

Experimentalphysik IV
 Prof. Selim Jochim, Physikalisches Institut, Universität Heidelberg
 Sommersemester 2014 Dieses Skript basiert auf dem Mitschrieb
 während des Sommersemesters 2014 von: Christoph Sünderhauf
 chris@sunderhauf.net

Diese PDF-Datei wurde am 15. Juli 2014 erzeugt.
 Arbeitsversion.

Der Inhalt wird sich an einigen Stellen noch deutlich ändern, deshalb
 bitte gelegentlich nochmal im Moodle nachsehen. Diese Notizen sind
nur als Referenz für den Vorlesungsinhalt gedacht und bieten meist
 keine ausreichenden, in sich geschlossenen Erklärungen. Bitte verwenden
 Sie daher in *jedem* Fall auch Bücher, zum Beispiel die während der
 ersten Vorlesung vorgeschlagenen.

Inhaltsverzeichnis

1 Wiederholung der Quantenmechanik	3	4 Spin und Feinstruktur	16
1.1 Wellenmechanik	3	4.1 Spin des Elektrons	16
1.2 Schrödingergleichung	3	4.2 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur	19
1.3 Eigenzustände und Eigenwerte	3	4.2.1 Kernspin, Hyperfeinstruktur	24
1.4 Physikalische Größen: Observable und Operatoren	5	5 Zeemaneffekt: Wechselwirkung des Atoms mit einem externen Feld	26
1.5 Zeitentwicklung eines Zustandes	5	6 Atome mit mehreren Elektronen	29
2 Das Wasserstoffatom - Lösung der Schrödingergleichung	6	6.1 Das He-Atom	29
2.1 Separation der Schwerpunktsbewegung	6	6.1.1 SGL	29
2.2 Separation von Radial- und Winkelfreiheitsgrad	7	6.1.2 Wir schätzen die Energie des Grundzustands	29
2.3 Lösung des Winkelanteils	7	6.1.3 Angeregte Zustände von Helium	30
2.4 Lösung des Radialteils	9	6.1.4 Symmetrie der Eigenzustände	30
2.5 Kurze Zusammenfassung	11	6.1.5 Spineigenzustände, Ununterscheidbarkeit der Elektronen	31
3 Übergänge zwischen den Energieniveaus - Wechselwirkung mit Licht	12	6.1.6 Das Termschema des He-Atoms	32
3.1 Experiment: Franck-Hertz-Versuch	12	6.1.7 Übergänge zwischen Eigenzuständen im He-Atom	32
3.2 Optische Übergänge	13	6.1.8 Substruktur des Termschemas von ⁴ He	32
		6.2 Die Alkaliatome	33
		6.2.1 Schalenstruktur und Periodensystem	33
		6.2.2 Die Zentralfeldnäherung	33
		6.2.3 Quantendefekt	34
		6.3 Die wichtigsten Energieniveaus eines Alkaliatoms	34
		6.4 Atome mit mehreren aktiven Elektronen	35
		6.4.1 Das <i>LS</i> -Kopplungsschema	36
		6.4.2 Das <i>j-j</i> -Kopplungsschema	37
		7 Wechselwirkung von Atomen mit Licht	38
		7.1 Hamiltonoperator	38
		7.1.1 Semiklassische Beschreibung des Lichtfelds	38
		7.1.2 Das Atom in Zweiniveaunäherung	38
		7.1.3 Dipolnäherung	39
		7.2 Schrödingergleichung für die Atom-Lichtwechselwirkung	39
		7.3 Rabioszillationen	39

7.4	Dipolauswahlregeln	40
7.5	Magnetische Dipolübergänge	42
8	Laser- und Laserspektroskopie	44
8.1	Laser	44
8.1.1	Ratengleichungen	44
8.1.2	Verstärkung	45
8.1.3	Aufbau eines Lasers	45
8.1.4	Schwellenverhalten	46
8.1.5	Emissionsspektrum eines Lasers	46
8.1.6	Linienbreite eines Lasers	47
8.2	Laserspektroskopie	48
9	Moleküle	49
9.1	H ₂ ⁺ Molekülion	49
9.1.1	Das starre Molekül	49
9.1.2	Molekülorbitale und LCAO-Näherung	49
9.2	H ₂ -Molekül	51
9.2.1	Molekülorbitalnäherung	52
9.2.2	Heitler-London-Näherung	52
9.2.3	Anziehung zwischen zwei Atomen für größere Abstände	52
9.3	Quantenmechanische Beschreibung der Kernbewegung .	53
9.4	Molekülspektren	55
9.4.1	elektrische Dipolübergänge	55
9.4.2	Rotationsübergänge	55
9.4.3	Vibrations-Rotationsübergänge	55
9.4.4	Rayleigh- und Raman-Streuung	56

1. Vorlesung: Mo, 14.4.2013

1 Wiederholung der Quantenmechanik

1.1 Wellenmechanik

Wellennatur der Teilchen:

de Broglie-Wellenlänge:

$$\lambda_{dB} = h/p$$

Beschreibung eines Teilchens durch eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$.
(Der Einfachheit halber hier alles in einer Dimension, x)

Ein Teilchen mit „scharfem“ Impuls p :

$$\psi(x, t) \propto e^{i(kx - \omega t)} = e^{i\left(\frac{x}{\lambda_{dB}} - \frac{E \cdot t}{\hbar}\right)}$$

($p = \hbar k$, mit k Wellenzahl) Der Ort eines solchen Teilchens ist unbestimmt!

→ Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$$

wobei $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ (mittlere quadratische Abweichung), $\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx$ (Erwartungswert) s. z.B. Demtröder 4.4.1, S. 143

Ein tatsächliches „Wellenpaket“ muss daher aus einer Superposition vieler ebener Wellen bestehen, also

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \phi(p) e^{i(p/\hbar \cdot x - E/\hbar \cdot t)} dp$$

$|\phi(p)|^2$: Wahrscheinlichkeitsdichte des Impuls

$\phi(p)$ enthält genau so wie $\psi(x)$ alle Informationen über das Teilchen

→ Wellenfunktion im Impulsraum

$\phi(p)$ und $\psi(x)$ sind durch Fouriertransformation miteinander verbunden.

1.2 Schrödingergleichung

Zeitentwicklung eines Wellenpakets $\psi(x, t)$ gehorcht der *Schrödingergleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right)}_{\text{Ein Operator! } (\hat{H})} \psi(x, t)$$

$$\hat{E}_{\text{kin}} + \hat{E}_{\text{pot}} = \hat{E}_{\text{ges}} \equiv \hat{H} \text{ Hamiltonoperator}$$

Stationäre Lösungen der Schrödingergleichung enthalten nur eine „triviale“ Abhängigkeit von t , sodass

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = E\psi(x, t), \text{ also } \psi(x, t) = \psi_n(x) \cdot e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$\psi_n(x)$ ist Eigenzustand mit Eigenenergie E_n . Die SGL vereinfacht sich zur *stationären Schrödingergleichung*

$$E_n \psi_n(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi_n(x) = \hat{H} \psi_n(x)$$

1.3 Eigenzustände und Eigenwerte

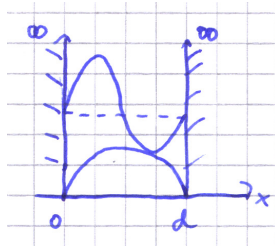
Erinnerung an lineare Algebra: Eigenvektoren, Eigenwerte eines linearen Operators, z.B. \hat{H}

Wir schreiben die stationäre SGL:

$$E_n |\psi_n\rangle = \hat{H} |\psi_n\rangle$$

$|\psi\rangle$, „Ket“, ein Element des Hilbertraums, der alle möglichen Zustände des Systems enthält.

Beispiel: Kasten mit unendlich hohen Wänden



Lösungen:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{d}} \sin n\pi \frac{x}{d} & 0 \leq x \leq d \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$E_n = \frac{h^2}{8md^2} n^2$$

Eigenvektoren sind hier die $|\psi_n\rangle = \psi_n(x)$, sie bilden eine *vollständige* Basis. Damit lässt sich jeder beliebige Zustand darstellen als

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle, \quad c_n \in \mathbb{C}$$

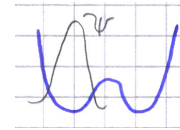
Hat man eine bestimmte Basis gewählt, kann man die Zustände bezüglich dieser Basis als Vektoren, Operatoren als Matrizen darstellen.

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

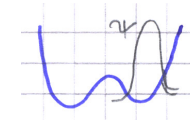
$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \ddots & \\ \vdots & & & \end{pmatrix}$$

Bemerkung: Wählt man als Basis die Eigenzustände des Systems, ist die den Hamiltonoperator beschreibende Basis diagonal.

