H^* d\phi}{\chi''_{max} \int_{\phi_M} HH^* d\phi}$$

$F_1$  ist sozusagen ein "geometrischer Füllfaktor". Dieser berücksichtigt, daß nur der Teil  $\phi_M$  des Leitungsquerschnittes  $\phi_L$  mit

aktivem Material gefüllt ist.  $F_2$  ist dann ein "paramagnetischer Füllfaktor" und berücksichtigt, daß die wirksame magnetische Suszeptibilität  $\chi''$  über dem Querschnitt  $\phi_M$  variiert und bezieht die in jedem Raumelement wirksame Suszeptibilität auf die Suszeptibilität bei günstigster Orientierung zwischen Kristall und HF-Feld,  $\chi''_{\max}$ . Durch Integrieren von (3) bzw. (4) erhält man die Leistungsverstärkung - den "Gewinn" (oder auch den Verlust) - dieser Anordnung für eine Länge  $z = l$ .

$$(6) \quad G = \frac{P}{P_0} = \exp(-\omega \chi''_{\max} F l / V_{gr})$$

$$(7) \quad G/db = 10 \log_{10} G = -27,3 \frac{f}{V_g} \chi'' F l$$

Für die Pumpfrequenz ist es nicht sehr wichtig, daß der Füllfaktor, oder was dasselbe bedeutet, die Übergangswahrscheinlichkeit, das Optimum erreicht. Durch genügend hohe Pumpleistung kann der Übergang immer gesättigt werden.

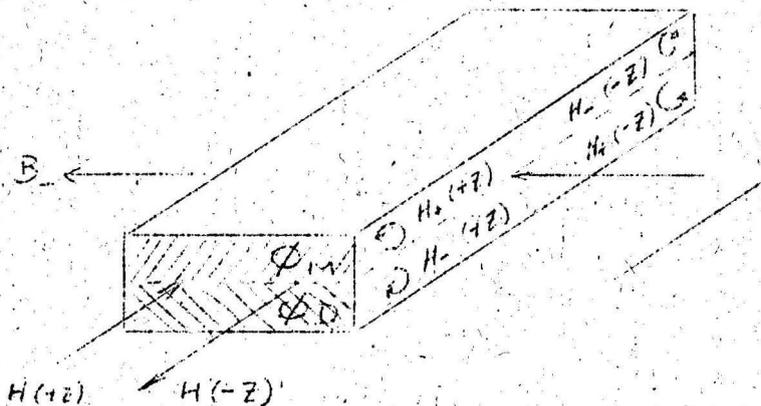


Abb. 423.1

Die Suszeptibilität ist eine Funktion der Übergangswahrscheinlichkeit (s. Gl. (17)). Diese erreicht für Übergänge  $|AS| = 1$  (Signalfrequenz) ihr Maximum bei rein zirkular polarisierten Wellen und zwar entweder für in Richtung des magnetischen Gleichfeldes rechts- ( $H_-, \chi''_-$ ) oder links- ( $H_+, \chi''_+$ ) polarisierten Wellen (s. Abb. 423.1). Statt im Füllfaktor die wirksame Suszeptibilität auf die maximale zu beziehen, kann man auch mit der maximalen Suszeptibilität ( $\chi''_+$  oder  $\chi''_-$ ) rechnen und das wirksame zirkular polarisierte Feld auf das Gesamtfeld beziehen, z.B.

$$(8) \quad F_+ = \frac{\int_{\phi_M} H_+^2 d\phi}{\int_{\phi_L} (H_+^2 + H_-^2) d\phi}$$

Der Gewinn ist dann

$$G_{(+z)}/db = - 27,3 \frac{f}{v_{gr}} \chi_+'' F_+ \cdot 1$$

Bei einer in entgegengesetzter Richtung  $(-z)$  fortschreitenden Welle ist die Polarisierung der Felder gerade der bisher betrachteten entgegengerichtet. Der Füllfaktor ist

$$(9) \quad F_- = \frac{\int_{\phi_1} H_-^2 d\phi}{\int_{\phi_2} (H_+^2 + H_-^2) d\phi}$$

und der Gewinn

$$G_{(-z)}/db = - 27,3 \frac{f}{v_{gr}} \chi_-'' F_- 1$$

Das Verhältnis

$$(10) \quad R_M = \frac{G_{(+z)}}{G_{(-z)}} = \frac{\chi_+'' F_+}{\chi_-'' F_-} = \frac{\chi_+'' \int_{\phi_1} H_+^2 d\phi}{\chi_-'' \int_{\phi_1} H_-^2 d\phi}$$

die "Richtungsempfindlichkeit", gibt den Grad der Nichtumkehrbarkeit der betrachteten Leitung bzw. der Verstärkung an.

$R_M$  hängt ab von der Art der Verzögerungsleitung und dem Material.

Bei der bisher betrachteten Leitung kann jedenfalls Energie auch in Rückwärtsrichtung transportiert und verstärkt werden. So können z.B. Reflexionen zu Selbsterregung führen. Um dies zu verhindern, füllt man die Leitung nicht nur mit dem die Verstärkung bewirkenden Material, sondern noch mit einem bei der Signalfrequenz stark absorbierenden Material (s. Abb. (423.1)).

Die Verstärkung möge durch die bisher betrachteten vorwärtsschreitende  $(+z)$  links polarisierte Welle ( $H_+$ ) bewirkt werden. Das aktive Verstärkungsmaterial ( $\chi_+''$ ) legt man in den Teil des Hohlleiters, in dem bei dieser Welle links polarisierte Felder sind. Das Dämpfungsmaterial, dessen Übergangswahrscheinlichkeit und damit dessen Suszeptibilität ebenfalls ihr Maximum für links polarisierte Felder erreichen, legt man in den Teil der Hohlleitung, in dem die zurücklaufende Welle  $(-z)$  links zirkular polarisierte Felder hat. Füllfaktor, Gewinn und Richtungsempfindlichkeit dieses Materials sollen durch den Index D gekennzeichnet werden.

Bei großen  $R_D$  verursacht dieses Dämpfungsmaterial dann nur eine geringe Dämpfung in Vorwärtsrichtung, in Rückwärtsrichtung aber eine starke, und zwar eine umso stärkere, je größer der Grad der Nichtumkehrbarkeit  $R_D$  für dieses Material ist. Für das Dämpfungsmaterial ist in Vorwärtsrichtung (+z)

$$(11) \quad F_{D-} = \frac{\int_{\phi_0} H_+^2 d\phi}{\int_{\phi_L} (H_+^2 + H_-^2) d\phi}$$

$$G_D^{(+z)}/db = -27,3 \frac{f}{V_{gr}} \chi_{D-}'' F_{D-} \cdot l$$

Für die Rückwärtsrichtung sind die entsprechenden Größen

$$(12) \quad F_{D+} = \frac{\int_{\phi_0} H_+^2 d\phi}{\int_{\phi_L} (H_+^2 + H_-^2) d\phi}$$

$$G_D^{(-z)}/db = -27,3 \frac{f}{V_{gr}} \chi_{D+}'' F_{D+} \cdot l$$

Die Richtungsempfindlichkeit ist

$$(13) \quad R_D = \frac{\chi_{D+}'' \int_{\phi_0} H_+^2 d\phi}{\chi_{D-}'' \int_{\phi_0} H_-^2 d\phi} = \frac{\chi_{D+}'' F_{D+}}{\chi_{D-}'' F_{D-}}$$

In beiden Richtungen sei die durch Wärmeverluste verursachte Leitungsdämpfung  $D_0$ .

Gibt man die Länge  $l$  des Verstärkers an im Vielfachen der Wellenlänge, die die Signalfrequenz im Vakuum hätte  $N = l/\lambda_0 = lf/c$  und führt man einen Verzögerungsfaktor  $\epsilon$  ein,  $\epsilon = V_{gr}/c < 1$  ist  $fl/V_{gr} = N/\epsilon$

Vorwärts (+z) und Rückwärts (-z)-Gewinn der Anordnung sind dann

$$(14) \quad G_{(+z)}/db = -27,3 \frac{N}{\epsilon} (\chi_{D+}'' F_{D+} - \chi_{D-}'' F_{D-}) - D_0/db$$

$$G_{(-z)}/db = -27,3 \frac{N}{\epsilon} (\chi_{D-}'' F_{D-} - \chi_{D+}'' F_{D+}) - D_0/db$$

Bei richtiger Auslegung sind

$$G_{(+z)} > 1 \text{ bzw. } G_{(+z)}/db > 0$$

$$G_{(-z)} < 1 \text{ bzw. } G_{(-z)}/db < 0$$

Es ist daher sinnvoll, nur  $G(+z) = G$  als Gewinn zu bezeichnen und  $-G(-z) = D$  Leitungsdämpfung zu nennen.

$$(15) \quad G/db = -27,3 \frac{N}{\delta} \left( \chi_+'' F_+ + \chi_{D_+}'' \frac{F_{D_+}}{R_D} \right) - D_o/db$$

$$D/db = 27,3 \frac{N}{\delta} \left( \chi_+'' \frac{F_+}{R_M} + \chi_{D_+}'' F_{D_+} \right) + D_o/db$$

Es ist möglich,  $D > G$  zu erreichen.

Bleiben die Verluste durch  $\chi_D''$  unberücksichtigt, so ist (Gl.(3)) die im Volumenelement  $V$  eintretende Leistungsänderung

$$\Delta P' = -\frac{1}{2} \omega / \mu_0 \chi_+'' H_+^2 = -K_1 \chi_+'' \quad (K_1 > 0)$$

Die bei der paramagnetischen Resonanz beteiligten Energieniveaus seien  $E_K$  und  $E_L$  mit  $E_K < E_L$ .

Die Zahlen der beteiligten Elektronen pro Volumenelement seien  $n_K$  und  $n_L$  mit  $\Delta n = n_L - n_K$ .

Vernachlässigt man den Einfluß der Abklingzeiten, so ist die je Zeit und Volumeneinheit absorbierte oder emittierte Energie

$$\Delta P'' = \Delta n \cdot \hbar \omega \cdot w_{KL} \cdot (\beta B (+))^2$$

$w_{KL}$  ist die normierte Übergangswahrscheinlichkeit. Berücksichtigt man den Einfluß der Abklingzeiten so ist diese Energie

$$(16) \quad \Delta P'' = \Delta n \cdot \hbar \omega \cdot w_{KL} \cdot [\beta B (+)]^2 \cdot \frac{1}{(\delta\omega)^2 + (\frac{1}{\tau_2})^2}$$

$$\Delta P'' = K_2 \frac{\Delta n}{(\delta\omega)^2 + (\frac{1}{\tau_2})^2} \quad (K_2 > 0)$$

Es ist  $\Delta P' = \Delta P''$

$$(17) \quad \chi_+'' = -\frac{K_2}{K_1} \frac{\Delta n}{(\delta\omega)^2 + (\frac{1}{\tau_2})^2} = -\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{\Delta n}{(\pi)^2} \cdot \frac{1}{(\Delta f)^2 + (\Delta f_m)^2}$$

mit  $\Delta f_m = \frac{1}{\pi \tau_2}$  = molekulare Bandbreite

Für  $\Delta n < 0$  ist  $\chi_+'' > 0$ . Es tritt Absorption ein

Für  $\Delta n > 0$  ist  $\chi_+'' < 0$ . Es tritt Emission, d.h. Verstärkung ein.

Bandbreite

Diese Verstärkung (oder Dämpfung) ist

$$\begin{aligned}
 G/db &= - 27,3 \cdot \frac{f}{v_{gr}} \chi_{-1}'' F_{+1} \\
 &= + 27,3 \frac{F_{+1}}{v_{gr}} \cdot \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{\Delta n}{(\pi)^2} \cdot \frac{f}{(\Delta f)^2 + (\Delta f_m)^2} \\
 &= \frac{K_2 f}{(\Delta f)^2 + (\Delta f_m)^2} \\
 &\approx \frac{K_4}{(\Delta f)^2 + (\Delta f_m)^2}
 \end{aligned}$$

Innerhalb der Bandbreite sei  $K_2 f \approx K_4$ , d.h. näherungsweise konstant.

An den Grenzen des Bandes  $[(f_0 \pm \sigma f) = \pm f_{45}]$  ist

$$G_{45} = \frac{1}{2} G_0 \text{ bzw. } G_{45}/db = G_0/db - 3$$

Ferner ist  $G_0/db \approx K_4 \cdot \frac{1}{(\Delta f_m)^2}$

Damit wird

$$\begin{aligned}
 (\Delta f)^2 &= \frac{K_4}{G_{45}/db} - (\Delta f_m)^2 \\
 &= (\Delta f_m)^2 \left[ \frac{G_0/db}{G_0/db - 3} - 1 \right]
 \end{aligned}$$

Die Bandbreite des Verstärkers ist

$$(18) \quad \Delta f = \Delta f_m \sqrt{\frac{3}{G_0/db - 3}}$$

Die gleiche Betrachtung kann auch für  $\chi_{+1}''$  angestellt werden. Sie führt zum gleichen Ergebnis.  $\Delta f$  ist daher die Bandbreite des gesamten Systems.

Rauschen

In der Nähe der Resonanzfrequenz kann die Wanderfeldleitung durch einen Vierpol dargestellt werden.