Sinnvoll insbesondere, wenn die Basis endlich ist, einfachstes Beispiel: Ein System, das nur zwei *diskrete* Zustände einnehmen kann. Besonders wichtig: Spin-1/2-Teilchen, Doppelmuldenpotential



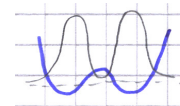
Teilchen befindet sich links
 $|L\rangle$



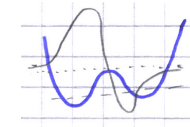
Teilchen befindet sich rechts
 $|R\rangle$

Wir betrachten in einem einzelnen Potentialtopf nur den Zustand niedrigster Energie (Zustand $|L\rangle, |R\rangle$). Eine endliche Barrierenhöhe führt zu Tunneln zwischen zwei benachbarten Potentialtöpfen, $|L\rangle, |R\rangle$ sind dann keine Eigenzustände mehr. (Hier muss „entartete Störungstheorie“ verwendet werden, um die korrekten Zustände zu bekommen. Neugierige können sich <https://www.youtube.com/watch?v=Pxa03f2xt6Y> ansehen)

Eigenzustände von \hat{H} :



$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |R\rangle)$



$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle - |R\rangle)$

mit $E_{\pm} = E_0 \pm \Delta/2$

1.4 Physikalische Größen: Observable und Operatoren

Zu jeder Messgröße gehört eine Observable und ein Operator: Beispiel

$$E_{\text{ges}} \rightarrow \hat{H}, r \rightarrow \hat{r}, p \rightarrow \hat{p}$$

auch zusammengesetzt:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$$

Das Ergebnis einer Messung ist immer ein Eigenwert des dazu gehörenden Operators, der Zustand „kollabiert“ in den entsprechenden Eigenvektor.

Zwei Größen können gleichzeitig gemessen werden, wenn ihre Operatoren kommutieren:

$$[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a} = 0$$

Dann haben sie auch eine gemeinsame Eigenbasis. Was die tiefere Bedeutung davon ist, lässt sich zum Beispiel hier nachlesen: http://en.wikipedia.org/wiki/Complete_set_of_commuting_observables

Beispiel: \hat{x} und \hat{p} kommutieren nicht:

$$\begin{aligned} \hat{p}\hat{x}|\psi\rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x\psi(x) = -i\hbar \left(\psi(x) + x \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right) = +\hat{x}\hat{p}|\psi\rangle - i\hbar|\psi\rangle \\ \Rightarrow [\hat{x}, \hat{p}] &= i\hbar \end{aligned}$$

Beispiele:

1. freies Teilchen

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Rightarrow [\hat{H}, \hat{p}] = 0$$

$\Rightarrow \hat{H}, \hat{p}$ haben gemeinsame Eigenbasis.

2. Teilchen im Kasten

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \Rightarrow [\hat{H}, \hat{p}] \neq 0$$

\Rightarrow Eigenzustände von \hat{p} sind nicht EZ im Potentialtopf!

3. Doppeltopf: Potential is symmetrisch bzgl. Spiegelung an Symmetrieachse. $\Rightarrow \hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{x})$ kommutiert mit *Paritätsoperator*:

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$$

$\Rightarrow [\hat{P}, \hat{p}^2] = 0, [\hat{P}, V(\hat{x})] = 0$ Aus $\hat{P}^2 = 1$ folgt, dass die Eigenwerte von \hat{P} ± 1 sind. Die Eigenvektoren von \hat{P} haben damit die Eigenschaft $\psi_{EV}(x) = \pm \psi_{EV}(-x)$, also jede symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktion ist Eigenvektor von \hat{P} . \Rightarrow Gemeinsame Eigenbasis von \hat{H}, \hat{P} sind $|\pm\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(|L\rangle \pm |R\rangle)$.

\Rightarrow Symmetrieeigenschaften von \hat{H} bestimmen die Eigenzustände! Bem.: Falls $E_+ = E_-$ ($|+\rangle$ und $|-\rangle$ sind entartet), ist jede Linearkombination von $|+\rangle, |-\rangle$ auch Eigenzustand, z.B. auch $|L\rangle$ und $|R\rangle$ (dies tritt ein, wenn die Barriere so hoch ist, dass Tunneln unterdrückt ist).

1.5 Zeitentwicklung eines Zustandes

Für einen stationären Zustand gilt:

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\psi_n(0)\rangle,$$

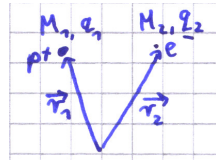
also für $|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\psi_n\rangle$$

Zeitabhängig ist also nur die „Phase“, nicht der Betrag der c_n .

Um eine zeitliche Dynamik zu beobachten benötigen wir daher immer eine Superposition von Eigenzuständen! Einfachstes Beispiel: Zweiveausystem, Doppeltopf: $|\psi(t=0)\rangle = |L\rangle$ führt zu Rabi-Oszillationen zwischen $|L\rangle$ und $|R\rangle$.

2 Das Wasserstoffatom - Lösung der Schrödingergleichung



$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2M_1} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2M_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Vorgehensweise:

1. Separation von Relativ- und Schwerpunktsbewegung
2. Separation von Winkel- und Radialbewegung

Bemerkenswert: Die SGL (*nichtrelativistisch*) ist exakt lösbar! Später: Relativistische Korrekturen, Berücksichtigung des Spins, Wechselwirkung mit äußeren Feldern

2.1 Separation der Schwerpunktsbewegung

(Demtröder 5.1.1)

Führe folgende Koordinaten ein:

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \text{ (Abstand)}$$

$$\vec{R} = \frac{M_1 \vec{r}_1 + M_2 \vec{r}_2}{M_1 + M_2} \text{ Schwerpunkt}$$

In diesen Koordinaten:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2}_{\text{Schwerpunktsbew.}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2}_{\text{Relativbew.}} + V(\vec{r}); \quad M = M_1 + M_2, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \text{ reduzierte Masse}$$

Beachte bei der Transformation:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{\partial \psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial x_1} + \dots, \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad \vec{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Sortiere SGL um:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) - E_n \right) \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \left(\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_{\text{kin}} \right) \psi(\vec{R}, \vec{r}),$$

wobei $E = E_n + E_{\text{kin}}$.

Produktansatz:

$$\psi_{\text{ges}}(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_R(\vec{R}) \cdot \psi_r(\vec{r})$$

$$\frac{1}{\psi_r(\vec{r})} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) - E_n \right) \psi_r(\vec{r}) = \frac{1}{\Psi_R(\vec{R})} \left(\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_{\text{kin}} \right) \Psi_R(\vec{R})$$

Die Gleichheit ist erfüllt für alle \vec{R}, \vec{r} , es müssen also beide Seiten konstant sein!

⇒ rechts: (SGL für Schwerpunkt, freies Teilchen mit E_{kin}):

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \Psi_R(\vec{R}) = (E_{\text{kin}} - \text{const}) \Psi_R(\vec{R})$$

Wir können also $\text{const} = 0$ wählen.

⇒ linke Seite: (zu lösende SGL!)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_r(\vec{r}) = E_n \psi_r(\vec{r})$$

Anmerkung zur reduzierten Masse: Für das System aus p^+ und e^- ist die reduzierte Masse nahezu die des e^- , da $\frac{m_p}{m_e} \approx 1836$. Für andere interessante Systeme trifft dies nicht zu, z.B. „Myonischer Wasserstoff“: $p^+, \mu^-, m_{\mu^-} \approx 200m_e^-$ oder Positronium: $e^+, e^-, \mu = \frac{1}{2}m_e$

3. Vorlesung: Mi, 23.4.2014

2.2 Separation von Radial- und Winkelfreiheitsgrad

Wir wollen ausnutzen, dass das Coulombpotential kugelsymmetrisch ist. \Rightarrow Schreibe die SGL in Kugelkoordinaten auf:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)}_{=-\hat{l}^2}$$

Bem: Wir werden später sehen: $\hbar^2 \hat{l}^2 = \hat{L}^2$ (Drehimpuls). Außerdem: $[\hat{H}, \hat{l}^2] = 0$ wg. Kugelsymmetrie.

$$\Rightarrow E\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right) \psi \quad | \cdot \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2, \text{sortieren}$$

$$\underbrace{\left(r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V) \right)}_{\text{wirkt nur auf } r} \psi = \underbrace{\hat{l}^2}_{\text{wirkt nur auf } \theta, \varphi} \psi; \quad \psi(r, \theta, \varphi)$$

Produktansatz für ψ : $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$:

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \left(r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V) \right) R(r)}_{\text{unabhängig vom Winkel}} = \underbrace{\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{l}^2 Y(\theta, \varphi)}_{\text{unabhängig von } r} = \text{const.} = b$$

löse jede Seite der Gleichung separat!

2.3 Lösung des Winkelanteils

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{l}^2 Y(\theta, \varphi) = b \Leftrightarrow \hat{l}^2 Y(\theta, \varphi) = b Y(\theta, \varphi)$$

Wir suchen also die Eigenfunktionen von \hat{l}^2 !

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y(\theta, \varphi) = b Y(\theta, \varphi)$$

$$\left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + b \sin^2 \theta \right) Y(\theta, \varphi) = -\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi)$$

erneuter Separationsansatz: $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + b \sin^2 \theta \right) \Theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi = \text{const.}$$

Allgemeine Lösung der rechten Seite (harmonischer Oszillator!)

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} + B e^{-im\varphi}, \quad A, B, m^2 = \text{const}$$

Für eine physikalisch sinnvolle Lösung gilt $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$, nur erfüllt für m ganzzahlig.

\rightarrow die gesuchten Eigenfunktionen sind $e^{im\varphi}$, sie sind außer zu $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ auch Eigenfunktionen zu $\frac{\partial}{\partial \varphi}$, mit Eigenwert m .

Was bedeutet $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ physikalisch? Es hat etwas mit Rotation um z -Achse zu tun!

Rate: $\frac{\partial}{\partial \varphi} \propto \hat{L}_z$

Drehimpuls:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \underbrace{\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)}_{\frac{\partial}{\partial \varphi}}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Die Lösungen $\Phi_m(\varphi)$ sind Eigenfunktionen von \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \Phi_m = \hbar m \Phi_m$$

Lösung der θ -Abhängigkeit

$$\left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + b \sin^2 \theta \right) \Theta = m^2 \Theta$$

Lösung dieser Differentialgleichung sind die assoziierten Legendrepoly-nome:

$$P_l^m(\cos \theta), \text{ wobei } l \in \mathbb{N} \text{ und } l \geq |m|$$

Mathematica: LegendreP[l, m, cos theta]

Die gesamte Winkelabhängigkeit Die Lösung des Winkelanteils sind damit die Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Beispiele:

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \dots$$

Ansonsten verwende Formelsammlung, Mathematica, o.Ä.

Mathematica: SphericalHarmonicY[l, m, theta, phi]

Normalisierung: $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sind so normalisiert, dass

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

Einige Eigenschaften der Y_l^m :

- Eigenfunktionen der Operatoren \hat{l}^2 und $\frac{\partial}{\partial \varphi}$, wobei

$$\hat{l}^2 Y_l^m = l(l+1) Y_l^m \quad l = 0, 1, 2, \dots,$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m = im Y_l^m \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

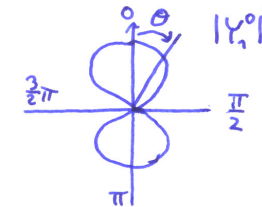
- Zu jeder Quantenzahl l gibt es $2l + 1$ Eigenfunktionen, also

$$Y_l^{-l}, \dots, Y_l^0, \dots, Y_l^l.$$

Linearkombinationen dieser Eigenfunktionen sind wieder Eigenfunktionen von \hat{l}^2 , weil sie alle denselben Eigenwert besitzen.

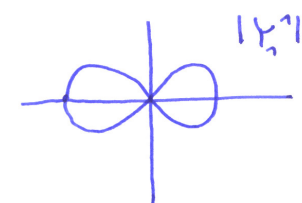
Beispiel: Darstellung von Y_l^m

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \propto z \text{ (in kartes. Koord.)}$$



$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{+i\varphi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x + iy}{r}$$

$$Y_1^{-1} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x - iy}{r}$$



Jeweils rotationssymmetrisch um z-Achse.

Was zeichnet hier die z -Achse aus? → Die Wahl des Koordinatensystems

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) &\propto y \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) &\propto x \\ Y_1^0 &\propto z \end{aligned}$$

→ entsprechen den p -Orbitalen in der Chemie! (Vertauscht in Foot, Gleichungen 2.14, 2.15)

4. Vorlesung: Mo, 28.4.2014

Physikalische Interpretation Die winkelabhängige Lösung beschreibt Eigenzustände des Drehimpulses, und zwar:

$$\begin{aligned} \hbar^2 \hat{l}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \hat{L}^2 = (\hat{r} \times \hat{p})^2 \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \hat{L}_z \end{aligned}$$

Dirac-Notation:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \\ \hat{L}_z |l, m\rangle &= \hbar m |l, m\rangle \text{ „Projektion“ auf } z\text{-Achse} \end{aligned}$$

Die beiden Quantenzahlen l und m beschreiben den Drehimpuls eines Teilchens vollständig!

Warum nicht $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$?

Sie kommutieren nicht und haben damit keine gemeinsame Eigenbasis. Sie sind deshalb auch nicht gleichzeitig scharf messbar! Es gilt:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \text{ (oder auch } \hat{L} \times \hat{L} = i\hbar \hat{L})$$

Beispiel:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ [\hat{L}_x, \hat{L}_z] &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial z} x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} z \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial y} x \frac{\partial}{\partial z} \right. \\ &\quad \left. - z \frac{\partial}{\partial x} y \frac{\partial}{\partial z} + x \frac{\partial}{\partial z} y \frac{\partial}{\partial z} + z \frac{\partial}{\partial x} z \frac{\partial}{\partial y} - x \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right) \\ &= i\hbar \hat{L}_z \end{aligned}$$

Man könnte aber die Projektion entlang einer beliebigen Achse wählen, z.B. auch \hat{L}^2, \hat{L}_y .

2.4 Lösung des Radialteils

Erinnerung:

$$\frac{1}{R(r)} \left(r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V) \right) R(r) = \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{l}^2 Y(\theta, \varphi) = b = l(l+1)$$

Also löse jetzt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r) = E R(r)$$

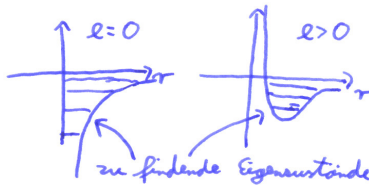
Für die Lösung: Substituiere $u(r) = r \cdot R(r)$

⇒ „reduzierte Wellenfunktion“, „radiale Wellengleichung“

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \underbrace{V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}}_{V_{\text{eff}}} \right) u(r) = E u(r)$$

Eine allgemein gültige Gleichung für radialsymmetrische Potential.
 $\frac{l(l+1)}{r^2}$ -Term? → Drehimpulsbarriere! (Analogie zur klassischen Mechanik, z.B. Planetenbewegung)

Beispiele für V_{eff} :



Lösung der radialen Gleichung → Mathematik!

Man findet Energieeigenwerte:

$$E_n = -\frac{\mu \cdot e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \cdot Z^2 \quad n = 1, 2, \dots \text{ „Hauptquantenzahlen“}$$

↑
Ladungszahl des Kerns

$$= -\frac{\mu}{m_e} \frac{R_y}{n^2} Z^2 \quad R_y = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 13.605\,692\,53(30)eV$$

$$= -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2} Z^2 \quad \alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h c} \approx \frac{1}{137}$$

α ist die Feinstrukturkonstante, sie bestimmt die Stärken der elektromagnetischen Wechselwirkung.

Bemerkung: Die Energieeigenwerte hängen nicht von l ab?!

Diese entsprechen exakt denen des Bohrschen Atommodells: Das e^- bewegt sich auf Kreisbahnen, wobei gelten muss: $2\pi r = n \cdot \lambda_{\text{dB}}$, es hat auf diese Weise Drehimpuls: $\mu r v = |l| = n \cdot \hbar$.

Trotz quantitativer Übereinstimmung: Dieses Modell (Bohr-Modell) entspricht nicht der Realität!

Lösungen des Radialteils der Wellenfunktion: Hängen von l ab, aber nicht von m . Mit $\rho = \frac{Zr}{na_0}$ und $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ (Bohrradius):

$$R_{n,l}(r) \propto e^{-\rho} \cdot (2\rho)^l \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)$$

mit den generalisierten Laguerre-Polynomen $L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)$. Mathematica: `LaguerreL[n - l - 1, 2l + 1, 2\rho]`.

Beispiele: (Plots siehe Folien)

$$R_{10} \propto e^{-\rho} \quad R_{20} \propto e^{-\rho}(1 - \rho) \quad R_{21} \propto e^{-\rho}\rho$$

$$R_{30} \propto (1 - 2\rho + \frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho} \quad R_{31} \propto \rho(1 - \frac{1}{2}\rho)e^{-\rho}$$

Eigenschaften der Lösungen

- Es gibt nur Lösungen für $l < n$.
- Die Energieeigenwerte hängen nur von n ab, nicht von l oder m .
→ Dies wird sich ändern durch relativistische Korrekturen und Spin (l) und externe Felder (m)
- Alle $R_{nl}(0) = 0$ für $l \neq 0$.
→ Drehimpuls verhindert, dass sich das e^- am Ort des Kerns aufhält!

- Anzahl der Knoten in R_{nl} : $n - l - 1$

Bedeutung: In jedem der Potentiale $V_{\text{eff},l}(r)$ hat der „Grundzustand“ die Quantenzahlen $n = l + 1, l$ (kein Knoten in der Radialfunktion!)

- Normierung:

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Damit:

$$\int |\psi|^2 dV = \int |Y_{lm} \cdot R_{nl}|^2 dV = 1$$

Damit ist auch $\int_0^\infty |u_{n,l}|^2 dr = 1$.

$|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Intervall $[r, r + dr]$

5. Vorlesung: Mi, 30.4.2013

2.5 Kurze Zusammenfassung

Die Eigenfunktionen sind gegeben durch

$$Y_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Die zu den Quantenzahlen n, l, m gehörende Operatoren sind:

$$\hat{H}\psi_{n,l,m} = E_n \psi_{n,l,m} \quad \text{wobei } E_n = -R_y \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{n,l,m} \quad \text{wobei } l = 0, 1, 2, \dots \text{ mit } l < n$$

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m} = \hbar m \psi_{n,l,m} \quad \text{wobei } -l \leq m \leq l$$

Im Rahmen der Gültigkeit dieser Theorie lässt sich also jeder Zustand des H-Atoms als lineare Superposition dieser Eigenfunktionen darstellen.

Da die Eigenenergien der Zustände, die man aus der Schrödingergleichung erhält, nur von der Hauptquantenzahl n abhängen, nicht aber von l und m , sind alle Linearkombinationen von Zuständen mit gleichem n Eigenzustände von \hat{H} , und damit stationäre Zustände.

Offene Fragen

1. Welcher Zustand nimmt ein Atom ein, wie präpariert man diesen?
2. Wie werden Übergänge zwischen den Zuständen induziert?