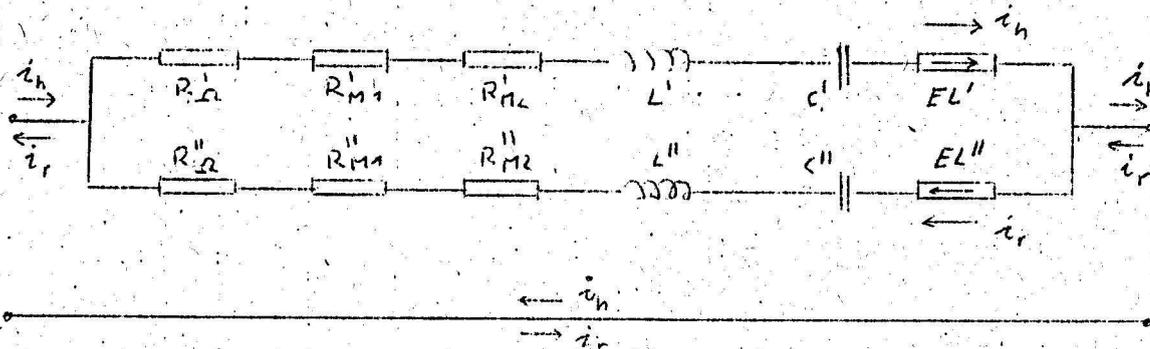


Abb. 423.2

$R'_{\Omega} = R''_{\Omega} = R_{\Omega}$  enthält sowohl für die hinlaufende wie auch für die rücklaufende Welle sämtliche Verluste außer denen durch paramagnetische Resonanz.

$$\frac{1}{\sqrt{L'C'}} = \frac{1}{\sqrt{L''C''}} = \omega_0 \text{ ist die Resonanzfrequenz}$$

$$\sqrt{\frac{L'}{C'}} = \sqrt{\frac{L''}{C''}} = Z \text{ ist der Kennwiderstand}$$

$EL' = EL'' = EL$  sind ideale Einwegleitungen. In Durchlaßrichtung haben sie keinen Widerstand, in Sperrichtung unendlich hohen.

$$\frac{R'_{M1}}{Z} = d'_{M1} = \frac{N}{\sigma} (\chi_+'' F_+) \text{ ist die magnetische Verlustzahl des Verstärkermaterials in Durchlaßrichtung}$$

$$\frac{R''_{M1}}{Z} = d''_{M1} = \frac{N}{\sigma} (\chi_+'' \frac{F_+}{R_M}) \text{ ist die magnetische Verlustzahl des Verstärkermaterials in Sperrichtung}$$

$$\frac{R'_{M2}}{Z} = d'_{M2} = \frac{N}{\sigma} (\chi_{D+}'' \frac{F_{D+}}{R_D}) \text{ ist die magnetische Verlustzahl des Dämpfungsmaterials in Durchlaßrichtung}$$

$$\frac{R''_{M2}}{Z} = d''_{M2} = \frac{N}{\sigma} (\chi_{D+}'' F_{D+}) \text{ ist die magnetische Verlustzahl des Dämpfungsmaterials in Sperrichtung}$$

Die Größen  $\chi'' F$  sind sozusagen "Verlustbeläge". Der Betrag des jeweils nicht erwünschten magnetischen Verlustes ist sehr klein gegenüber dem des jeweils erwünschten (reine Verstärkung in Durchlaßrichtung, reine Dämpfung in Sperrichtung).

$$d_{M2}' \ll |d_{M1}'| \quad |d_{M1}''| \ll d_{M2}''$$

$$R_{M2}' \ll |R_{M1}'| \quad |R_{M1}''| \ll R_{M2}''$$

$$R_{M1}' + R_{M2}' = R_M' ; R_{M1}'' + R_{M2}'' = R_M''$$

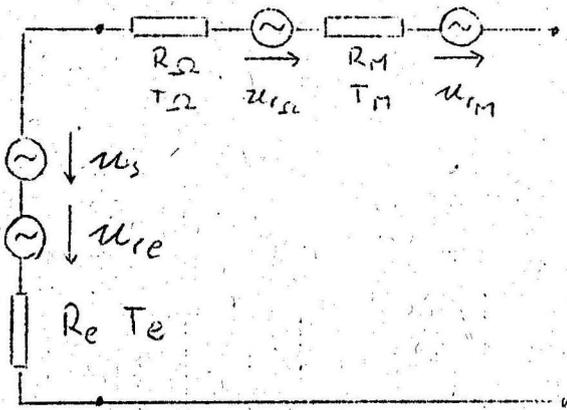
$$d_{M1}' + d_{M2}' = d_M' \quad d_{M1}'' + d_{M2}'' = d_M''$$

Für eine Abschätzung des Rauschens genügt in erster Näherung ein vereinfachtes Ersatzschaltbild.

Ein Widerstand  $R$  liefert bei einer Temperatur  $T/^{\circ}K$  innerhalb des Frequenzbereiches  $f \dots f+df$  eine Rauschspannung mit dem quadratischen Mittelwert

$$\overline{du_r^2} = 4 KTRdf \cdot p(f, T)$$

$$p(f, T) = \frac{\hbar\omega/KT}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1} \approx 1 \quad (\text{Planck'scher Faktor})$$



Seine verfügbare, d.h. bei Anpassung entnehmbare Rauschleistung ist

$$dP = KTdf \cdot p(f, T)$$

Im Ersatzschaltbild (Abb.423.3) sind  $u_{ri}$  die zu den Widerständen  $R_i$  gehörenden Rauschspannungen,  $T_i$  sind die Temperaturen der Widerstände.  $T_e$  und  $T_Ω$  sind

Abb. 423.3

meßbar,  $T_M$  ist die dem paramagnetischen Material zugeordnete Spin-Temperatur.  $T_M$  kann negativ werden.  $T_M$  ist eine reine Rechengröße.  $u_s$  ist die Signalspannung. Eine Definition für die Rauschzahl eines Vierpols ist

$$F = \frac{dP_{se}/dP_{re}}{dP_{sa}/dP_{ra}} = \frac{\text{verfügbare Signalleistung am Eingang}}{\text{verfügbare Rauschleistung am Eingang}} = \frac{\text{verfügbare Signalleistung am Ausgang}}{\text{verfügbare Rauschleistung am Ausgang}}$$

Mit den Größen der Ersatzschaltbilder erhält man

$$dP_{se} = \frac{u_s^2}{4R_e} df \quad dP_{re} = KT_e df$$

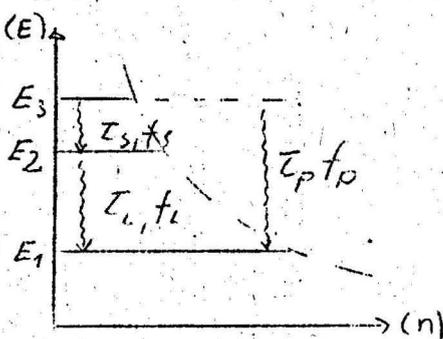
$$dP_{sa} = \frac{u_s^2}{4(R_e + R_Ω + R_M)} \quad dP_{ra} = K \left( \frac{T_e R_e + T_Ω R_Ω + T_M R_M}{R_e + R_Ω + R_M} \right) df$$

$$F = 1 + \frac{R_Ω T_Ω + R_M T_M}{R_e T_e} = 1 + \frac{R_Ω}{R_e} \frac{T_Ω}{T_e} + \frac{R_M}{R_e} \frac{T_M}{T_e} = 1 + \frac{d_Ω}{d_e} \frac{T_Ω}{T_e} + \frac{d_M}{d_e} \frac{T_M}{T_e}$$

$T_e$  ist etwa Raumtemperatur

$T_Ω$  ist die Temperatur des Heliumbades, in dem die Wanderfeldleitung steckt

$T_M$  ergibt sich aus der Beziehung (s.Gl. 433.3)



$$\frac{T_M}{T} = \frac{1 + \frac{\tau_{\text{signal}}}{\tau_{\text{Leerlauf}}}}{1 - \frac{\tau_{\text{signal}}}{\tau_{\text{Leerlauf}}} \frac{f_{\text{Leerlauf}}}{f_{\text{signal}}}}$$

Die Abklingzeiten seien einander gleich  
Das Frequenzverhältnis sei  $\frac{f_L}{f_S} = \frac{2}{1}$

Abb. 423.4

Dann ist  $T_M = -2 T_Ω$

Mit  $T_M$  werden auch  $R_M$  und  $d_M$  negativ.

Die Wanderfeldleitung selbst kann sehr verlustarm sein, d.h.  $d_\Omega \ll d_e$ ,  $d_\Omega \ll |d_M|$ . Da ferner  $T_e \gg T_\Omega$ ,  $T_e \gg |T_M|$ , ist näherungsweise

$$F \approx 1 + \frac{|d_M|}{d_e} \frac{|T_M|}{T_e}$$

Ist  $d_e \approx |d_M|$  so vereinfacht sich der Ausdruck noch weiter

$$F \approx 1 + \frac{|T_M|}{T_e}$$

sei z.B.

$$\begin{aligned} f_L = 2 f_S &\rightarrow |T_M| = 2 T_\Omega \\ T_\Omega = 3^\circ\text{K} &\rightarrow |T_M| = 6^\circ\text{K} \\ T_e = 300^\circ\text{K} &\rightarrow F = 1,02 \end{aligned}$$

Oft gibt man eine Rauschtemperatur an

$$T_r = T_o (F-1) \quad T_o = 290^\circ$$

Im angeführten Beispiel ist mit  $T_o \approx 300^\circ\text{K}$

$$T_r \approx 6^\circ\text{K}$$

Nach dieser Betrachtung scheinen Wanderfeldleitung und Resonator für quantenmechanische Verstärker hinsichtlich des Rauschens gleichwertig zu sein. Wegen der Richtungsempfindlichkeit der Verstärkung und Dämpfung trägt bei der Wanderfeldleitung die Ausgangsbelastung auch dann nicht oder kaum zum Rauschen des Verstärkers bei wenn sie nicht genau an die Leitung angepaßt ist.

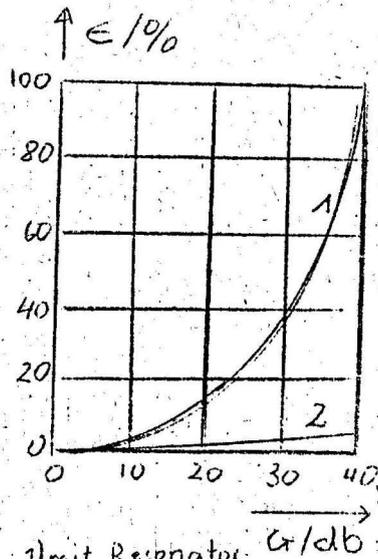
Der Verstärker mit Wanderfeldleitung reagiert auch weniger empfindlich auf Schwankungen der Suszeptibilität als es der Verstärker mit Resonator tut.

Diese Schwankungen können z.B. durch Schwankungen der Pumpenergie hervorgerufen werden.

Trägt man die Empfindlichkeit

$$\epsilon = \frac{\Delta G/G}{\Delta \chi''/\chi''}$$

über dem Gewinn auf, so gibt Abb. (423.5) einen Eindruck von der Überlegenheit der Wanderfeldleitung.



Mit Verstärkern mit Wanderfeldleitung kann man ein größeres Produkt

$$\Delta f \sqrt{G}$$

erreichen als mit Verstärkern mit Resonator.

1) mit Resonator  
2) mit Leitung  
Abb 423.5

### 43 Verschiedene Verstärkertypen

Nicht abgestimmte lange Leitungen eignen sich nicht zur quantenmechanischen Verstärkung, während abgestimmte Leitungen (Resonatoren), gut geeignet sind. Mit Resonatoren sind für verschiedene Verfahren und Materialien Verstärker gebaut worden. Einige grundsätzlich wichtige Typen werden im folgenden beschrieben. An ihnen sollen die quantenmechanischen Vorgänge erläutert werden, und die Forderungen an das aktive Material, den Resonator und die ganze Anlage abgeleitet werden.

Es werden beschrieben:

Der 2-Ebenen-Gasstrahl-Verstärker

Aktivierungsverfahren für 2-Ebenen-Festkörperverstärker.

Viel-Ebenen-Festkörper-Verstärker, besonders 3-Ebenen-Verstärker  
Wanderfeldleitungen sind noch besser als Resonatoren für quantenmechanische Verstärker geeignet.

Mit ihnen läßt sich ein größeres Produkt

$$\sqrt{G} \cdot \Delta f = \text{Spannungsverstärkung} \times \text{Bandbreite erreichen.}$$

Die Wanderfeldleitung kann als Einwegleitung gebaut werden, so daß etwaige Reflexionen des verstärkten Signals nur stark gedämpft in den Arbeitsraum zurückkommen. Ferner wird dadurch bei Verwendung von Überlagerungsempfängern die Überlagerer-Frequenz sauber von der Signalfrequenz getrennt. Dies wirkt sich auch günstig auf das Rauschen der Wanderfeldleitung aus.

Bei Verstärkern mit abgestimmten Leitungen bilden Entkopplung und reflexionsfreie Anschlüsse große Schwierigkeiten.

Hinsichtlich des verwendeten aktiven Stoffes und des Aktivierungsverfahrens entspricht der Verstärker mit Wanderfeld-Raum dem Viel-Ebenen-Festkörper-Verstärker mit Resonator.

Eine Wanderfeldleitung wird beschrieben.

431. Der  $\text{NH}_3$ -Verstärker (2-Ebenen-Gasstrahlverstärker)

$\text{NH}_3$  ist Ammoniak. Das  $\text{NH}_3$ -Molekül ist ein sogenanntes "symmetrisches Spitzen"-Molekül (engl.: symmetric top).

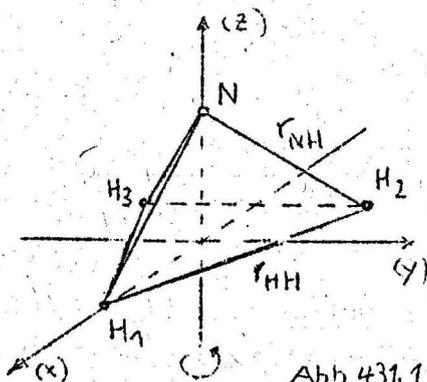


Abb. 431,1

Man kann es sich vorstellen als eine dreiseitige Pyramide, auf deren Spitze das N-Atom sitzt, und deren Grundfläche ein gleichseitiges Dreieck ist, in dessen Ecken die drei H-Atome sitzen.

Die Gesamtenergie eines Zustandes setzt sich zusammen aus der Elektronenenergie ( $\Psi_e, E_e$ ), der Rotationsenergie ( $\Psi_R, E_R$ ), der Schwingungsenergie ( $\Psi_s, E_s$ ) und der Wechselwirkungsenergie der Kernspins ( $\Psi_I, E_I$ ; I ist die Quantenzahl für den Kernspin).

$$\Psi = \Psi_e \Psi_s \Psi_R \Psi_I$$

Das Energiespektrum des Moleküls ist daher recht verwickelt. Es interessieren hier aber nur diejenigen Energien und Zustände, die mit der Symmetrie des Moleküls zusammenhängen. Es interessieren also die Zustände, die bestimmt werden durch die Rotation des Moleküls um die Symmetrieachse und durch Schwingungen des N-Atoms längs der Symmetrieachse.

Ein solcher Rotations- und Schwingungszustand wird beschrieben durch die Quantenzahl J des Elektronendrehimpulsmomentes und seine Projektionen auf die Symmetrieachse (Quantenzahl  $J_z$ ) und auf eine beliebige Achse z im Raum (Quantenzahl  $J_y$ ).