3. Was ist der Gültigkeitsbereich des Modells, bzw. wo gibt es Abweichungen?

a) relativistische Korrekturen, beachte

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2} Z^2, \quad \alpha \approx \frac{1}{137}$$

⇒ es sollte eine Korrektur zu den Energieniveaus geben, die von der Größenordnung α^2 ist (Feinstruktur!)

b) Der Spin der e^- (und des Kerns/Protons) und das damit vorhandene magnetische Moment sorgen für Korrekturen.

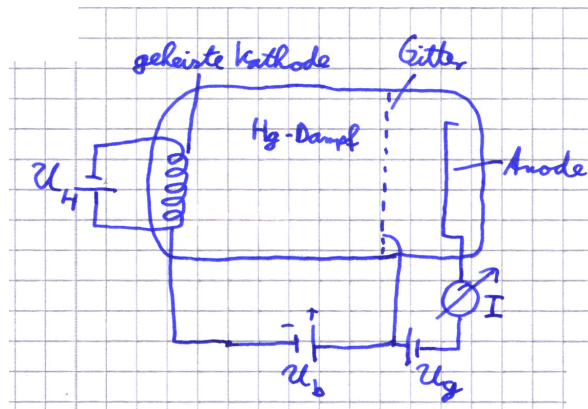
4. Wechselwirkung des Atoms mit externen Feldern, z.B. B-Feld (Stern-Gerlach-Versuch)

3 Übergänge zwischen den Energieniveaus - Wechselwirkung mit Licht

Im vorangegangenen Kapitel haben wir die Eigenfunktionen, die das H-Atom beschreiben, gefunden. Ein beliebiger Zustand wird beschrieben durch eine Superposition aller dieser Funktionen. Welchen Zustand nimmt das Atom ein?

3.1 Experiment: Franck-Hertz-Versuch

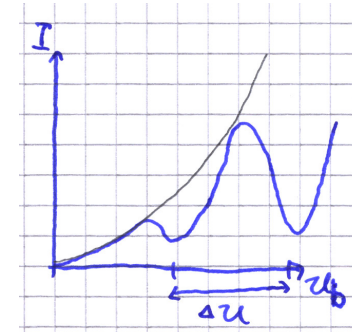
(Franck und Hertz, 1911-1014) Aufbau:



Bemerkung: Aufbau entspricht einer Triode/Röhrenverstärker

- Beschleunigungsspannung U_b beschleunigt aus der geheizten Elektrode emittierte e^- .
- Die Anode hinter dem Gitter können e^- erreichen, deren kinetische Energie beim Gitter $> e \cdot U_g$ ist. \rightarrow Man kann also e^- oberhalb einer bestimmten kinetischen Energie mit dem Ampèremeter zählen.

Experimentelles Ergebnis



Der gemessene Strom als Funktion der Beschleunigungsspannung hat äquidistante Minima!

Interpretation: Wenn die e^- genügend kinetische Energie haben, um ein Hg-Atom anzuregen, kann diese durch einen inelastischen Stoß auf das Hg-Atom übertragen werden, das Hg-Atom wird dabei in einen Zustand höherer Energie angeregt.

Offene Fragen

- In welchem Zustand befinden sich die meisten Atome?
 - Was passiert mit den angeregten Atomen?
- zu a) Thermodynamik: Jeder Freiheitsgrad enthält im Mittel $\frac{1}{2}k_B T$ an Energie: Gleichverteilung durch Stöße zwischen den Teilchen. Energieskala:

$$\frac{1}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 300K \approx 2 \cdot 10^{-21} J \approx 13meV$$

Viel weniger als die ca. $5eV$, die wir beobachten. \rightarrow Im Allgemeinen ist nur der Grundzustand besetzt!

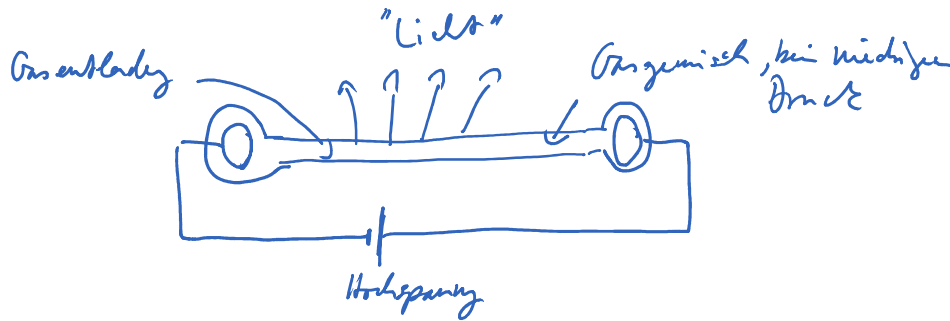
- zu b) Abregung könnte wiederum durch Stöße passieren. Emission von Photonen geht aber viel schneller!

$$E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = h \cdot \frac{c}{4,9eV}$$

$$\lambda \approx 4 \cdot 10^{-15} \text{ eVs} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5 \text{ eV}} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \approx 250 \text{ nm (UV)}$$

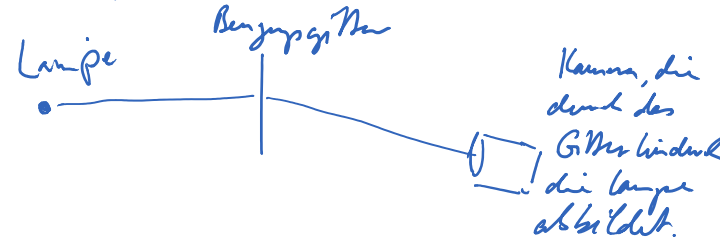
3.2 Optische Übergänge

Experiment: Gasentladungslampen



Die hohen Feldstärken durch die angelegte Spannung erlaubt es einzelnen Elektronen, genügend kinetische Energie zu bekommen, dass sie einzelne Atome und Moleküle ionisieren können, und so weitere Elektronen und Ionen erzeugen können, es entsteht ein Plasma. Während der Rekombination in den Grundzustand der Atome wird Licht ausgesendet, dessen Wellenlänge dem Abstand zwischen den Energieniveaus der Atome entspricht. Zur Gasentladung siehe auch: <http://de.wikipedia.org/wiki/Gasentladungsr%C3%B6hre> Für uns das wichtigste Beispiel: Die Balmerlampe, die mit Wasserdampf gefüllt ist, das durch die Gasentladung teilweise in atomaren Wasserstoff zerlegt wird, und im sichtbaren Spektrum die Balmerlinien zeigt. Experimenteller Aufbau:

Spektroskopischer Aufbau:



Im H-Atom treten sie bei den Frequenzen

$$\nu = \frac{R_y}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

auf, oder

$$\lambda = \frac{hc}{R_y} \frac{1}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}}$$

Bsp: $n = 2 \rightarrow n = 1$ hat eine Energiedifferenz von $h\nu = 13.6\text{eV}(1 - 1/4) \sim 10.2\text{eV}$, was einer Wellenlänge von 121.6nm entspricht (extremes UV!).

Im sichtbaren Bereich des Spektrums: Balmerreihe ($n_1 = 2$)

$$\lambda_B = \frac{hc}{R_y} \frac{4n^2}{n^2 - 4}$$

Wir beobachten die Wellenlängen: 656.3, 486.1, 434.0, 410.2, (397.0)nm.

6. Vorlesung: Mo, 5.5.2014

Absorption und Emission von Photonen (sehr qualitativ)

- a) Klassisch: Senden und Empfangen von elektromagnetischen Wellen mit Antennen, z.B. zeitabhängiger Dipol

$$d(t) = q \cdot r(t)$$

- b) Ladungsverteilung im (H-)Atom für stationäre Zustände ist konstant! Erwartungswert des Orts des e^- :

$$\langle \hat{r} \rangle = \int \vec{r} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi | \hat{r} | \psi \rangle$$

Erwartungswert des Dipolmoments:

$$\langle \hat{D} \rangle = e \cdot \langle \hat{r} \rangle \quad (\hat{D} = \text{Dipoloperator})$$

Wir können aus Symmetrieüberlegungen sehen, dass $\langle \hat{r} \rangle = 0$ für alle $\psi_{n,l,m} = 0$ ist.

Erinnerung an den Paritätsoperator $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$.

Die Kugelflächenfunktionen Y_l^m sind Eigenfunktionen von \hat{P} , wobei:

$$\hat{P}Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi).$$

Außerdem ist:

$$\hat{P}R_{n,l}(r) = R_{n,l}(r)$$

Es gibt keine Eigenzustände von \hat{L}^2 , die *nicht* Eigenzustände von \hat{P} sind! Alle Eigenzustände von \hat{L}^2 mit gleichem l , aus denen man durch Linearkombination andere Eigenzustände von \hat{L}^2 erhalten könnte, haben die gleiche "Parität" Daher gilt:

$$\int \underbrace{\psi_{nlm}^*(\vec{r}) \psi_{nlm}(\vec{r})}_{\text{symmetrisch}} \underbrace{\vec{r}}_{\text{antisymmetrisch}} d\vec{r} = 0$$

$\langle \hat{r} \rangle$ kann $\neq 0$ sein für Superpositionen, die Zustände mit unterschiedlichen l enthalten, z.B. $\psi = c_1\psi_{200} + c_2\psi_{210}$, aber $\langle \hat{r} \rangle$ ist für dieses Beispiel konstant (in unserer Näherung)

- c) Für $\psi = c_1\psi_{100} + c_2\psi_{210}$ ist $\langle \hat{r}(t) \rangle$ zeitabhängig,

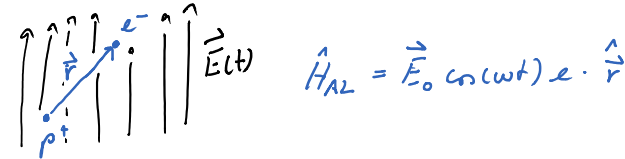
$$\langle \hat{r}(t) \rangle \propto e^{i\omega t}, \text{ wobei } \hbar\omega = E_2 - E_1$$

Klassisch: Der oszillierende Dipol strahlt E-M-Wellen ab mit Frequenz $\omega/(2\pi)$

- d) Wie kommt es nun zu Übergängen zwischen Eigenzuständen des H-Atoms?