Die Lage des Molekülkoordinatensystems a, b, c, zu einem räumlichen Koordinatensystem x, y, z wird durch Euler'scher Win-

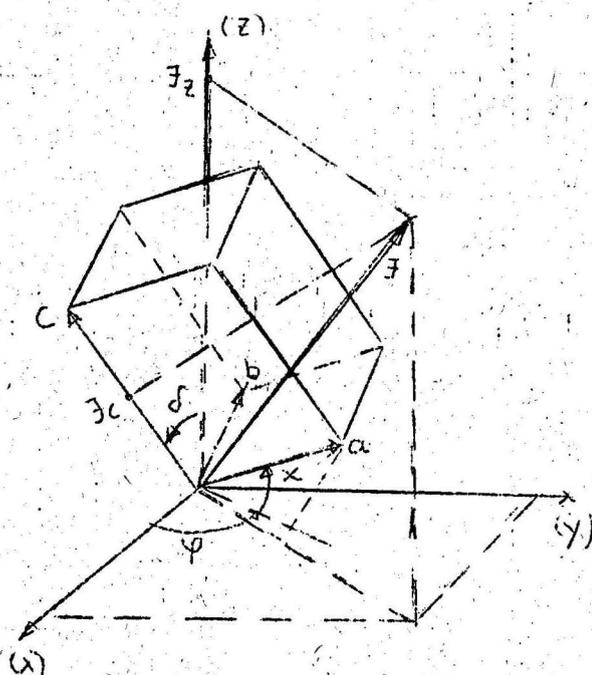


Abb. 431,2

kel angegeben  $(\psi, \delta, \alpha)$ . Die Ursprungspunkte der Systeme sollen zusammenfallen (s. Abb. (431.2)).

Ausgehend von einer Lage, in der die beiden Koordinatensysteme zusammenfallen ( $a=x, b=y, c=z$ ) bedeuten diese Winkel

- 1.)  $\psi$ : Drehung um die z-Achse
- 2.)  $\delta$ : Drehung um die a-Achse
- 3.)  $\alpha$ : Drehung um die c-Achse

Am besten stellt man sich vor, daß diese Operationen in der angeführten Reihenfolge ausgeführt werden.

Der Rotationszustand wird dann beschrieben durch eine Gleichung der Form

$$\Psi = \Theta(\alpha) \cdot \exp(iJ_c \psi) \cdot \exp(iJ_z \alpha)$$

$$J_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm L_J$$

$$J_c = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm L_J$$

$$L_J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$|\mathcal{J}|^2 = \hbar^2 L_J(L_J + 1) \quad \mathcal{J}_z = \hbar J_z \quad \mathcal{J}_c = \hbar J_c$$

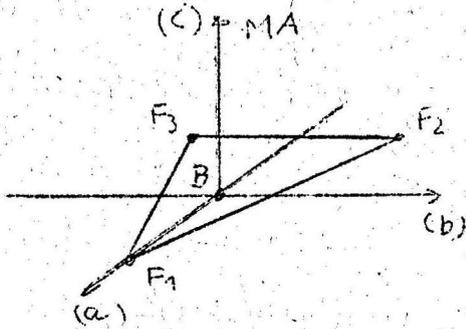
Nun sollen die Symmetrieeigenschaften eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls betrachtet werden:

Unter "Inversion" eines Zustandes oder einer Funktion versteht man das Ersetzen aller Koordinaten durch ihre negativen Werte, also die Substitutionen.

$$(x \rightarrow -x) = x' \quad (y \rightarrow -y) = y' \quad (z \rightarrow -z) = z'$$

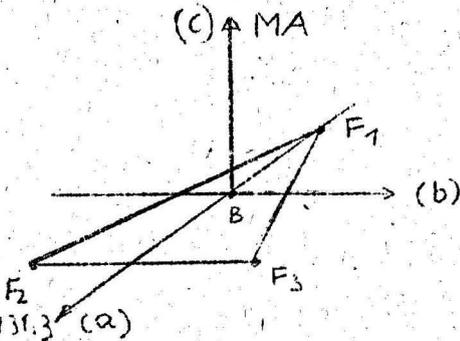
Eine Funktion  $f(x, y, z)$  möge durch Inversion übergehen in  $f'(-x, -y, -z) = Kf(x, y, z)$ . Ist  $K = 1$  also  $f' = f$ , so heißt die Funktion symmetrisch oder gerade, ist  $K = -1$ , also  $f' = -f$ , so heißt sie antisymmetrisch oder ungerade. Nach zweimaliger Inversion ist die Funktion auf jeden Fall wieder hergestellt.

$$f'' = Kf' = K^2 f \quad K^2 = 1$$



Ein symmetrisches Molekül möge in einer Ebene liegen. Ein solches Molekül ist  $\text{BF}_3$ . Die F-Atome werden nummeriert und die Richtung der Molekülachse (MA) (Symmetrieachse) wird diesen Atomen im Rechtsschraubensinn zugeordnet.

Die Richtung dieser Achse MA bleibt bei einer Inversion des Moleküls erhalten.



Die Winkel  $\sigma$  und  $\varphi$ , die MA in einem Koordinatensystem im Raum festlegen, bleiben daher unverändert. Dagegen geht der Winkel  $\chi$  über in  $\chi' = \chi + \pi$

Abb. 431.3 (a)

Dasselbe gilt auch bei der Inversion eines symmetrischen Spitzenmoleküls wie  $\text{NH}_3$ . Die Rotations-Wellenfunktion

$$\Psi_r = \Psi_{L_j J_z J_c} = \Theta_{L_j J_z J_c}(\sigma) e^{i J_z \varphi} e^{i J_c \chi}$$

geht bei Inversion über in

$$\Psi_r' = \Psi_r e^{i J_c \pi} = (-1)^{J_c} \Psi_r$$

Je nach der Größe von  $J_c$  ist die Funktion symmetrisch (+) oder antisymmetrisch (-).

Mit  $\Psi_r$  allein ist der Zustand des Moleküls aber noch nicht beschrieben. Es ist

$$\Psi = \Psi_e \Psi_r \Psi_s \Psi_I$$

In den praktisch vorkommenden Zuständen ist  $\Psi_e$  nahezu immer symmetrisch.

$\Psi_I$ , die Kernspinfunktion, kann gerade oder ungerade sein. Sie

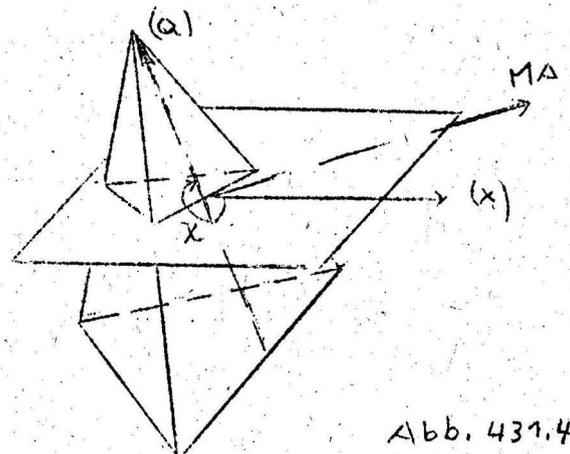
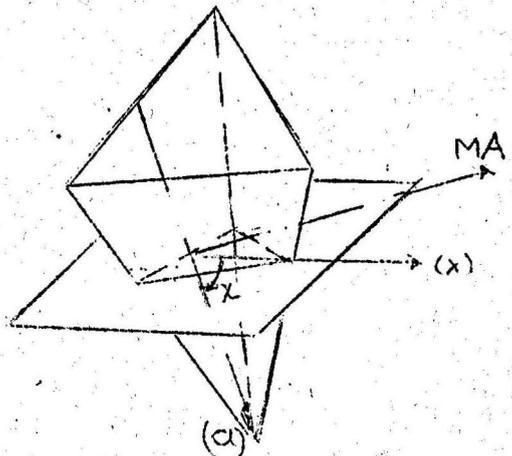


Abb. 431.4

bewirkt, daß einige ohne sie mögliche Zustände unbesetzt bleiben und beeinflusst die Besetzungszahlen der noch möglichen Niveaus. Die Symmetrieeigenschaften von  $\Psi$  sind also

$$\Psi = f(\Psi_r, \Psi_s)$$

Im Schwingungsgrundzustand ist  $\Psi_s$  immer gerade; also ist

$$\Psi \sim \Psi_r \sim (-1)^{J_c}$$

In angeregten Schwingungszuständen bewegt sich das zentrale Atom längs der Molekülachse. Bei einem Abstand  $l$  des Atoms von der Grundebene sei die Schwingungsfunktion  $\Psi_s$ . Bei Inversion des Zustandes ( $l \rightarrow -l$ ) ist  $\Psi'_s = (-1)^s \Psi_s$ . Hier gibt  $s=0, 1, 2, 3, \dots$  die Ordnungszahl des erregten Schwingungsniveaus an.  $s=0$  ist der Schwingungsgrundzustand.

Es ergibt sich das in Abb. (431.5) dargestellte Rotations-Schwingungs-Niveau-Schema.

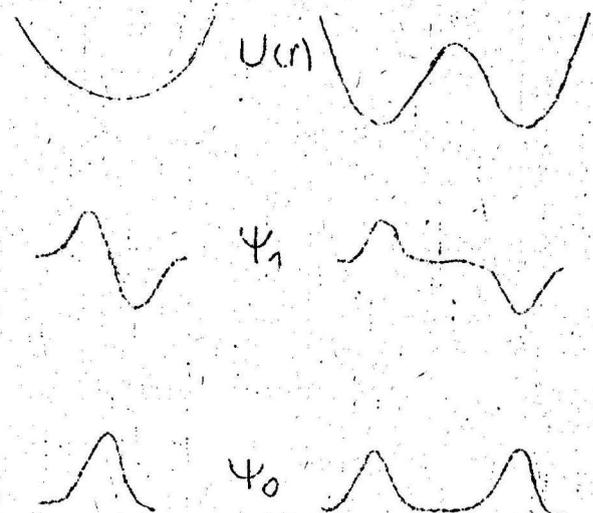
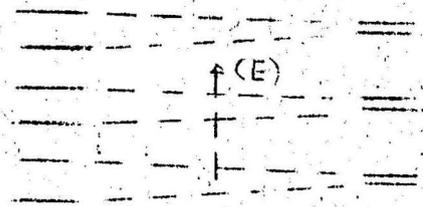
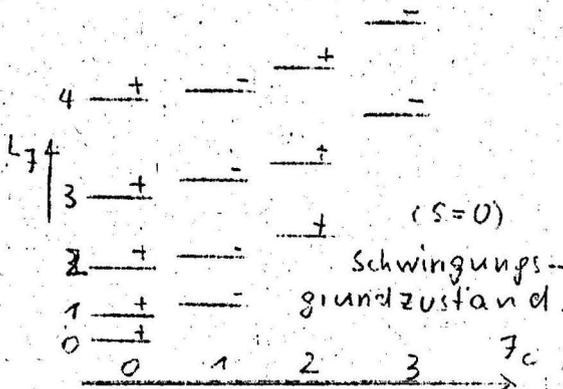
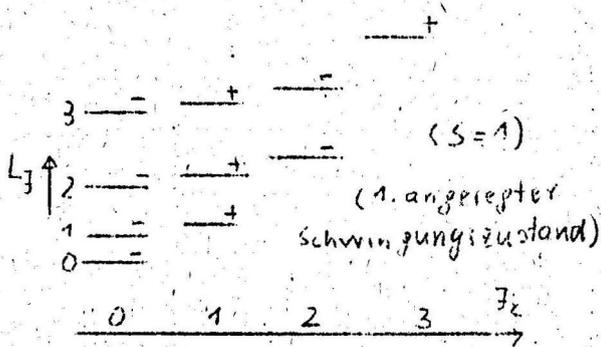


Abb. 431.5

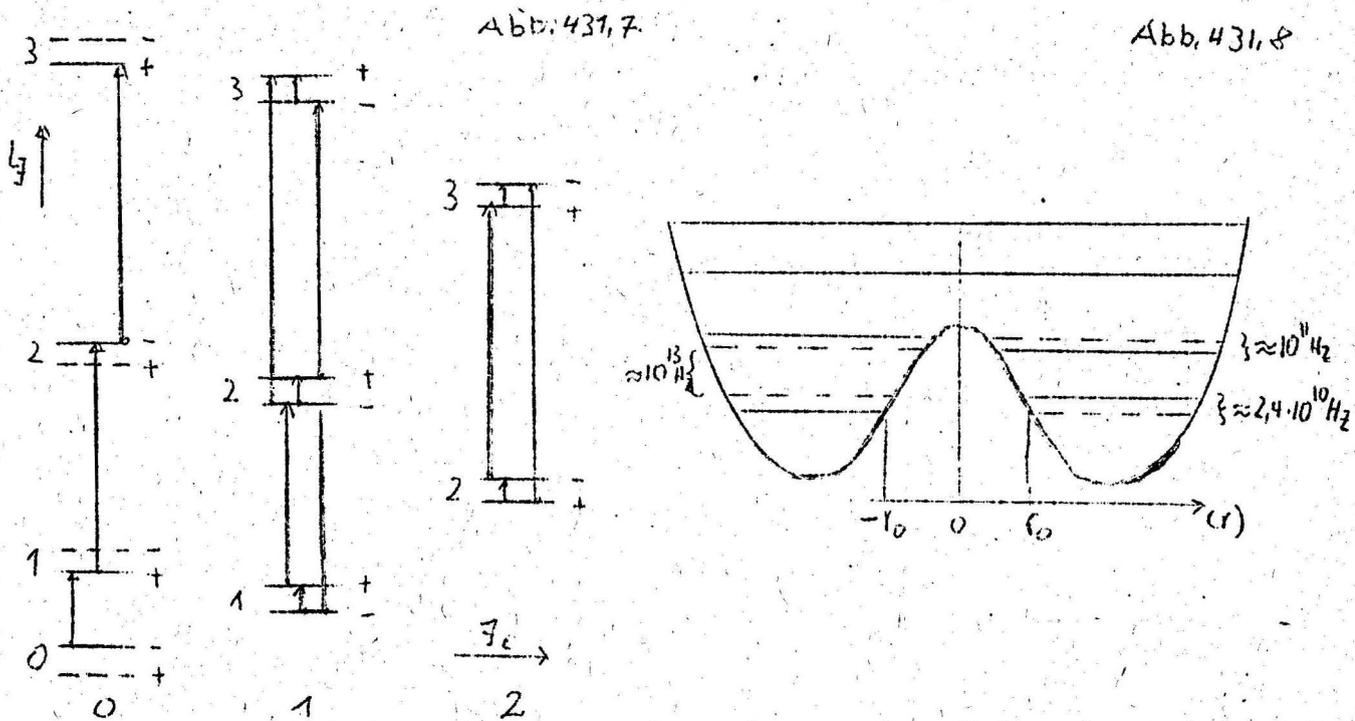
Abb. 431.6

Im Grundzustand ebene symmetrische Moleküle haben ein parabolisches Potentialfeld ( $U(r)$ ). Das schwingende Atom ist im Grundzustand im Potentialminimum, d.h. in der Grundebene. Die Energieniveaus, zwischen denen es bei Entfernung aus dem Grundzustand schwingen kann, sind äquidistant.

Im Grundzustand nicht ebene Moleküle haben einen Potentialverlauf mit zwei Minima, zwischen denen sich ein Potentialberg erhebt (s. Abb. 431.6).

Die Minima entsprechen den Grundzuständen, in ihnen hat das schwingfähige Atom einen bestimmten Abstand nach rechts oder links von der Grundebene.

Der Potentialberg bewirkt, daß je zwei der Niveaus, die im parabelförmigen Potentialverlauf aequidistant sind, aufeinander zu wandern. Diese beiden Nachbarn bilden dann den symmetrischen und antisymmetrischen Teil eines Rotations-Schwingungs-Zustandes. Je höher der Potentialberg ist, umso geringer ist der Abstand dieser beiden Linien. Im Grenzfall des unendlich hohen Potentialberges ist der Abstand null.



Die Auswahlregeln für quantenmechanische Übergänge zwischen Rotations-Schwingungs- und Inversions-Niveaus lauten

$$\Delta L_J = 0, \pm 1 \quad \Delta J_c = 0 \quad + \leftrightarrow -$$

Wegen  $+ \leftrightarrow -$  wird jeder Übergang  $\Delta L_J = \pm 1$  verdoppelt. Es ist dies eine Folge der Inversion. Ein Übergang  $+ \leftrightarrow -$ ,  $L_J=0$  ist nach der klassischen Mechanik nicht möglich, da das N-Atom den Potentialberg nicht übersteigen kann. Quantenmechanisch ist dieser Übergang erlaubt. Man nennt dies eigenartige Verhalten "Tunnel-Effekt".

Man kann es sich etwa folgendermaßen vorstellen:

Das Atom schwingt auf der einen Seite des Potentialberges mit einer sehr hohen Frequenz. Dabei dringt es mit jeder Schwingung etwas tiefer in den Potentialberg ein, bis es nach vielen Schwingungen auf der anderen Seite ankommt, dann wiederholt sich der Vorgang in umgekehrter Richtung.

Bei den meisten Molekülen liegt die Inversionsfrequenz unter 1 Hz, manche - mit sehr hohen Potentialbergen - haben die Inversion in den paar Milliarden Jahren, die unser Planet existiert, überhaupt noch nicht geschafft.

Beim  $\text{NH}_3$  fällt die niedrigste Inversionsfrequenz ins Mikrowellengebiet, sie ist etwa 24 GHz.

Der unterste Inversionszustand  $\Psi_0$  habe die Energie  $E_0$ , der benachbarte  $\Psi_1$  habe die Energie  $E_1 = E_0 + \Delta E$ . Der Zustand des dazwischen schwingenden Elektrons besteht aus mehreren koexistierenden Zuständen.

$$\Psi_0(t) = c [\Psi_0(t) + \Psi_1(t)] = c [\Psi_0 + \Psi_1 \exp(i\Delta E t / \hbar)] \exp(iE_0 t / \hbar)$$

Zur Zeit  $t=0$  sei das N-Atom links der  $\text{H}_3$ -Ebene

$$\Psi(0) = c (\Psi_0 + \Psi_1)$$

Zur Zeit  $t = \pi \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\tau}{2}$  ( $\tau = \frac{2\pi\hbar}{\Delta E}$ ) ist der Zustand

$$\Psi\left(\frac{\tau}{2}\right) = c (\Psi_0 - \Psi_1) \cdot k$$

d.h. das Molekül hat sich invertiert.

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar}$$

Ist die Inversionsfrequenz.

Die in Abb. (431.7) gestrichelt gezeichneten Niveaus sind nicht besetzt. Dies ist auf den Einfluß der Kernspin-Wellenfunktion ( $\Psi_I$ ) auf die Gesamtwellenfunktion zurückzuführen. Das Vorhandensein des Potentialberges und der Inversionsfrequenz und -Energien ist schließlich auch eine Wirkung der Kernmomente.

Die Konfigurationen, in denen die Quantenzahl  $J_c$  ein Vielfaches von 3 ist, sind etwa doppelt so häufig, wie andere Konfigurationen - abgesehen von  $J_c = 0$ .

Daher sind die beiden Niveaus  $L_j = 3$ ,  $J_o = 3$ , kurz 3,3 genannt, besonders dicht besetzt; und bei geeignetem Versuchsaufbau erhält man für den 3,3 -Inversionsübergang eine besonders intensive Spektrallinie.

Die Fokussier-Strecke

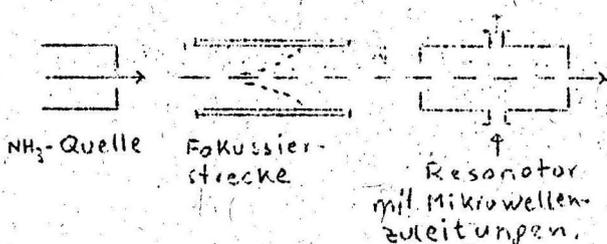
Im Wärmegleichgewicht ist das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier Inversionszustände

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{-\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{h\nu}{KT}}$$

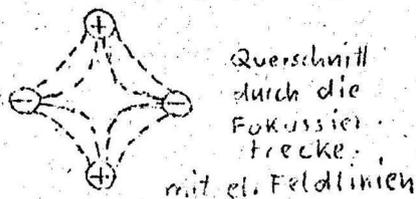
Für den 3.3-Übergang (24 GHz) und Zimmertemperatur (300°K) ist

$$\frac{N_2}{N_1} \approx e^{-\frac{1}{250}} \approx 1$$

Ein solches  $NH_3$ -Gas entzieht einer Strahlung entsprechender Frequenz kaum noch Energie. Das Gas ist nahezu transparent.



Durch Ausnützen des Stark-Effektes kann man die Moleküle im energiereicheren Zustand von den übrigen trennen. Es geschieht folgendes:



Der einer Düse entströmende  $NH_3$ -Strahl durchheilt eine Elektrodenanordnung mit inhomogenen Feldverlauf in der Querschnittebene und tritt dann ein in den Hohlraumresonator, den "Arbeitsraum".

Abb. 431, 9

Die Potentiallinien zwischen den Elektroden haben etwa hyperbolischen Verlauf.

$$U = U_0 + V_1 xy$$

Die x- und y-Komponente des elektrischen Feldes sind

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x} = -V_1 y$$

$$F_y = -\frac{\partial U}{\partial y} = -V_1 x$$

Der Betrag der elektrischen Feldstärke ist

$$|F| = |V_1| \sqrt{x^2 + y^2} = |V_1| r$$

$r$  ist die Entfernung von der Achse des Systems.

Die Moleküle der beteiligten Inversionszustände verhalten sich unterschiedlich in diesem Feld. Ihre Energie im Feld ist

$$E' = E_0' + \sqrt{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2 + \left(DF \frac{J_z J_c}{L_J(L_J+1)}\right)^2}$$

$$E'' = E_0'' - \sqrt{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2 + \left(DF \frac{J_z J_c}{L_J(L_J+1)}\right)^2}$$

$E_0'$  u.  $E_0''$  sind die "Nullfeld"-Energien der Moleküle in den beiden Zuständen  $\Psi'$  und  $\Psi''$ ,

$\frac{\omega}{2\pi} = \frac{E_0' - E_0''}{\hbar \cdot 2 \cdot \pi} = f$  ist die Inversionsfrequenz,  $D$  ist das elektrische Dipolmoment eines Moleküls.

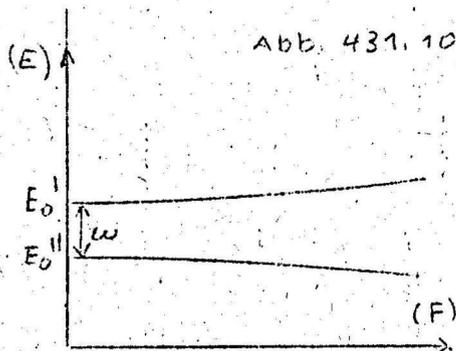


Abb. 431.10

Die Energie des Moleküls im oberen Zustand  $\Psi'$  wächst mit zunehmender Feldstärke, die des Moleküls im unteren Zustand nimmt ab (s. Abb. (431.10)).

Auf jedes Molekül wirkt eine Kraft, die es in den Zustand geringster Energie treibt.

$$K_r = - \frac{\partial E}{\partial r} = \frac{\left(D \frac{J_z J_c}{L_J(L_J+1)}\right)^2 F \frac{dF}{dr}}{\sqrt{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2 + \left(DF \frac{J_z J_c}{L_J(L_J+1)}\right)^2}}; F \frac{dF}{dr} = v_1^2 \cdot r \sim r$$

Für schwache Felder ist die Kraft radial und proportional zu  $r$ . Die Moleküle im oberen Zustand werden zur Achsenmitte getrieben, die im unteren Zustand zu den Elektroden.

Wenn die Fokussier-Strecke genügend lang ist, besteht der die Strecke verlassende  $\text{NH}_3$ -Strahl ausschließlich aus Molekülen im oberen Inversionszustand. Er ist emissionsfähig.

#### Vorgänge im Resonator

Der Molekülstrahl  $S$  wird in einen Hohlraumresonator  $HR$  geleitet, der auf die Inversionsfrequenz abgestimmt ist.

$$f_{HR} = f_s = 23,780 \text{ GHz}$$

Ein schwaches Signal eben dieser Frequenz

$$f_0 = f_{HR} = f_s$$

- in den Resonator eingestrahlt - regt die  $\text{NH}_3$ -Moleküle zur Emission an. Übersteigt die abgegebene Energie die Verluste des Resonators, so kann man ein stärkeres Feld auskoppeln, als man eingestrahlt hat. Das System arbeitet als Verstärker.

Ist kein Strahlungsfeld vorhanden, so kann ein spontan emittierendes Molekül weitere Emission induzieren. Da jedoch die Lebensdauer der Moleküle im oberen Zustand sehr viel größer ist als die Laufzeit der Moleküle durch den Resonator, ist diese Energie vernachlässigbar klein gegenüber der durch die Wärmestrahlung des Resonators angeregten Emission, die ihrerseits zu weiteren Emissionen führt.

Arbeitet das Gerät als Verstärker, so bildet diese Wärmestrahlung das Rauschen.

Ist der Molekülstrahl so dicht, daß die durch Wärmestrahlung freigesetzte Energie die Resonatorverluste überwiegt, so arbeitet das Gerät als Oszillator. In beiden Fällen ist die Bandbreite sehr gering. Für den Verstärker ist das unerwünscht, hinzu kommt, daß nur eine ganz geringe Verstärkung erreicht werden kann. Der kritische Wert, bei dem der Molekülstrahl so dicht ist, daß sich Eigenschwingungen erregen, ist bald erreicht.

Das Gerät arbeitet daher leicht als Oszillator und dabei ist die geringe Bandbreite erwünscht.

Der Molekularstrahl-Verstärker bildet in erster Linie ein Frequenz- und Zeitnormal.

Die Güte  $Q$  eines Resonators ist definiert durch

$$\frac{dE}{dt} = -\omega \frac{E}{Q}$$

Dabei ist  $E$  die im Resonator gespeicherte Energie,  $dE/dt$  die in der Zeiteinheit bei der Resonanzfrequenz  $\omega$  in Verluste (Wärme) umgesetzte Energie.

Die Güte eines Resonators (ohne Molekülstrahl) sei  $Q_{HR}$ , seine Resonanzfrequenz  $f_{HR}$ .

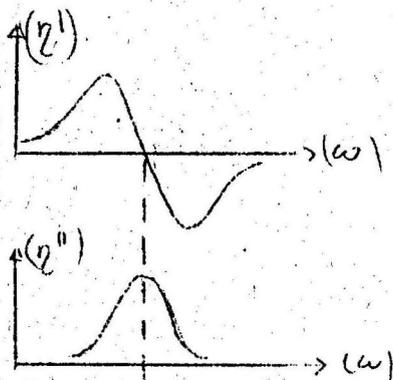


Abb. 431,11

Nun ströme ein Gas durch den Resonator. Die elektrische Suszeptibilität  $\chi = \chi' - i\chi''$  ist eine Funktion der Frequenz. Bei der Resonanz-Übergangsfrequenz  $f_s$  des Molekülstrahls hat  $\chi''$  ein Maximum. Dies entspricht der maximalen Energieabgabe an ein äußeres Strahlungsfeld. Gleichzeitig ist  $\chi' = 0$ , d.h. bei  $f = f_s$  besteht keine Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der Polarisation der Moleküle.

Im Resonator sind drei Frequenz voneinander zu unterscheiden.

$f_{HR}$ : Resonanzfrequenz des (leeren) Resonators

$f_s$ : Übergangsfrequenz

$f_o$ : eingestrahlte Signalfrequenz oder Frequenz der sich erregenden Schwingung

In gleicher Weise sind drei Bandbreiten zu unterscheiden.

$\Delta f_{HR}$ : Bandbreite des leeren Resonators

$\Delta f_s$ : Bandbreite der Übergangsfrequenz des Gases

$\Delta f_o$ : Bandbreite des verstärkten Signals oder der erregten Schwingung

Diese Größen sind nicht unabhängig voneinander. Der Gasstrahl verstimmt den Resonator

$$f_{HRS} = \frac{f_{HR}}{\sqrt{1+\eta'}} \approx f_{HR} \left[ 1 - \frac{\eta'}{2} \right]; \eta' \ll 1$$

und vergrößert seine Güte (wenn  $\eta'' < 0$ )

Der Index HRS kennzeichnet den Resonator mit Gasstrahl.