Die Eigenzustände des \hat{H} -Operators sind per Konstruktion stationär! \Rightarrow Es ist eine externe Störung erforderlich!

Einfachste Beschreibung: Ein externes zeitabhängiges Feld, das mit der Ladungsverteilung des Atoms wechselwirkt:

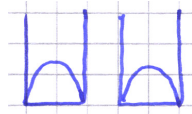


Zeitabhängiger Hamiltonoperator: $\hat{H}_{ges}(t) = \hat{H}_{Atom} + \hat{H}_{AL}$. Mittels „zeitabhängiger Störungstheorie“ erhält man eine Rate $\gamma_{1,2}$ für den Übergang zwischen zwei Energieniveaus 1 und 2:

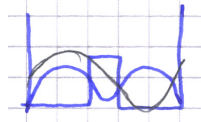
$$\gamma_{1,2} \propto \left| e\vec{E}_0 \int \psi_2^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_1(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \equiv |\vec{E}_0 e \underbrace{\langle 2 | \vec{r} | 1 \rangle}_{\text{Dipolmatrixelement}}|^2$$

Übergänge zwischen zwei Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ können dann durch einen optischen Dipolübergang induziert werden, wenn das dazu gehörende Dipolmatrixelement $\neq 0$ ist. Das führt zu Auswahlregeln, hier nur ein Bsp.: Parität: Da \vec{r} antisymmetrisch ist, muss das Produkt $\psi_2^*(\vec{r})\psi_1(\vec{r})$ antisymmetrisch sein, damit das gesamte Integral $\neq 0$ wird. D.h., Übergänge können nur stattfinden zwischen Zuständen ungleicher Parität. Das heißt z.B., dass $l_1 \neq l_2$ sein muss. (die Drehimpulserhaltung wird uns später zur Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ führen.) $\Rightarrow \langle \hat{D} \rangle$ wird dann $\neq 0$, im oszillierenden Feld zeitabhängig, das Atom wird so zu einer „Antenne“ für Licht mit $h\nu \approx \Delta E = E_2 - E_1$

- e) Betrachtet man nur zwei Zustände, z.B. die mit $h\nu = E_2 - E_1$, so gelingt eine Beschreibung analog zu Doppelpotential \Rightarrow Dynamik von Zustand $|R\rangle$ bzw. $|L\rangle$:

unendlich hohe Wände:

$|L\rangle$ und $|R\rangle$ sind stationäre Zustände
entspricht Lichtfeld aus
Besetzungszahl von $|L\rangle$, $|R\rangle$ konstant.

endliche Barriere:

$|L\rangle + |R\rangle$ und $|L\rangle - |R\rangle$ sind stationäre Zustände. Ein Teilchen im
Anfangszustand $|L\rangle$ hat Zeitentwicklung:

$$|c_L|^2 = \cos^2 \Omega t; \quad |c_R|^2 = \sin^2 \Omega t$$

entspricht Lichtfeld an
Besetzungszahl von $|L\rangle$ und $|R\rangle$ oszilliert mit Rabi-Frequenz Ω . Für
das Doppeltopfpotential bestimmen Breite und Höhe der Barriere
die Frequenz, im Zweiniveaumatomelement ist es die elektrische Feldstärke
und die Größe des Dipolmatrixelements.

- f) Noch sehr viel komplizierter: Der spontane Zerfall. Er findet auch
in Abwesenheit eines Lichtfelds statt. Dieser führt z.B. zur Emis-
sion des Lichts aus den Gasentladungslampen. „Fluktuationen des
Vakuums“ (Diese entsprechen ähnlich wie die Grundzustandsenergie
in einem Potentialtopf der Grundzustandsenergie des elektro-
magnetischen Felds) dienen als externes Feld und sorgen für den
„spontanen“ exponentiellen Zerfall eines angeregten Zustands mit
einer Zeitkonstante τ .

4 Spin und Feinstruktur

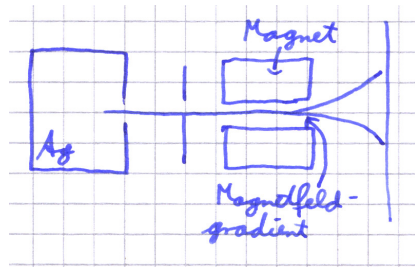
- Alle Elementarteilchen tragen „Spin“, einen intrinsischen Drehimpuls.
- Der Spin des Elektrons (mit dem damit verbundenen magnetischen Moment) hat wichtige Auswirkungen auf die Eigenzustände und

Eigenenergien des (H-) Atoms.

4.1 Spin des Elektrons

Erste experimentelle Beobachtung:

Stern-Gerlach-Experiment (1921)



Man erhält 2 Maxima!

Die Atome werden abgelenkt durch ein magnetisches Moment, das zwei unterschiedliche Werte haben muss:

$$\text{Ablenkende Kraft: } F = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

Warum zwei diskrete Werte? Woher kommt überhaupt das magnetische Moment? z.B. in einem unmagnetischen Festkörper!

$$\text{Aus Physik II: } \vec{\mu} = I \cdot \vec{A}$$



→ Kreisströme verursachen ein magnetisches Moment!

Ein kreisendes e⁻:

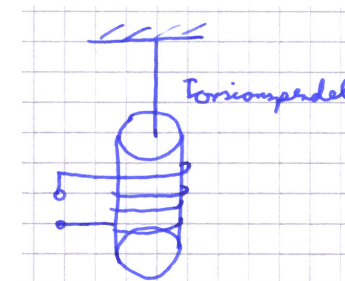
$$\begin{aligned} \mu_{e^-} &= I \cdot A = I \cdot \pi r^2 \\ &= -\frac{v}{2\pi r} \cdot e \cdot \pi r^2 = -rv \cdot \frac{e}{2} \\ &= -\frac{L}{m_e} \cdot \frac{e}{2} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \cdot \frac{L}{\hbar} = -\mu_B \frac{L}{\hbar} \end{aligned}$$

μ_B : Bohrmagneton

7. Vorlesung: Mi, 7.5.2014

Gibt es einen Zusammenhang zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment?

Einstein-de Haas Experiment (de Haas 1915)



Ein magnetischer Fe-Zylinder müsste aber Drehimpuls besitzen, der seine Richtung mit der Magnetisierung ändern sollte.

Wird die Magnetisierung z.B. durch Anlegen eines äußeren B-Feldes umgepolt, sollte der Zylinder in Rotation versetzt werden, um den Drehimpuls zu erhalten.

Zu bestimmen: Gyromagnetisches Verhältnis γ

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} = -g \cdot \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

g : g -Faktor, $g = 1$ für ein kreisendes e^-

⇒ Experiment von Einstein und de Haas: bestätigte die damalige Vorhersage von Einstein, war aber um einen Faktor 2 entfernt vom eigentlichen Wert

Interpretation des Stern-Gerlach Experiments

- Wenn das magnetische Moment mit einem (quantenmechanischen) Drehimpuls verbunden ist, müssten eigentlich $2l + 1$ Maxima auftreten!
- Da nur 2 Maxima vorhanden sind, müsste aber $l = 1/2$ sein?
- Es gibt aber keinen solchen Eigenzustand des Bahndrehimpulsoperators?!
- Auflösung: Das e^- besitzt einen *intrinsischen* Drehimpuls \hat{S} mit den Eigenschaften:

$$\hat{S}^2 |\psi_e^{\pm}\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |\psi_e^{\pm}\rangle, \text{ und}$$

$$\hat{S}_z |\psi_e^{\pm}\rangle = \pm \hbar \frac{1}{2} |\psi_e^{\pm}\rangle$$

$|\psi_e^{\pm}\rangle$ oder auch $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ sind Eigenzustände von \hat{S}_z

Damit kann das e^- genau zwei Orientierungen haben.