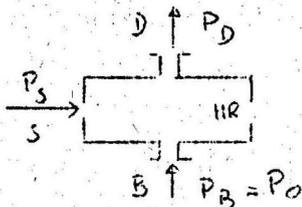
Es ist vorstellbar, daß für maximale Verstärkung bzw. optimale Selbsterregungsbedingungen

$$f_o = f_{HR} = f_s$$

ist.

Dieser Zusammenhang soll etwas genauer betrachtet werden.

Der Gasstrahl S durchheilt den Hohlraumresonator HR. In diesen wird die Mikrowellenenergie bei B ein- und bei D ausgekoppelt.



- $Q_{HR}$  ist die Güte des unbelasteten leeren Resonators
- $Q_B$  ist die Güte der Eingangsleitung B
- $Q_D$  ist die Güte der Ausgangsleitung D
- $Q_L$  ist die Güte des belasteten leeren Resonators

Abb. 431.12

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_{HR}} + \frac{1}{Q_B} + \frac{1}{Q_D}$$

Ist  $P_0$  die bei B eingekoppelte Energie

$P_D$  die bei D ausgekoppelte Energie

so ist die in der Zeiteinheit von B nach D durch den Resonator transportiert Energie (ohne Gasstrahl)

$$P_D(f) = \frac{P_0}{Q_B Q_D} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{2Q_L}\right)^2 + \left(\frac{f-f_{HR}}{f_{HR}}\right)^2}$$

Der Gasstrahl ändert mit  $Q_L$  und  $f_{HR}$  auch  $P_D$ , so daß

$$P_{DS}(f) = \frac{P_0}{Q_B Q_D} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{2Q_L} + \frac{\eta''}{2}\right)^2 + \left(\frac{f-f_{HR} + f_{HR} \cdot \frac{\eta'}{2}}{f_{HR}}\right)^2}$$

Es ist  $P_{DS} > P_D$ . Auf dem Oszillografen zeigt der Verlauf von  $P_D$  bei  $f_s$  eine Spitze.

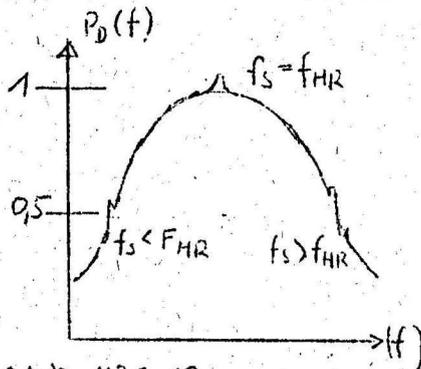


Abb. 431.13

Ohne Gasstrahl möge der Resonator im Wärmegleichgewicht sein. Die in den Zuleitungen B und D erzeugte und in den Resonator einfallende Wärmeenergie ist dann gleich der im Resonator erzeugten und an die Leitungen abgegebenen. Die an D (und B) resultierende Rauschenergie ist null.

Durchströmt nun das Gas den Resonator, so wird das Wärmegleichgewicht gestört. Die in den Emissionsbereich des Gases einfallenden Frequenzen werden im Resonator verstärkt.

Die im Bereich  $df$  vom Molekülstrahl aufgrund des vorhandenen Rauschens abgegebene Energie ist

$$P_R df = \frac{KT \cdot \eta''}{Q_L} \cdot \frac{df}{\left(\frac{1}{2Q_L} + \frac{\eta''}{2}\right)^2 + \left(\frac{f-f_{HR} + \frac{\eta'}{2} f_{HR}}{f_{HR}}\right)^2}$$

Ist der Resonator auf die Übergangsfrequenz abgestimmt ( $f_{HR} = f_s$ ,  $\eta' = 0$ ), so ist

$$P_R df = \frac{\kappa T \eta''}{Q_L} \cdot \frac{df}{\left(\frac{1}{2Q_L} - \frac{\eta''}{2}\right)^2 + \left(\frac{f - f_{HR}}{f_{HR}}\right)^2}$$

$T/^\circ K$  ist die Temperatur des Gasstrahls.

Größte Verstärkung erfährt die Frequenz

$$f = f_0 = f_{HR} = f_s$$

Groß ist sie aber nur für

$$\frac{1}{Q_L} \approx |\eta''|$$

$\frac{1}{\eta''}$  kann als Güte  $Q_Z$  eines angekoppelten Resonators aufgefaßt werden, wobei allerdings  $Q_Z$  negativ ist da  $\eta'' < 0$

$$Q_Z = + \frac{1}{\eta''}$$

d.h.  $Q_Z$  entdämpft den Resonator.

$\eta''$  ist nicht nur abhängig von der Frequenz, sondern auch von der Strahldichte. Mit zunehmender Dichte wächst  $|\eta''|$ : Bei  $|\eta''| \rightarrow \frac{1}{Q_L}$  geht  $P_R \rightarrow \infty$ . Dieser Grenzfall ist natürlich nicht zu erreichen.

Der Strahl kann nur endliche Energie abgeben, maximal

$$\frac{1}{2} N_L \hbar \omega_s = P_s$$

wenn  $N_L$  die Zahl der Moleküle im oberen Zustand ist.  $\eta''$  und  $\eta'$  nehmen als Funktionen der Energiedichte solche Werte an, das  $P_D < P_s$  bleibt.

Bei der Resonanzfrequenz  $f = f_0 = f_s$  ist  $\eta'_0 = 0$  und

$$|\eta''_0| = |\eta''_{max}| = |\eta_0|$$

In der Nähe der Resonanzfrequenz  $f_s$  gelten die Reihenentwicklungen

$$\eta' = \eta_0 \left[ \left(\frac{f - f_s}{\Delta f_s}\right) + \dots \right]$$

$$\eta'' = \eta_0 \left[ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{f - f_s}{\Delta f_s}\right)^2 + \dots \right]$$

Setzt man  $\eta_0 = -\frac{1}{Q_L}$  und  $\frac{f_{HR}}{\Delta f_s} = Q_{eff}$  = effektive Güte des Gasstrahls

so kann man mit

$$\frac{Q_L}{Q_{eff}} \ll 1 \quad \left( \hat{=} \frac{\Delta f_s}{\Delta f_{HR}} \ll 1 \right)$$

für die sich erregende Schwingungsfrequenz errechnen

$$f = f_s + (f_s - f_{HR}) \frac{Q_L}{Q_{eff}}$$

f wird also im wesentlichen durch  $f_s$  bestimmt. Eine Verstimmung des Resonators macht sich um den Faktor

$$\frac{Q_L}{Q_{eff}} \quad (\text{z.B.} = 10^{-3})$$

geschwächt bemerkbar. Hält man  $f_{HR}$  konstant, so hat man eine äußerst konstante Schwingungsfrequenz. Da sich  $f_{HR}$  mit der Temperatur des Resonators ändert, muß man diese konstant halten. Das ist trotz des Schwächungsfaktors nötig, weil die Bandbreite  $f_0$  der Schwingung sehr gering ist. Es ist

$$\Delta f_0 = \frac{2KT}{P_s} (\Delta f_s)^2$$

Die Grenzen des Bandes liegen bei den Frequenzen, bei denen die Energie auf die Hälfte des Wertes bei  $f_0$  abgesunken ist.

Mit  $P_s = \frac{1}{2} N_L \hbar \omega_s$  und  $T = 300^\circ K$ ,  $\Delta f_s = 3 \cdot 10^{+3}$  Hz und  $\Delta f_0 \approx 2,4 \cdot 10^{10}$  Hz ist  $\frac{f_0}{\Delta f_0} \approx 5 \cdot 10^{12}$  Hz

Dies ist die genaueste Frequenz, die man bisher erreichen kann.

Als Verstärker hat das Gerät eine Bandbreite (bei großer Verstärkung)  $\Delta f_v \ll \Delta f_s$

Die Rauschzahl F liegt theoretisch bei eins ( $F \approx 1 \hat{=} 0\text{db}$ ).

Sie ist experimentell schwierig zu bestimmen.

### 432. Der 2-Ebenen-Festkörper-Verstärker

Ein paramagnetisches Material wird in einen Arbeitsraum, einen Hohlraumresonator, eingeschlossen und in ein magnetisches Gleichfeld gebracht. Sind das magnetische Bahnmoment des Materials 0 und das magnetische Spinnmoment  $\delta_{B_z} = \pm \beta$  bzw. der Spin  $\delta_z = \pm \frac{\hbar}{2}$  so ist der Grundzustand 2-fach entartet. Diese Entartung wird im Magnetfeld aufgehoben. Der Zustand spaltet sich in zwei Zustände auf, deren Energien proportional der magnetischen Feldstärke oder Induktion sind.

$$E_{1,2} = \pm \beta B = \pm \mu_0 \beta H$$

(Ist  $L_S > \frac{1}{2}$ , d.h.  $|\chi_z| > \frac{\hbar}{2}$  so sind die Entartung und die Aufspaltung  $(2L_S+1)$ -fach. In dem Fall werden nur zwei benachbarte Niveaus betrachtet, z.B.  $S_z = \pm \frac{1}{2}$ ).

Zwischen den beiden Niveaus finden bei Einstrahlung einer der magnetischen Feldstärke bzw. dem Energieabstand der Niveaus entsprechenden hochfrequenten Energie Übergänge statt.

Es ist

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = 2 \frac{\beta B_z}{\hbar}$$

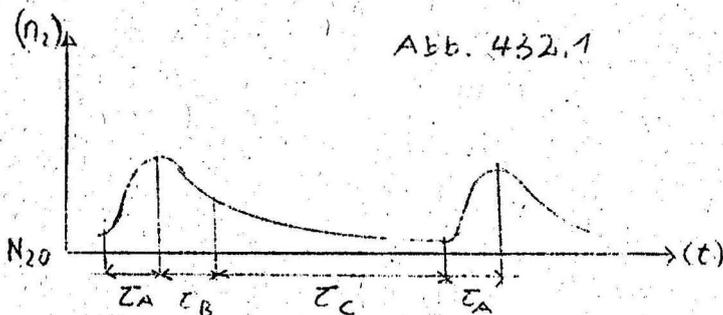
oder allgemeiner und genauer mit Gl. (171.2)

$$\omega \hbar = \Delta E = g \beta B_z$$

$g$ , der Lande'sche Faktor, ist für freie Elektronen ohne Bahnmoment 2, für Elektronen in paramagnetischem Material ungefähr 2, d.h. die Elektronen sind "fast frei".

Ist das Material ohne HF-Strahlung im Wärmegleichgewicht, so ist der untere, energiearme Zustand dichter besetzt. Schaltet man nun die Strahlung ein, so wird ihr Energie entzogen. Bei der erstrebten Verstärkung soll jedoch genau das Umgekehrte geschehen. Man kann nun erreichen, daß die Besetzungszahlen der Niveaus vertauscht werden.

Diesen Vorgang der "Umbesetzung" nennt man auch "Aktivierung" oder "Inversion". Dazu kann man sich zweier Methoden bedienen, des "schnellen adiabatischen Durchganges" und des "180° Impulses".



- $\tau_A$ : Inversion
- $\tau_B$ : Verstärkung
- $\tau_C$ : Wiederherstellen des Gleichgewichtes

Nach vollzogener Inversion ist das System emissionsfähig, d.h. es kann ein HF-Signal verstärken. Das System bleibt jedoch nicht lange emissionsfähig. Es strebt wieder dem Wärmegleichgewicht zu. Die dabei auftretende Energieabgabe durch spontane Emission ist vernachlässigbar gering, viel stärker ist die Energieabgabe an das Kristallgitter. Verstärkung kann daher nur unmittelbar nach der Inversion erfolgen und auch dann nur während einer Zeit, die

klein ist gegen die Spin-Gitter-Abklingzeit.

Nach der Verstärkung darf man das Material nicht sofort wieder aktivieren, sondern muß warten, bis sich der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt hat. Da immer nur die jeweils erreichten Besetzungszahlen durch Umbesetzung vertauscht werden, ist andernfalls das System nach wenigen Perioden transparent.

Bei diesem 2-Ebenen-Verstärker ist also nur intermittierender Betrieb möglich.

Der schnelle adiabatische Durchgang wurde in Abschnitt 34 beschrieben. Da mit ihm alle Spins der beiden beteiligten Zustände erfaßt werden, erreicht man mit ihm eine Inversion der jeweils zu Beginn des Vorganges vorhandenen Besetzungszahlen.

Man kann entweder die Frequenz des magnetischen Wechselfeldes variieren oder die Amplitude des magnetischen Gleichfeldes. Das zweite Verfahren ist für Experimente besser geeignet. Die Zeit  $\tau_A$ , in der der adiabatische Durchgang geschieht, ist nicht beliebig ausdehnbar.

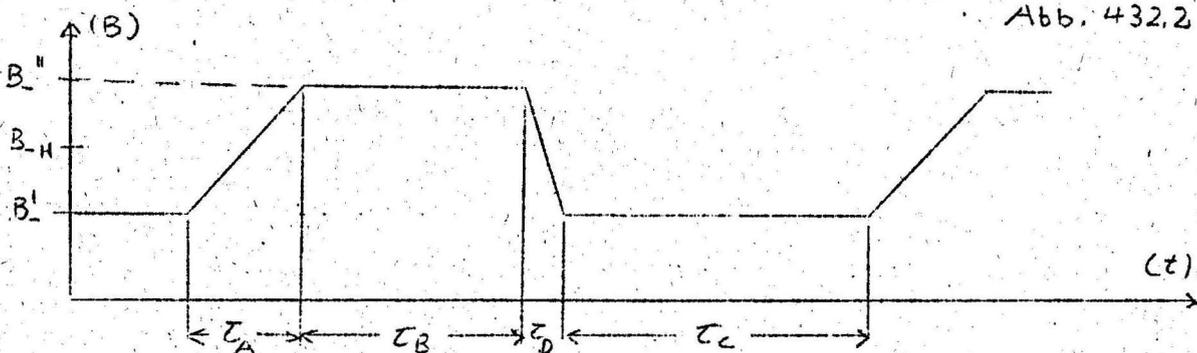


Abb. 432.2

- $\tau_A$ : Adiabatischer Durchgang
- $\tau_B$ : Verstärkung
- $\tau_D$ : plötzliche Feldumkehr
- $\tau_C$ : Wiederherstellen des Gleichgewichtes

Sie muß kurz sein gegenüber der Spin-Gitter-Abklingzeit  $\tau_1$ , da sonst die Inversion nicht vollständig wird, und lang gegenüber der Periode der Präzession um das hochfrequente magnetische Feld

$$\tau_1 \gg \tau_A \gg \frac{2\pi}{\omega_p} \quad \omega_p = \gamma B_1$$

In der Zeit  $\tau_A$  wird das Feld von  $B_1$  auf  $B_2$  gebracht und überfährt dabei  $B_H$ , den Wert, bei dem die Präzessionsfrequenz gleich der Hilfsfrequenz  $\omega_1$  ist.

$$\nu_{B-H} = \omega_1$$

Die Arbeitsfrequenz, das ist die Frequenz für die das System nun emissionsfähig ist, ist

$$\omega_R = \nu_{B-}$$

Der "180°-Impuls" ist wesentlich engeren Bedingungen unterworfen.