Eigenschaften des Spins:

- Man kann keine Darstellung im Ortsraum angeben, da das e^- ein punktförmiges Teilchen ist.
- Es gibt für Spin- $\frac{1}{2}$ nur zwei orthogonale Eigenzustände von \hat{S}^2 , z.B. die Eigenzustände von \hat{S}_z mit Eigenwerten $\pm \frac{\hbar}{2}$. Jeder beliebige Zustand lässt sich also darstellen als:

$$\begin{aligned} X &= c_1 |\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\rangle \text{ oder auch} \\ &= c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_z &= \hbar/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- Ansonsten erfüllen die Spinzustände und -operatoren alle Eigenschaften, die wir vom Bahndrehimpuls gewohnt sind. Insbesondere

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k \text{ (siehe Seite 9)}$$

- Daraus folgt unter Anderem, dass nur eine Komponente von \hat{S} gleichzeitig gemessen werden kann, die Operatoren für \hat{S}_x, \hat{S}_y erhält man durch Rotation des Koordinatensystems

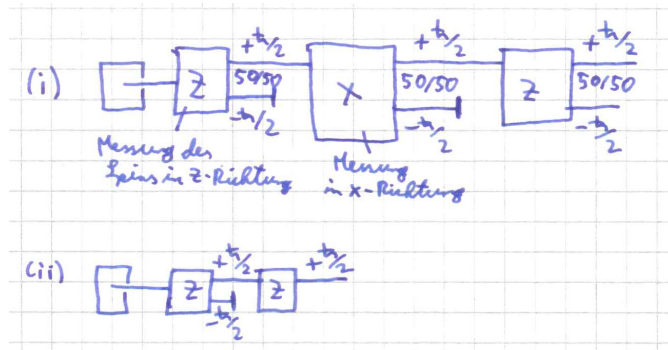
$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Pauli'sche Spinmatrizen (in der Basis \hat{S}_z)

Eigenzustände von \hat{S}_x, \hat{S}_y sind Linearkombinationen der Eigenzustände von \hat{S}_z .

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad |\downarrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ |\uparrow\rangle_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}; \quad |\downarrow\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \\ |\uparrow\rangle_z &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |\downarrow\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Folgendes Gedankenexperiment bestehend aus einer Verkettung von Stern-Gerlach-Apparaturen ist instruktiv:



Zu i): Herausfiltern eines Spinzustands entspricht der *Projektion* auf den verbleibenden:

$$|\psi\rangle = c_1 |\uparrow\rangle_z + c_2 |\downarrow\rangle_z \xrightarrow[\text{Erste S.-G.-Messung}]{\text{Projektionsoperator}} \underbrace{|\uparrow\rangle_z \langle\uparrow|_z}_{\text{nichtmehrnormiert}} |\psi\rangle = c_1 |\uparrow\rangle_z$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen den ersten Filter passiert ist damit $|c_1|^2$.

Bemerkung: Wichtige Eigenschaft des Projektionsoperators:

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = \mathbb{1}$$

Zustand nach der x-Projektion:

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle_x \langle\uparrow|_x (c_1 |\uparrow\rangle_z) &= 1/2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \left((1 \quad 1) \begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{1}{2} c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} c_1 (|\uparrow\rangle_z + |\downarrow\rangle_z) = \frac{1}{\sqrt{2}} c_1 |\uparrow\rangle_x \end{aligned}$$

Erneute z-Projektion:

$$|\uparrow\rangle_z \langle\uparrow|_z \left(\frac{1}{\sqrt{2}} c_1 |\uparrow\rangle_x \right) = \frac{1}{2} c_1 |\uparrow\rangle_z$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen im letzten Detektor im Zustand $|\uparrow\rangle_z$ ankommt ist $P = |\frac{1}{2}c_1|^2$. Eine Projektion auf $|\downarrow\rangle_z$ käme zum selben Ergebnis. Die Projektion auf $|\uparrow\rangle_x$ hat also jegliche Information über die Ausrichtung in z-Richtung gelöscht!

zu ii): Wiederholte Anwendung desselben Projektionsoperators ändert den Zustand nicht!

$$|\uparrow\rangle_z \underbrace{\langle\uparrow|_z |\uparrow\rangle_z}_{1} \langle\uparrow|_z$$

Die Gesamtwellenfunktion des Elektrons

- Bewegungsfreiheitsgrad: $|\psi\rangle; \psi \vec{r}$
- Spinfreiheitsgrad: $|\chi\rangle = c_1 |\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\rangle$
- $|\psi\rangle$ und $|\chi\rangle$ sind Elemente unterschiedlicher Hilberträume!

- Gesamter Zustand:

$$|\psi_{\text{ges}}\rangle = |\psi\rangle \otimes |\chi\rangle \equiv |\psi\rangle |\chi\rangle \equiv |\psi\chi\rangle \equiv \underbrace{|n, l, m_l, m_s\rangle}_{\text{EZ des H-Atoms}}$$

- Operatoren: z.B. $\hat{S}_z |n, l, m_l, m_s\rangle = \frac{\hbar}{2} m_s |n, l, m_l, m_s\rangle$
präziser: $(\mathbb{1} \otimes \hat{S}_z) |\psi_{\text{ges}}\rangle = (\mathbb{1} |\psi\rangle) \otimes (\hat{S}_z |\chi\rangle)$

Der Spin lässt sich im Rahmen der von Dirac entwickelten *relativistischen Quantenmechanik* erklären. (Dirac-Gleichung)
Man findet, dass das e^- ein magnetisches Moment haben sollte von:

$$\vec{\mu} = -2 \cdot \mu_B \cdot \vec{S} / \hbar$$

Experimentell findet man:

$$\vec{\mu} = - \underbrace{2.0023193043622(15)}_{g\text{-Faktor des Elektrons}} \cdot \mu_B \cdot \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

Heute lässt sich dieser Wert berechnen mit ähnlicher Genauigkeit: Quantenelektrodynamische Effekte (z.B. Paarbildung) \Rightarrow Die Messung

dieses Werts testet, wie gut wir QED verstehen.

Experte für g -Faktormessungen in HD: Gruppe von Prof. Blaum (MPI-K)

8. Vorlesung: Mo, 12.5.2014

4.2 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur

Experimenteller Befund: Die Spektrallinien des (H-)Atoms haben Substruktur! (Siehe Folie)

$H_\alpha: n = 2 \rightarrow n = 3$

Vermutung: Die Zustände $n = 2$ und $n = 3$ sind mehrfach „entartet“. Bei genauem Hinsehen gibt es Korrekturen auf die entarteten Energieeigenwerte, die von den Quantenzahlen l, m abhängen? Motivation, diese „Feinheiten“ zu verstehen:

- Kann man eine relativistische Quantentheorie formulieren, und deren Vorhersagen experimentell überprüfen?
- Kann man Auswirkungen der Kopplung von Spin und Bewegungsfreiheitsgrad finden und erklären (Spin-Bahn-Kopplung)?
- Kann man Korrekturen finden, die man *nicht* durch rel. Quantenmechanik erklären kann?
 - Quantenelektrodynamik: Ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment (z.B. „Lamb shift“).
 - Endliche Ausdehnung der Ladungsverteilung des Protons: Rückschlüsse auf den Protonenradius aus Messung der Spektren (von myonischem Wasserstoff) ergeben Werte, die nicht mit Messungen aus der Hochenergiephysik übereinstimmen, eine offene Frage!

Exakte Lösung: Löse die Lorentz-invariante Dirac-Gleichung.

→ für uns einfacherer Weg, der auch zusätzliche Erkenntnisse liefert: Betrachten relativistischen Effekt als kleine „Störung“, die die uns bekannten Ergebnisse minimal, aber entscheidend korrigieren.

kleiner Einschub „Zeitunabhängige Störungstheorie“ Wir kennen die Eigenzustände und Eigenwerte eines „ungestörten“ Hamiltonoperators \hat{H}^0 . Wir interessieren uns nun für Korrekturen der Eigenzustände und Eigenwerte, die entstehen, wenn wir \hat{H}^0 um eine kleine Störung \hat{H}^1 modifizieren:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$

Hierzu kann man die Eigenzustände als Basis für eine Art Reihenentwicklung verwenden. Hier verwenden wir zunächst nur die Korrektur erster Ordnung auf die Energieeigenwerte:

$$E_n \simeq E_n^0 + \langle \psi_n | \hat{H}^1 | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | (\hat{H}^0 + \hat{H}^1) | \psi_n \rangle,$$

Wobei der letzte Ausdruck eine Anschauung für diese Korrektur geben soll: Wir gehen davon aus, dass die Eigenzustände von \hat{H} fast dieselben sind, wie die von \hat{H}^0 . Der Erwartungswert der Energie von \hat{H} bezüglich der Eigenzustände von \hat{H}^0 ist daher eine sehr gute Schätzung der Energieeigenwerte von \hat{H} . Für eine kurze, aber präzise Einführung in die Störungstheorie können Sie sich folgendes Video anschauen: <https://www.youtube.com/watch?v=AB5CaZPEZbk> In der Theorievorlesung wird dies im Laufe des Semesters im Detail behandelt werden.

i) relativistische Massenzunahme

Energie nichtrelativistisch:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

relativistisch:

$$E_{\text{rel}} = \sqrt{(m_e c^2)^2 + (pc)^2} + V$$

Benutze, dass $(pc)^2 \ll (m_e c^2)^2$ und

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{rel}} &= m_e c^2 \sqrt{1 + \left(\frac{pc}{m_e c^2}\right)^2} + V \\
 &= m_e c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{pc}{m_e c^2}\right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{pc}{m_e c^2}\right)^4 + \dots\right) + V \\
 &= \underbrace{m_e c^2}_{E_{\text{const.}}} + \frac{p^2}{2m_e} - \underbrace{\frac{1}{8} \frac{(pc)^4}{(m_e c^2)^3}}_{\Delta E_{\text{rel}}} + \dots + V
 \end{aligned}$$

Wie wirkt sich das auf die Energieeigenwerte des H-Atoms aus? Eigenenergien nichtrel.:

$$\hat{E} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

Wir kennen die Zustände $|\psi_n\rangle$ für den nichtrelativistischen Fall, nicht aber für den relativistischen Fall.

Erwarte eine sehr kleine Korrektur durch relativistische Effekte,

$$E_{n,\text{rel}} \simeq E_n + \langle \psi | \Delta \hat{E}_{\text{rel}} | \psi \rangle = E_n - \frac{1}{8} \frac{1}{m_e^3 c^2} \langle \psi | \hat{p}^4 | \psi \rangle = E_n - \frac{1}{8} \frac{\hbar^4}{m_e^3 c^2} \int \psi^* \nabla^4 \psi d\vec{r}$$

Ergebnis:

$$\Delta E_{\text{rel}} = -E_n \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right) \quad \alpha \approx \frac{1}{137}$$

(hängt von l ab!) Erinnerung: Auch $E_n \propto \alpha^2$, damit skaliert die Korrektur insgesamt mit α^4 .

ii) Spin-Bahn-Kopplung Wir werden sehen: Die Orientierung des Spins des e^- bezüglich des Bahndrehimpulses beeinflusst die Gesamtenergie.

Wie beeinflusst der Spin die Energie?

Wir wissen: $\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, aber woher kommt das \vec{B} -Feld?

Bewegte Ladungen erzeugen ein Magnetfeld!

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$$

(Erinnerung: \vec{B} -Felder entstehen durch Lorentztransformation aus \vec{E} -Feldern, damit ist die Beobachtung eines Magnetfeldes ein relativistischer Effekt!)

Ein sich mit Geschwindigkeit \vec{v} relativ zum Kern bewegendes Elektron sieht ein Magnetfeld:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{L}$$

Jetzt haben wir alle wesentlichen Zutaten:

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \text{ mit } \mu = -g_s \cdot \mu_B \cdot \frac{\hat{S}}{\hbar}$$

Bei unseren Überlegungen haben wir nicht berücksichtigt, dass das Ruhesystem des Elektrons kein Inertialsystem ist. In der klassischen Analogie des Problems berücksichtigt man das als eine Rotation des Koordinatensystems, wodurch g_s ersetzt werden muss durch $g_s - 1 \simeq 1$ ("Thomas-Präzession") (Dank an Prof. Andreas Wolf für den Hinweis auf den Fehler in der bisherigen Erklärung!). Der für die Spin-Bahn-Wechselwirkung verantwortliche Operator ist daher:

$$\Delta \hat{E}_{\text{S-B}} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}^3} \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L} \cdot \hat{S}$$

9. Vorlesung: Mi, 14.5.2014

Um in erster Ordnung Störungstheorie wie in Teil i) die Korrekturen zu berechnen, müssen wir wieder die Erwartungswerte der ungestörten Eigenzustände bezüglich des des Korrekturoperators berechnen:

$$\langle \psi | \Delta \hat{E}_{\text{S-B}} | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| \frac{1}{m_e c^2} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}^3} \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L} \cdot \hat{S} \right| \psi \right\rangle$$

Es gibt jedoch noch eine Herausforderung zu lösen, bevor wir das tun können: Die ungestörten Eigenzustände sind entartet, d.h., mehrere Eigenzustände besitzen denselben Eigenzustand. Die Wahl der Eigenbasis ist damit nicht eindeutig, weil so auch alle Linearkombinationen der entarteten Eigenzustände wiederum Eigenzustände sind. Welche sind nun die geeigneten? Insbesondere wird durch die Störung die Entartung aufgehoben, und wir interessieren uns dafür, was nun die Eigenzustände des gestörten Systems sind.

Um das Problem intuitiver zu verstehen wollen wir nochmals kurz das Doppelpotential heranziehen:

Entartete Störungstheorie am Beispiel des Doppelpotentials

- Im Falle einer unendlich hohen Barriere gibt es kein Tunneln zwischen den beiden Töpfen, das Teilchen kann sich rechts $|R\rangle$ oder links $|L\rangle$ befinden, es handelt sich jeweils um einen Eigenzustand mit der Grundzustandsenergie E_0 des einzelnen Töpfchens, so dass $\hat{H}^0 |R\rangle = E_0 |R\rangle$, genauso wie $\hat{H}^0 |L\rangle = E_0 |L\rangle$.

$$\hat{H}^0 = E_0(|L\rangle\langle L| + |R\rangle\langle R|)$$

Allerdings ist auch jede Linearkombination der beiden Zustände ein stationärer Zustand, da die beiden Eigenenergien gleich sind.

- Führen wir nun Tunneln als eine kleine Störung des Systems ein, z.B. durch Absenken der Barriere, führt dies zu Störtermen, die die beiden lokalisierten Zustände $|L\rangle$ und $|R\rangle$ mit einer Rate J/\hbar koppeln:

$$\hat{H}^1 = J(\underbrace{|L\rangle\langle R|}_{\text{hüpfen von links nach rechts}} + \underbrace{|R\rangle\langle L|}_{\text{hüpfen von rechts nach links}})$$

- Unter Anwendung von Störungstheorie können wir nun die Energieverschiebung durch das Tunneln als den Erwartungswert von \hat{H}^1 berechnen. Aber welche Zustände nehmen wir?

$$\langle L|\hat{H}^1|L\rangle = 0 = \langle R|\hat{H}^1|R\rangle \text{ ???}$$

- Verwenden wir die beiden Zustände $|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle \pm |R\rangle)$, so ergibt sich die uns schon aus einer Übungsaufgabe bekannte Verschiebung $\Delta E = \pm J$.
- Die Zustände $|pm\rangle$ eignen sich für den Störungsansatz, da sie gleichzeitig auch Eigenzustände des störenden Operators \hat{H}^1 sind.

⇒ Bei entarteten Eigenzuständen von \hat{H}^0 müssen die Eigenzustände gewählt werden, die auch Eigenzustände von \hat{H}^1 sind.

Nun zurück zum Problem der Spin-Bahn-Wechselwirkung:

Eigenzustände des Gesamtdrehimpuls Wir haben bisher die Basiszustände $|n, l, s, m_l, m_s\rangle$ verwendet, die gemeinsame Eigenzustände der Operatoren $\hat{H}^0, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ sind. Bis auf \hat{L}_z und \hat{S}_z sind sie auch alle Eigenzustände von $\hat{S} \cdot \hat{L}$. Die Rolle dieser beiden Operatoren könnte übernommen werden vom Gesamtdrehimpuls $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, dessen Eigenzustände durch $\hat{J}^2 |j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle$ bzw. $\hat{J}_z |j, m_j\rangle = \hbar m_j |j, m_j\rangle$ charakterisiert werden. Aus

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$$

können wir direkt sehen, dass $\hat{S} \cdot \hat{L}$ mit \hat{J}^2 und mit \hat{J}_z kommutiert. Man kann eine Linearkombination finden, die aus Eigenzuständen von \hat{L}_z und \hat{S}_z Eigenzustände von \hat{J}^2 und \hat{J}_z konstruiert:

$$|n, l, s; j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \underbrace{c_{m_l m_s}}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizienten}} |n, l, s; m_l, m_s\rangle$$

Wichtige Regeln:

$$|l - s| \leq j \leq l + s, \text{ mit } s = 1/2 \text{ ergibt sich } j = l \pm 1/2$$

$$c_{m_l m_s} = 0, \text{ falls } m_l + m_s \neq m_j$$

→ Die $c_{m_l m_s}$ (Clebsch-Gordan Koeffizienten) lassen sich exakt berechnen, es gibt Tabellen zum Nachschlagen, z.B. hier:

http://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_Clebsch%E2%80%9393Gordan_coefficients Beachten Sie die Erläuterungen, wie diese zu verstehen sind.

Beispiele:

Grundzustand: $|n = 1, l = 0, j = 1/2, m_j = \pm 1/2\rangle$

1. Angeregter Zustand: $|2, 0, 1/2, \pm 1/2\rangle, |2, 1, 1/2, \pm 1/2\rangle, |2, 1, 3/2, m_j = \pm 1/2; \pm 3/2\rangle.$

Wir können jetzt die Korrektur der Spin-Bahn-Wechselwirkung für diese Zustände berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta E_{S-B} &= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle n, l, j, m_j | \frac{1}{\hat{r}^3} \cdot \hat{L} \cdot \hat{S} | n, l, j, m_j \rangle \\ &= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{\hat{r}^3} \right\rangle \langle n, l, j, m_j | 1/2(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) | n, l, j, m_j \rangle, \end{aligned}$$

denn $1/\hat{r}^3$ wirkt nur auf die räumliche Wellenfunktion und lässt sich einfach auswerten:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{\hat{r}^3} \right\rangle &= \int \psi_{nlm}^* \frac{1}{r^3} \psi_{nlm} d\vec{r} = \int \frac{1}{r^3} |R_{nl}|^2 r^2 dr \\ &= \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^3 \end{aligned}$$

für $l \neq 0$. (Mathematik) Auch der Erwartungswert bezüglich $\hat{S} \cdot \hat{L}$ ist nun einfach zu berechnen:

$$\langle \hat{S} \cdot \hat{L} \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

Damit ist

$$\Delta E_{S-B} = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(l+1)(l+1/2)}$$

Die Spin-Bahn-Kopplung sorgt also dafür, dass Zustände mit gleichem l (außer $l = 0$) aufspalten in zwei Zustände mit $j = l \pm 1/2$, die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen hat die einfache Form:

$$E_{j=l+\frac{1}{2}} - E_{j=l-\frac{1}{2}} = \frac{\alpha^2 Z^2}{nl(l+1)} \cdot E_n.$$

iii) Darwin-Term Relativistischer Korrekturterm, der sich am Ort des Kerns auswirkt. Er hat die Form:

$$\Delta \hat{E}_D = \frac{Ze^2 \hbar^2}{\epsilon_0 m_e^2 c^2} \delta(\hat{r}).$$

(An diesem Ort divergiert die kinetische Energie $\rightarrow \infty$)

Phänomenologisch: Man bekommt das richtige Ergebnis, wenn man die Ladungsverteilung des e^- über ein Volumen $\approx \lambda_c^3 = \left(\frac{\hbar^2}{mc}\right)^3$ ausgeschmiert annimmt. (Zitterbewegung des e^-)

$$\langle \psi | \Delta \hat{E}_D | \psi \rangle = \int \psi^* \Delta \hat{E}_D \psi d\vec{r} = \frac{Ze^2 \hbar^2}{\epsilon_0 m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n$$

für $l = 0$.