Nach Gl. (23.6) u. Abb. (23.2) ist die Übergangswahrscheinlichkeit in einem hochfrequenten Feld

$$W_{12} = \frac{\left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2}{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2} \sin^2 \left[ \frac{1}{2} \sqrt{(\delta\omega)^2 + \left(\frac{FD}{\hbar}\right)^2} t \right]$$

Sie ist 1 für  $\delta\omega = 0$  und  $\frac{FD}{\hbar} t = \pi$

Wenn man also das zu aktivierende Material kurzzeitig einer Strahlung aussetzt, deren Frequenz genau gleich der Arbeitsfrequenz und deren Intensität und Dauer so bemessen ist, daß  $\frac{FDt}{\hbar} = 1$ , so werden die Besetzungszahlen der beiden beteiligten Zustände umgekehrt.

Eine solche Strahlung nennt man "180°-Impuls".

### 433. Der Viel-Ebenen-Festkörper-Verstärker

-----

Um mit 2-Ebenen-Verstärkern kontinuierlich arbeiten zu können, muß man ständig aktiviertes Material in den Arbeitsraum bringen oder von dem dort eingeschlossenen Material einen Teil wieder aktivieren.

Die ständige Materialzufuhr geschieht im Gasstrahl-Verstärker eben durch den Gasstrahl, im Festkörper-Verstärker könnte man z.B. das Arbeitsmaterial in Form einer Kreisplatte rotieren und dabei einen Aktivierungs-, Arbeits- und Abklingraum in geeigneter Folge durchlaufen lassen.

Auch für Gas hat man sich ein System ausgedacht, indem immer wieder die gleichen Moleküle angeregt werden und dann verstärken, die "hot-grid-cell" oder "cealed cell" (einen "abgeschlossenen" Arbeitsraum oder einen Arbeitsraum mit "heißen Gittern". Beide Namen bezeichnen das gleiche System).

Sehr viel eleganter ist jedoch ein Verfahren, das mindestens drei Energiezustände benutzt. Es arbeitet mit festen paramagnetischen Stoffen.

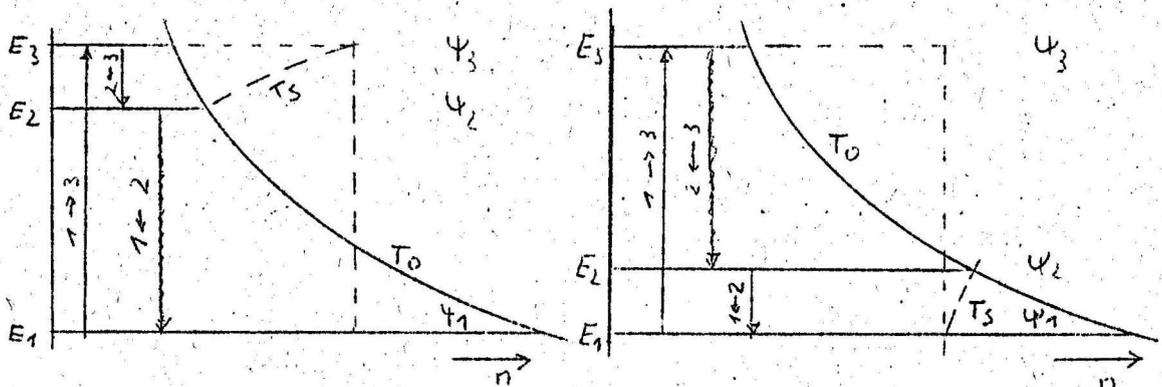


Abb. 433.1

Die Energien der drei Zustände  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$  seien  $E_1, E_2, E_3$ , die zugehörigen Besetzungszahlen bei Wärmegleichgewicht  $N_1, N_2, N_3$ . Strahlt man in dieses System eine Frequenz  $\omega_{13} = (E_3 - E_1)/\hbar$  ein, so finden Übergänge  $\Psi_1 \rightarrow \Psi_3 \hat{=} \Delta S = 2$  statt. Die Besetzungszahlen ändern sich und im Grenzfall der "Sättigung" ist  $n_3 = n_1$ . Je nach der Lage von  $\Psi_2$  ist nun  $n_3 > n_2$  oder  $n_2 > n_1$  (s. Abb. 433.1): Dementsprechend ist das System emissionsfähig für die Frequenz  $\omega_{23} = (E_3 - E_2)/\hbar$  oder  $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$  entsprechend  $\Delta S = 1$ .

Die Frequenz  $\omega_{13}$  bezeichnet man als Pumpfrequenz, die Emissionsfrequenz als Signalfrequenz und die noch übrige dritte Frequenz  $\omega_{12}$  bzw.  $\omega_{23}$  als Leerlauffrequenz.

Man muß also Stoffe verwenden, in denen außer den "erlaubten" Übergängen  $\Delta S = 0, \Delta S = \pm 1$  auch sogenannte "verbotene" Übergänge  $\Delta S = 2$  möglich sind.

Eben dies ist der Fall bei den Zeeman-Niveaus (Aufspaltung im magnetischen Gleichfeld) paramagnetischer Kristalle und zwar dann, wenn die Energiezustände vermischt sind.

Bei einem rhombisch symmetrischen Kristall wie  $K_3Cr(CN)_6$  ist das immer der Fall, bei einem achsialsymmetrischen wie  $Cr_2O_3$  nur dann, wenn das magnetische Gleichfeld nicht parallel der c-Achse des Kristalls ist.

In beiden Kristallen ist  $Cr^{+++}$  das paramagnetische Ion. (Dafür ist  $S = \frac{3}{2}$ , d.h. es gibt 4 Energieniveaus, entsprechend  $S_z = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ )

Da es sich jedoch um gemischte Zustände handelt, ist es nicht richtig zu sagen, das oberste Energie-Niveaus gehöre zu  $S_z = \frac{3}{2}$ . Besser bezeichnet man die Zustände und ihre Energie mit fortlaufenden Indizes, wobei 1 den Zustand mit geringster Energie kennzeichnet.

Ebenso spricht man besser von einem Übergang

$$1 \leftrightarrow 3 \quad ; \quad 2 \leftrightarrow 4 \quad ; \quad 2 \leftrightarrow 3 \quad \text{usf.}$$

als von Übergängen  $\Delta S = 2, 1$

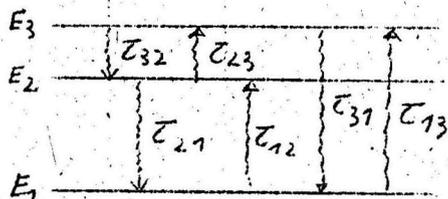
Geeignete Energiedifferenzen und Vermischung von Spins sind notwendige aber nicht hinreichende Bedingungen für das Arbeiten dieser Systeme. Die Abklingzeiten zwischen den verschiedenen Zuständen müssen so lang sein, daß

- 1) der emissionsfähige Zustand möglichst lange erhalten bleibt, und
- 2) die Differenz  $n_3 - n_1 \approx 0$  aufrechterhalten wird.

Ist  $\omega_{23}$  die Signalfrequenz, so ergibt sich für die Abklingzeiten:  $\tau_{32} > \tau_{21}$ . Ist  $\omega_{12}$  die Signalfrequenz, so muß sein  $\tau_{21} > \tau_{32}$ .

Es finden bei den Ausgleichsvorgängen auch Übergänge in jeweils der umgekehrten Richtung statt. Dafür sind die Abklingzeiten:

$\tau_{13}, \tau_{23}, \tau_{12}$ .



Bei Sättigung ist  $n_1 = n_3$ . Soll  $n_2$  bei fehlender Signalfrequenz erhalten bleiben, so gilt

$$(1) \quad \frac{dn_2}{dt} = \frac{n_1}{\tau_{12}} + \frac{n_3}{\tau_{32}} - \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_2}{\tau_{13}} = 0$$

Abb. 433.2

folgt aber

$$\frac{N_1}{\tau_{12}} = \frac{N_2}{\tau_{21}} ; \quad \frac{N_2}{\tau_{23}} = \frac{N_3}{\tau_{32}}$$

und damit wird

$$(2) \quad \frac{n_3}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\tau_{32}/\tau_{21} + N_3/N_2}{\frac{\tau_{32}}{\tau_{21}} \cdot \frac{N_2}{N_1} + 1}$$

Ist  $\frac{n_3}{n_2} > 1$ , so ist das System emissionsfähig für  $\omega_{23}$ , ist  $\frac{n_1}{n_2} > 1$ , so ist die Signalfrequenz  $\omega_{12}$ .

In jedem Fall soll das Verhältnis stark von 1 verschieden sein. Für den Fall  $\tau_{32}/\tau_{21} \approx 1$  bedingt diese Forderung, daß die Differenz  $|N_3/N_2 - N_2/N_1| \neq 0$  weit von Null abweicht, und damit das Verhältnis  $\omega_{12}/\omega_{23} \neq 1$  sehr verschieden von eins ist. Die niedrigste der beiden Frequenzen ist dann die Signalfrequenz, die andere die Leerlauffrequenz und  $\omega_{12} + \omega_{23} = \omega_{13}$  die Pumpfrequenz.

Die mit dem Signal-Übergang verknüpfte Temperatur ist

$$(3) \quad \frac{T_{\text{Signal}}}{T_0} = \frac{1 + \frac{\tau_{\text{Signal}}}{\tau_{\text{Leerlauf}}}}{1 - \frac{\tau_{\text{Signal}}}{\tau_{\text{Leerlauf}}} \cdot \frac{f_{\text{Leerlauf}}}{f_{\text{Signal}}}}$$

Dieser Fall eignet sich nur für relativ niedrige Signalfrequenzen.

Für den Fall  $\frac{N_3}{N_2} \approx \frac{N_2}{N_1}$ , d.h.  $\omega_{23} \approx \omega_{12}$  ergibt sich die Forderung, daß  $\tau_{32}$  sich stark von  $\tau_{21}$  unterscheidet. Zur längeren Abklingzeit gehört dann die Signalfrequenz.

Man muß ein geeignetes Material finden, oder versuchen durch Unreinheiten des aktiven Materials, die Zeiten entsprechend zu beeinflussen.

In beiden Fällen muß  $\frac{N_3}{N_2} \ll 1$  und  $\frac{N_2}{N_1} \ll 1$  sein, d.h. es muß bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden.

Hat man nun ein aktives Material mit geeigneten Frequenzen und Abklingzeiten gefunden, muß man einen solchen Arbeitspunkt wählen, in dem die Übergangswahrscheinlichkeiten für die in Frage kommenden Frequenzen groß sind.

Die Wahrscheinlichkeiten können aus der Hamilton-Spin-Funktion berechnet werden.

Sie sind ebenso wie die Energieniveaus für Rubin und Kalium-Chrom-Cyanid bereits tabelliert worden. Die günstigste Orientierung zwischen Gleichfeld, Wechselfeld und Kristallachse erhält man ebenfalls bei der Auswertung der Hamilton-Spin-Funktion.

Näherungsweise gelten die Forderungen der strengen Auswahlregeln. Das Pumpfrequenzfeld soll für optimalen Betrieb ( $\Delta S = 2$ ) parallel, das Signalfrequenzfeld ( $\Delta S = 1$ ) senkrecht zum magnetischen

Gleichfeld gerichtet sein, entsprechend Gl. (26.4). Unter günstigen Umständen können auch mehr als drei Energieniveaus am Zustandekommen eines emissionsfähigen Zustandes beteiligt sein.

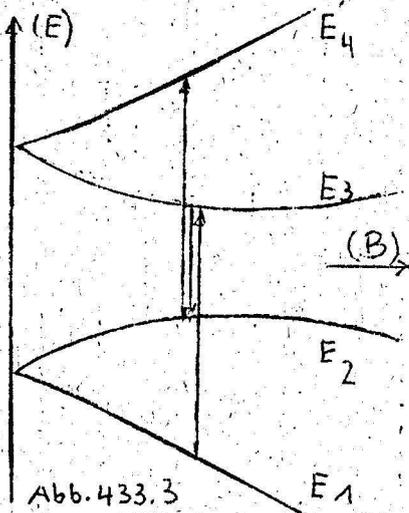


Abb. 433.3

einem Winkel von  $54;7^\circ$  zwischen der c-Achse des Kristalls und dem magnetischen Gleichfeld symmetrisch zueinander und erlauben für jede Feldstärke solchen Betrieb.

Ist z.B.  $\omega_{13} = \omega_{24}$  so finden bei einer Einstrahlung dieser Frequenz Übergänge  $1 \rightarrow 3$  und  $2 \rightarrow 4$  statt.  $n_3$  wächst,  $n_2$  nimmt ab, zwischen  $\Psi_3$  und  $\Psi_2$  herrscht eine besonders stark negative Temperatur. Der Arbeitspunkt liegt besonders günstig. (Die Amerikaner nennen diesen Betrieb "push-pull-Betrieb")

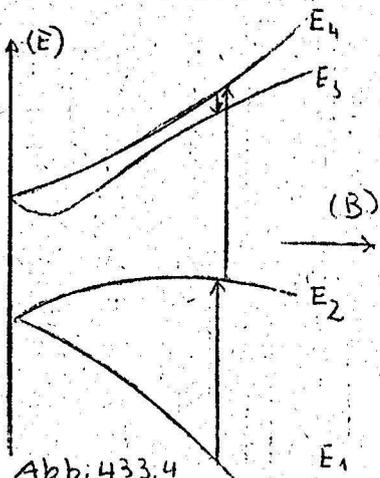


Abb. 433.4

Es ist, auch ein Viel-Ebenen-Betrieb mit mehreren Pumpfrequenzen denkbar. Ein solcher Rubin-Verstärker mit zwei Pumpfrequenzen ist auch bereits gebaut worden.

Ist  $\omega_{12} = \omega_{24}$ , so können bei geeigneter Pumpfrequenzorientierung beide Übergänge  $1 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 4$  stattfinden, so daß

$$n_4 > \frac{N_2 + N_4}{2}$$

werden kann. Zwischen  $\Psi_4$  und  $\Psi_3$  herrscht dann eine besonders hohe negative Temperatur (Solchen Betrieb nennen die Amerikaner "push-push").

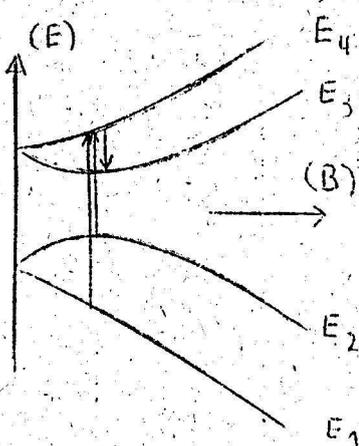


Abb. 433.5

Schließlich kann man sich Systeme mit noch mehr aequidistanten Energieniveaus in geeigneter Folge vorstellen, die es gestatten, zwischen zwei Niveaus eine sehr hohe negative Temperatur herzustellen (s. Abb. 433.6).

Ohne Ableitung sei hier noch auf die für quantenmechanische Verstärkung sehr erfreuliche "harmonische Spin-Kopplung" hingewiesen.

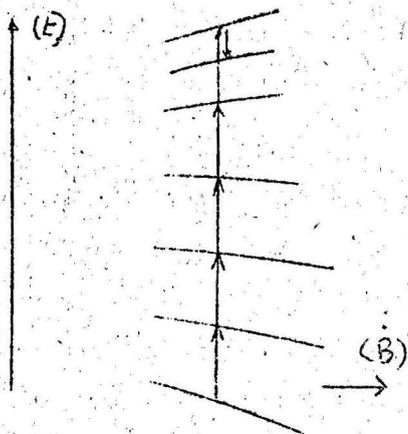


Abb. 433.6

Durch eine Pumpfrequenz  $\omega_p = \omega_{23}$  (s. Abb. 433.7) werden nicht nur Absorptionsübergänge der Frequenz  $\omega_{23}$  angeregt, sondern auch Übergänge  $\omega = n \cdot \omega_{23}$ , sofern bei der ange-

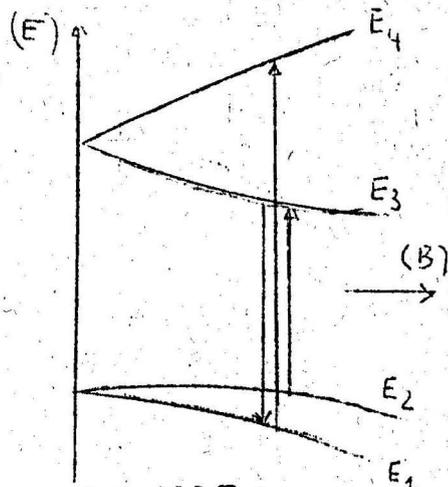


Abb. 433.7

legten Gleichfeldstärke gerade ein Energieabstand  $\Delta E = n \omega_p \hbar$  besteht. In Abb. (433.7) ist  $\omega_{14} = 2\omega_{23}$ . Zwischen diesen beiden Frequenzen besteht also eine harmonische Spin-Kopplung.

Die Besetzungszahlen  $n_3$  und  $n_4$  wachsen auf Kosten von  $n_1$  und  $n_2$ . Es entsteht eine negative Spin-Temperatur zwischen  $\psi_3$  und  $\psi_1$ . Es können Emissionsübergänge  $\psi_3 \rightarrow \psi_1$  stattfinden. Die Signalfrequenz  $\omega_{31} = \omega_s$  ist größer als die Pumpfrequenz  $\omega_{23} = \omega_p$ .

Bei  $n > 2$  kann man möglicherweise auf die Art Millimeterwellen verstärken.

Rubin,  $\text{Cr}^{+++} \text{Al}_2 \text{O}_3$  und Chrom-Kalium-Cyanid  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  sind die bisher am eingehendsten untersuchten Stoffe für quantenmechanische Verstärker im Viel-Ebenen-Betrieb. In beiden Fällen ist das wirksame Material  $\text{Cr}^{+++}$  Bestandteil eines Moleküls, das einerseits in schwacher Konzentration eingebettet ist in Kristalle gleichartig aufgebauter Moleküle mit einem anderen Metall als Chrom. Für den Verstärker-Betrieb sind Einkristalle geeignet. Diese müssen gezüchtet und in geeignete Formen geschliffen werden. Die Chrom- und die "Gastgeber"-Verbindung müssen gleichartige Kristalle bilden.

Rubin-Kristalle werden aus heißer Schmelze gezogen, Cyanid-Kristalle aus wässriger Lösung gezüchtet.

Die Energieniveaus und Übergangswahrscheinlichkeiten sind für beide Stoffe für verschiedene Orientierungen des Kristalls zum äußeren magnetischen Gleichfeld und verschiedene Gleichfeldstärken berechnet, tabelliert und zum Teil grafisch dargestellt worden.

Wegen der einfacheren Symmetrie des Rubins sind die Werte für Rubin einfacher zu berechnen und die Ergebnisse leichter zu übersehen.

Da ferner Rubin nicht wasserlöslich ist, mechanisch stabiler ist und besser und genauer bearbeitet werden kann als das Cyanid, ist Rubin das Material, das bisher am häufigsten für quantenmechanische Verstärker verwandt wurde. Die relative Dielektrizitätskonstante des Rubin ( $\epsilon_r \approx 10$ ) ist etwas höher als die des Cyanids ( $\epsilon_r \approx 6$ ), der Verlustfaktor ist bei Rubin kleiner. In beiden Stoffen ist der wirksame Elektronen-Spin  $L_s = \frac{3}{2}$ , d.h. ein Energiezustand ohne äußeres Magnetfeld ist 4-fach entartet und spaltet im Magnetgleichfeld in 4 Energieniveaus auf. Bei Rubin sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle Übergänge am größten, wenn der Winkel  $\mathcal{C}$  zwischen Kristallachse und äußerem magnetischen Gleichfeld ein rechter ist. Ein 4-Ebenen-Betrieb (push-pull) ist bei Rubin für alle Gleichfeldstärken möglich bei  $\mathcal{C} = 54,7^\circ$ .

Die Abklingzeiten ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ) können nicht berechnet werden, sie haben sich jedoch bei beiden Stoffen bei tiefen Temperaturen ( $T \ll 4,2^\circ\text{K} = \text{Siedetemperatur des Heliums}$ ) als hinreichend groß erwiesen. Bei Rubin sind sie etwas kürzer als beim Cyanid.

Alles in allem kann man sagen, daß von der Quantenmechanik her der Entwurf eines quantenmechanischen Verstärkers als Konstruktionsaufgabe betrachtet werden kann - zumindest für Temperaturen unterhalb  $4,2^\circ\text{K}$ . Es stehen so viele rechnerisch und experimentell ermittelte Daten zur Verfügung, daß man auch ohne Kenntnis der nur quantenmechanisch zu beschreibenden Vorgänge für nahezu beliebige Frequenzen im Mikrowellenbereich einen geeigneten Arbeitspunkt finden kann.

Experimentell kann man so vorgehen, daß man die Isofrequenzlinien für die Pump- und Signalfrequenz aufnimmt. Jeder Schnittpunkt der beiden Isofrequenzlinien kommt als Arbeitspunkt in Frage, doch sind wegen der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten nicht alle Arbeitspunkte gleich günstig.

In der Hochfrequenztechnik ist der Entwurf eines Resonators für zwei Frequenzen (mit gleicher oder verschiedener Schwingungsform) eine etwas ungewöhnliche Aufgabe. Dieser Resonator muß einer ganzen Reihe von Bedingungen genügen.

- 1) Seine Güte soll möglichst hoch sein. Es müssen nämlich alle Verluste durch die emittierte Energie gedeckt werden. Verstärkung einer einfallenden Strahlung liegt erst dann vor, wenn die emittierte Energie die Verluste übersteigt. Die Bandbreite des Verstärkers wird durch das aktive Material bestimmt.  
Bei tiefen Temperaturen nimmt die Güte des Resonators nur dann wesentlich zu, wenn die Oberfläche glatt ist.
- 2) Im Resonator sollen die Pump- und die Signalfrequenz im jeweils gewünschten Modus unabhängig von einander schwingen können. Andere Schwingungen sollen unmöglich sein.
- 3) Der Resonator soll kleine geometrische Abmessungen haben
  - a) weil er in ein Kühlgefäß (Kryostat) gestellt werden soll und dieses wiederum in ein Magnetfeld gebracht werden soll, das über die Ausdehnung des Kristalls homogen ist,
  - b) weil der Kristall einen möglichst großen Teil des Resonators ausfüllen soll und Kristalle sich nicht in beliebiger Größe herstellen lassen.Diese Forderung (3) ist für hohe Frequenzen (z.B. K- und X-Band) leichter zu erfüllen als für niedrige (z.B. S-Band und weniger). Bei letzteren muß man durch Kunstgriffe (z.B. Kapazitätsschwerung) eine große elektrische Länge auf einer kleinen geometrischen unterbringen.
- 4) Am Ort des Kristalls soll das Pumpfrequenzfeld vorwiegend parallel, das Signalfrequenzfeld vorwiegend senkrecht zum magnetischen Gleichfeld verlaufen. (Größte Übergangswahrscheinlichkeit)
- 5) Füllt das aktive Material nicht den ganzen Resonator, sollen die Felder der Pump- und Signalfrequenz auf den Ort des Kristalls konzentriert sein, damit man so mit wenig Material einen großen Füllfaktor erreicht.
- 6) Der Resonator sollte für beide Frequenzen, vor allem aber für die Signalfrequenz im Betrieb abstimmbare sein. Auch die Ankopplungen sollten während des Betriebes geändert werden können.

Einige inzwischen bekanntgewordene Konstruktionen erfüllen diese Bedingungen recht gut und dürften einer optimalen Ausführung ziemlich nahe sein.

Im 4-Ebenen-Betrieb (push-pull) und bei günstigem Arbeitspunkt (hohe Übergangswahrscheinlichkeiten) kann man einen Verstärker auch bei der Temperatur der flüssigen Luft ( $\approx 60^\circ\text{K}$ ) betreiben. Es sind dann höhere Pumpleistungen erforderlich.

Über das Volumen des aktiven Materials muß das äußere magnetische Gleichfeld homogen und konstant sein. Ein inhomogenes Feld verbreitert die Übergangslinie, d.h. vergrößert die Bandbreite und setzt damit die Verstärkung herab.

#### 434 Verstärker mit Wanderfeldleitung

Bei dieser Anordnung wird, wie beim Verstärker mit Resonator, das paramagnetische Material durch eine Pumpfrequenz aktiviert.

Pump- und Signalfrequenz müssen, ohne einander zu beeinflussen, im Arbeitsraum bestehen können.

Es hat sich als möglich und zweckmäßig erwiesen, als Arbeitsraum einen am Ende des Raumes kurzgeschlossenen und am Anfang mit einer Blende versehenen Rechteckhohlleiter zu verwenden. Der Arbeitsraum ist dann ein Resonator für die  $H_{10}$  Welle der Pumpfrequenz (s. Abb. 434.1).

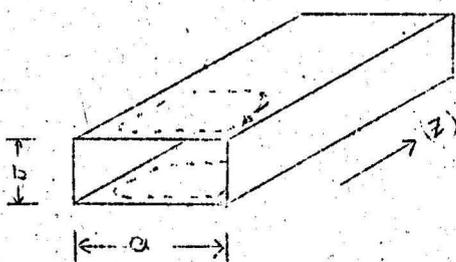


Abb. 434.1

Ein Kettenleiteranordnung nach (Abb. 434.2) wäre als Verzögerungsleitung denkbar.

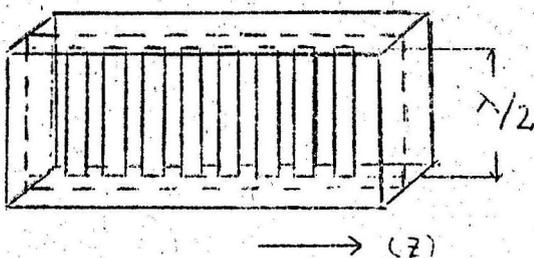


Abb. 434.2

Eine Ebene parallel zur Breitseite (a) des Leiters ist eine Äquipotentialebene. Bringt man in ihr eine Verzögerungsleitung für die Signalfrequenz an, so bleibt die  $H_{10}$  Welle von dieser Störung unbeeinflusst. Eine Kettenleiteranordnung nach (Abb. 434.2) wäre als Verzögerungsleitung denkbar.

Stoßen die  $\frac{\lambda}{2}$ -Resonatoren an die Seitenwände des Hohlleiters an, so haben die elektrischen Feldlinien keine Komponenten in z-Richtung (Längsrichtung des Hohlleiters). Die magnetischen Feldlinien verlaufen in Ebenen

parallel zur Schmalseite des Resonators. Der Poyting'sche Vektor (Energiefluß) hat damit ebenfalls keine Komponenten in z-Richtung. Es bilden sich stehende Wellen. Wird diese symmetrische Anordnung gestört, erhält der Poyting'sche Vektor eine z-Komponente; die Welle breitet sich aus. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung hängt ab von der Änderung der Phase der Feldlinien von Leiter zu Leiter.

$$V_{gr} = \frac{1}{\frac{dB}{d\omega}} = \frac{1}{\frac{d\varphi}{d\omega}}$$

Geeignete Störungen sind eine Änderung des Hohlleiterquerschnittes nach Abb. (434.3); oder eine Verkürzung der  $\frac{\lambda}{2}$  - Resonatoren, so daß sich Kapazitäten zu den Schmalseiten des Resonators bilden (Abb. (434.4)).

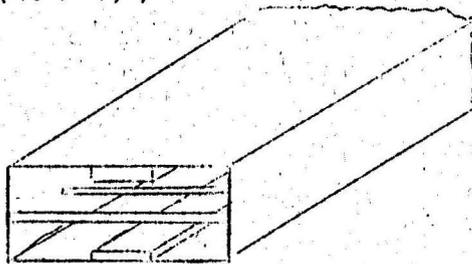


Abb. 434.3

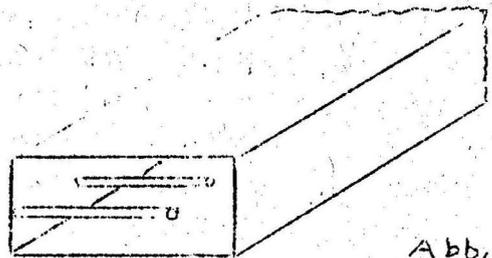


Abb. 434.4

Eine solche Leitung z.B. ist für quantenmechanische Wanderfeld-Verstärker entwickelt worden (s. Abb. 434.7b)).

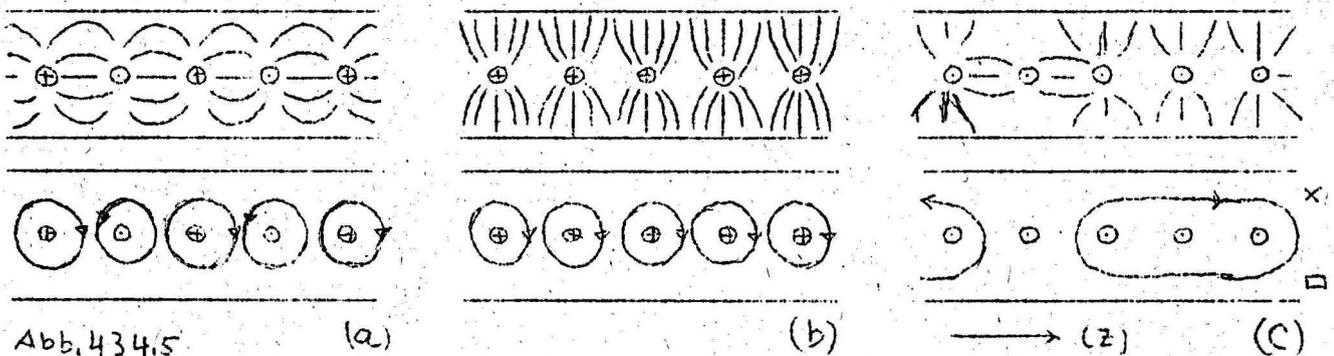


Abb. 434.5

(a)

(b)

→ (z)

(c)

Je nach der Wellenlänge der Signalfrequenz und dem Abstand der periodischen Leiter ergeben sich verschiedene Bilder für den Verlauf der elektrischen und magnetischen Feldlinien. In Abb. (434.5) sind einige Fälle dargestellt. Bild (434.5c) zeigt einen "Betriebsfall" für den betrachteten Verstärker. Die Welle möge in der Zeichenebene nach rechts (z) fortschreiten. Über die Beobachtungspunkte  $\times$  und  $\square$  in Abb. (434.5c) laufen zirkular polarisierte magnetische Felder hinweg. Abb. (434.6) zeigt einige Phasen, die an den Beobachtungspunkten nacheinander wahrgenommen werden.

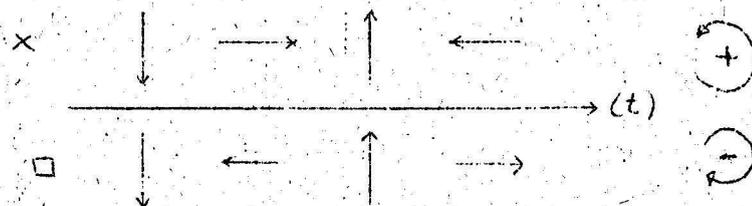


Abb. 434.6

In Blickebene senkrecht auf die Zeichenebene ist das Feld im oberen Teil des Hohlleiters links (+) das im unteren rechts (-) polarisiert. Wirkt in Blickrichtung ein magnetisches Gleichfeld, so finden bei geeigneter Füllung des Leiters im unteren Teil vorwiegende Emissionsübergänge, im oberen Absorptionsübergänge statt.

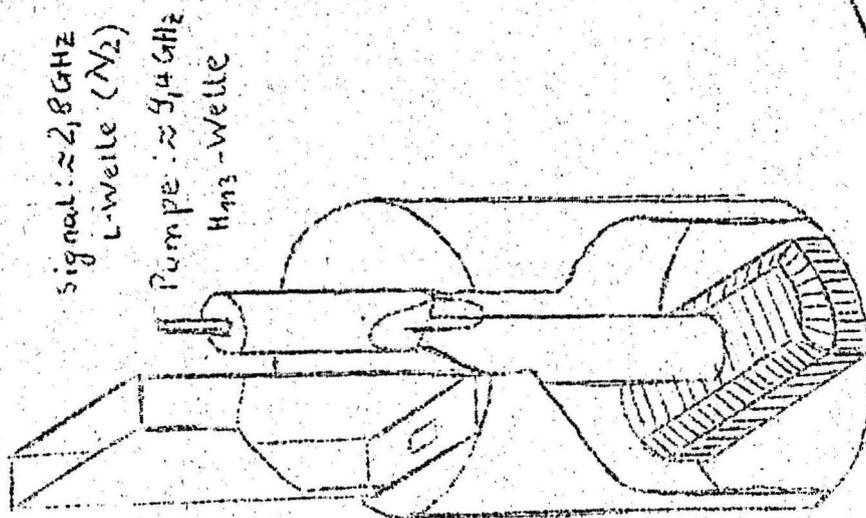
Für eine Welle in entgegengesetzter Richtung würde das Umgekehrte gelten. Voraussetzung für das Überwiegen der Emissionsübergänge ist, daß das aktive Material mehr Elektronen im oberen als im unteren der beiden am Übergang beteiligten Energieniveaus hat. Diese "Umkehr" der Besetzungszahlen wird durch das "Pumpen" mit der "Pumpfrequenz" erreicht.

Im verstärkenden (unteren) Teil der Leitung muß diese Umkehr also erreicht, im dämpfenden (oberen) Teil aber verhindert werden.

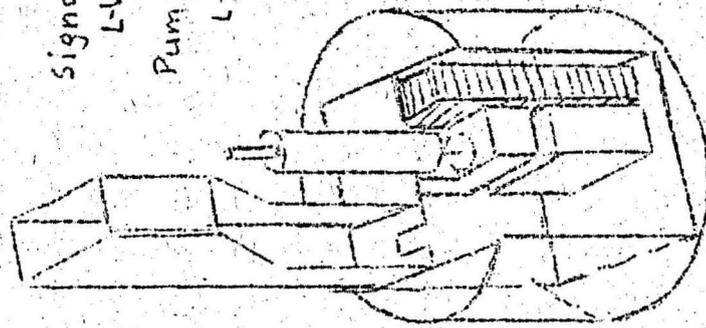
Man kann z.B. in den verstärkenden Teil ein Material legen, das paramagnetische Ionen nur in geringer Konzentration enthält (etwa "helles" Rubin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 0,01-0,1 %  $\text{Cr}^{+++}$ ), in den dämpfenden aber "dunkles" Rubin mit hoher Cr-Ionen-Konzentration (z.B. 1%). Die Pumpenergie reicht dann aus, die Besetzungszahlenumkehr im "hellen" Rubin zu erreichen, nicht aber im "dunklen". Damit ist dann die wichtige Bedingung erfüllt, daß Absorption und Emission bei der gleichen Signalfrequenz stattfinden.

Anstelle des dunklen Rubins können auch geeignete Ferrite verwendet werden.

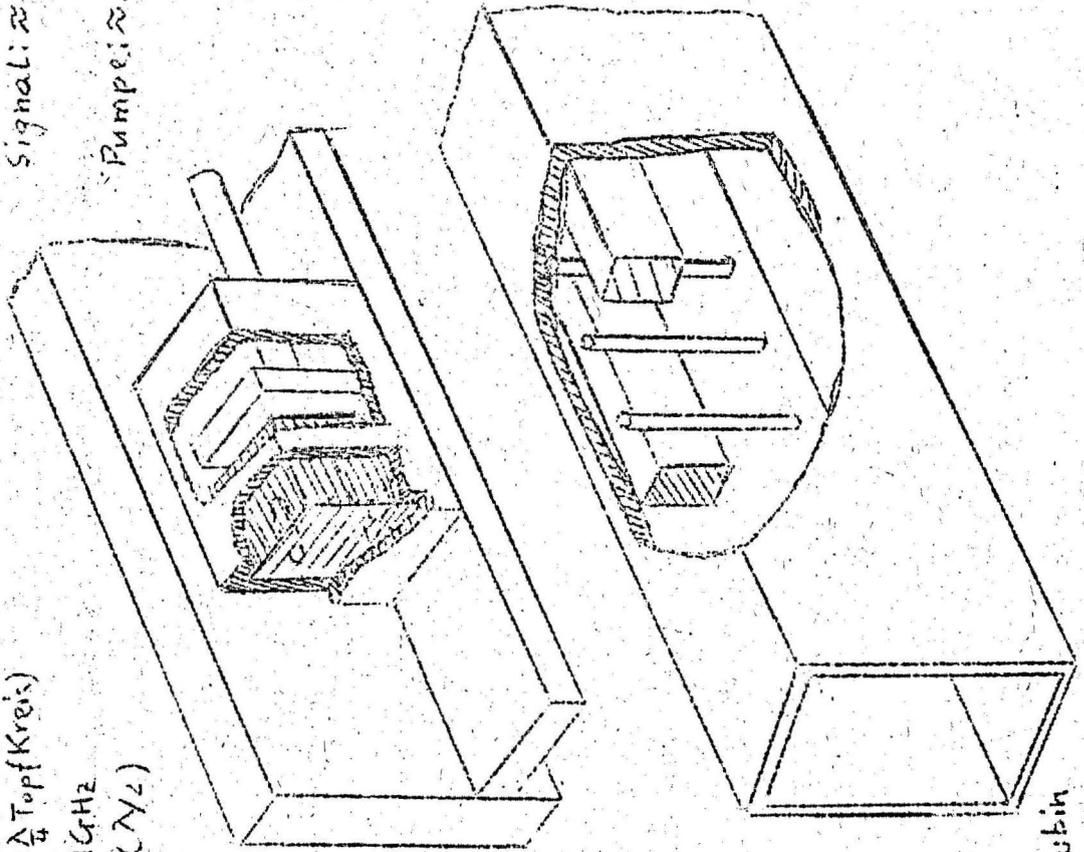
Die Entwicklung quantenmechanischer Verstärker mit Wanderfeldleitung hat erst begonnen, während die Entwicklung der Verstärker mit Resonatoren sehr weit gediehen ist.



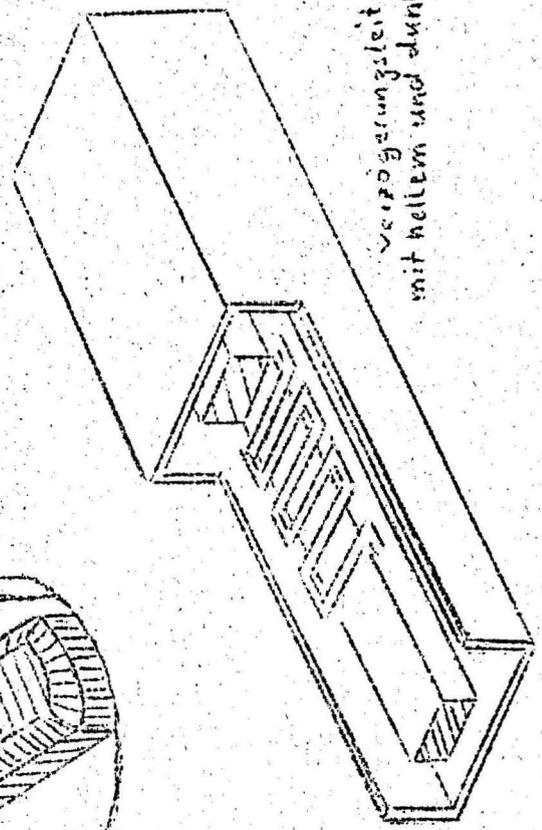
Signal:  $\approx 2,8 \text{ GHz}$   
 L-Welle ( $N_2$ )  
 Pumpe:  $\approx 5,4 \text{ GHz}$   
 $H_{\alpha 3}$ -Welle



Signal:  $\approx 3 \text{ GHz}$   
 L-Welle ( $2 \times \frac{1}{4}$  TopfKreis)  
 Pumpe:  $\approx 11 \text{ GHz}$   
 L-Welle ( $N_2$ )



Signal:  $\approx 9 \text{ GHz}$   
 Pumpe:  $\approx 24 \text{ GHz}$



Verzögerungszeiten  
 mit hellem und dunklen Rubin

Abb. 4347

## 5 L i t e r a t u r - H i n w e i s e

Abschnitt (1) und (2) fußen auf

- [1] "Grundlagen der Quantenmechanik"  
 von D.I. B l o c h i n z e w  
 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin,  
 2. Auflage, 1958  
 Die numerische Auswertung des Hamilton-Spin-Operators wurde an der Stanford-University, U.S.A., mit einem Digital-Rechner IBM 605 durchgeführt für Rubin und Kalium-Chrom-Zyanid.  
 Die Ergebnisse wurden veröffentlicht in
- [2] "Characteristics of Ruby for Maser Application"  
 by W.S. C h a n g and A.E. S i e g m a n ,  
 Technical Report No. 156-2, 30.9.1958, reprinted 30.1.1959  
 Electron Devices Laboratory, Stanford University, California, U.S.A.
- [3] "Characteristics of Potassium Chromicyanide for Zeeman Transitions"  
 by W.S. C h a n g and A.E. S i e g m a n  
 Technical Report No. 156-1, 16.5.1958, reprinted 21.9.1959  
 Electron Devices Laboratory, Stanford University, California, U.S.A.
- [4] "Masers"  
 by Joe W e b e r  
 Rev. of Mod. Phys. Vol. 31, no. 3, pp 681-710, Jahrg. 1959  
 (enthält die Tabellen aus [2])  
 Ähnliche Untersuchungen wurden im "Bell System Technical Journal" (BSTJ) veröffentlicht, und zwar
- [5] "Paramagnetic Spectra of Substituted Sapphires - Part I: Ruby"  
 by E.O. S c h u l z - D u B o i s  
 BSTJ, Vol. 38, No. 1, pp 271-290, Jan. 1950

Die Abschnitte 3 und 4 stützen sich auf zahlreiche Einzelveröffentlichungen, die sowohl die theoretischen Grundlagen wie auch den praktischen Aufbau von quantenmechanischen Verstärkern behandeln. Diese Veröffentlichungen sind zusammengestellt worden von H.W. F o c k im "Technischen Bericht Nr. 40" des Heinrich-Hertz-Institutes, Berlin-Charlottenburg.