Zusammenfassung der Feinstruktur Zum gewohnten nichtrelativistischen \hat{H} -Operator kommen drei Korrekturterme hinzu, die jeweils eine Korrektur der Energieniveaus von $\approx \alpha^2$ zur Folge haben:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \underbrace{\frac{1}{8m_e^3 c^2} \hat{p}^4}_{\hat{H}_{rel}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{g_s}{2m_e^2 c^2} \right)^2 \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hat{r}^3}}_{\hat{H}_{S-B.}} + \underbrace{\frac{Ze^2 \hbar^2}{\epsilon_0 m_e^2 c^2} \delta(\hat{r})}_{\hat{H}_D}$$

Korrektur der Eigenenergien:

$$\Delta E_{rel} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) E_n$$

$$\Delta E_{S-B} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} \right) E_n$$

$$\Delta E_D = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n$$

$$\Delta E_{FS} = \Delta E_{rel} + \Delta E_{S-B} + \Delta E_D = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right) E_n$$

Verwende \uparrow $l=j\pm 1/2$

Ergebnis:

- Es gibt also scheinbar keine Abhängigkeit der $E_{n,l,j}$ von l , sondern nur von j !
- Die exakte relativistische quantenmechanische Rechnung liefert genau dieses Ergebnis!

Eigenzustände unter Berücksichtigung der Feinstruktur

$$|n, l, j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} c_{m_l m_s} |n, l, m_l, m_s\rangle$$

Bezeichnung der Quantenzahlen:

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

$$l = 0, 1, 2, \dots = S, P, D, \dots$$

$$j = l \pm 1/2$$

$$m_j = -j, \dots, j$$

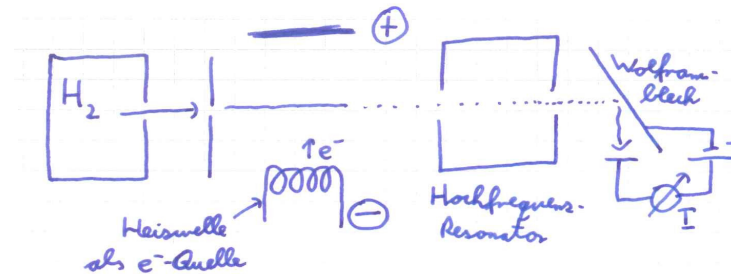
Nomenklatur:

$$\begin{matrix} l \\ \downarrow \\ 2P_{3/2} \\ \uparrow \quad \uparrow \\ n \quad j \end{matrix}$$

10. Vorlesung: Mo, 19.5.2014

iv) Lamb-Verschiebung Haben Zustände mit gleichem j aber unterschiedlichen l tatsächlich die exakt gleiche Energie? Z.B. $2S_{1/2}$; $2P_{1/2}$

Experiment von Lamb und Retherford (1947)



- Aus dem H_2 -Strahl werden durch e^- -Stoß H-Atome erzeugt, viele davon angeregt.
- Die Anregung der meisten Atome zerfällt sofort wieder innerhalb von Nanosekunden, durch Emission von Photonen.
- *Ein* angeregter Zustand kann *nicht* zerfallen! $2S_{1/2}$, da eine optische Auswahlregel den Zerfall verbietet ($\langle 1s | e \hat{r} | 2s \rangle = 0$)
- Die nicht zerfallenen H-Atome lösen ein e^- aus dem Wolframblech aus (Anregungsenergie $\approx 10eV$ vs. Austrittsarbeit), was als Strom I gemessen werden kann.
- Idee: Lege ein Wechselfeld an, um Übergänge zwischen $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ zu induzieren. Atome in $2P_{1/2}$ zerfallen sofort, der Strom sollte damit reduziert werden.
- \rightarrow bei 1.05 GHz wurde man fündig!
Die Energiedifferenz der $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ Zustände beträgt
$$\Delta E_L \approx h \cdot 1.05GHz \approx 4.31 \cdot 10^{-6} eV.$$
- Heutiger Kenntnisstand: Die Lamb-Verschiebung lässt sich mithilfe der QED sehr genau beschreiben, Experimente können sie sehr

genau messen. → Test unseres Verständnisses der E-M. Wechselwirkung.

4.2.1 Kernspin, Hyperfeinstruktur

Um den Zustand eines (H)-Atoms vollständig zu beschreiben, fehlt noch die Ausrichtung des Kerns, der im Allgemeinen auch einen Spin \hat{I} trägt, mit Eigenschaften wie wir sie von \hat{L} und \hat{S} kennen, mit Quantenzahlen:

$$\hat{I}^2 |i, m_i\rangle = \hbar^2 i(i+1) |i, m_i\rangle \quad \hat{I}_z |i, m_i\rangle = \hbar m_i |i, m_i\rangle$$

wobei $i = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ und $-i \leq m_i \leq i$.

Der Kern setzt sich aus Nucleonen zusammen, die jeweils einen Spin von $s = 1/2$ beitragen.

- Ausrichtung des Kernspins wird u.a. ausgenutzt für die medizinische Bildgebung
- Wie kommt eine Wechselwirkung mit \vec{I} zustande?
- Kerne besitzen wie das e^- ein magnetisches Moment ($i \neq 0$)!

$$\vec{\mu}_K = \gamma_K \cdot \vec{I} = g_I \cdot \mu_K \cdot \frac{\vec{I}}{\hbar}$$

$$\mu_K = \frac{e}{2m_p} \cdot \hbar = \frac{m_e}{m_p} \cdot \mu_B \text{ (Kern-Magneton)}$$

g_I : Kern- g -Faktor, von Größenordnung 1. Beispiele:

Proton $g_p = 5.5883 \dots$

Neutron $g_n = -3.8253 \dots$

^4He $i = 0 \rightarrow$ kein g -Faktor

Bemerkung: g_I wird häufig auch in Einheiten von μ_B angegeben: $g'_I = g_I \cdot \frac{m_e}{m_p}$

Hyperfeinenergie:

$$\Delta E_{\text{HFS}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_j$$

\vec{B}_j ist das durch die Elektronenhülle erzeugte Magnetfeld $\vec{B}_j \propto \vec{J}$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{HFS}} \propto \vec{I} \cdot \vec{J}$$

Die Korrektur enthält genau wie bei der \vec{L} - \vec{S} -Kopplung das Produkt aus zwei Drehimpulsen. Wir verfahren analog zur \vec{L} - \vec{S} -Kopplung:

Neuer Gesamtdrehimpuls

$$\hat{F} = \hat{I} + \hat{J} = \hat{I} + \hat{L} + \hat{S}$$

Zum Gesamtdrehimpuls gehören die Quantenzahlen

$$|F, m_F\rangle, \text{ wobei } |j - i| \leq F \leq j + i$$

(analog zur \vec{L} - \vec{S} -Kopplung, aber mit größerem Wertebereich)

$$\Delta E_{\text{HFS}} = A \cdot \langle \hat{I} \cdot \hat{J} \rangle$$

$$= \frac{2}{3} g_j g_I \underbrace{\frac{\mu^2}{m_e m_p}}_{\approx \frac{m_e}{m_p}} \frac{\alpha^2 Z}{n} E_n (F(F+1) - j(j+1) - i(i+1))$$

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

Vergleiche mit Vorfaktor von ΔE_{FS} : $\frac{\alpha^2 Z^2}{n}$

Wichtigstes Beispiel für die Hyperfeinstruktur $1S_{1/2}$ -Zustand des H-Atoms: $l = 0, j = \frac{1}{2}, i = \frac{1}{2}, F = 0, 1$

$$E(F = 1) - E(F = 0) = h \cdot 1,42 \text{ GHz}$$

Anwendung 1: Man kann diese Frequenz sehr genau messen!
→ Wasserstoff-Maser vergleichbar genau wie unser Zeitstandard Cs
($F = 3 \rightarrow F = 4$)

Anwendung 2: In der Radioastronomie: Übergänge zwischen den beiden Zuständen sind „verboten“, Lebensdauer des $F = 1$ -Zustandes ist etwa 10^7 Jahre

11. Vorlesung: Mi, 21.5.2014

Kleiner Einblick in die relativistische Behandlung des H-Atoms siehe das Skript von Dr. Adriana Pálffy im E-learning

12. Vorlesung: Mo, 26.5.2014

5 Zeemaneffekt: Wechselwirkung des Atoms mit einem externen Feld

Atom in externem Magnetfeld, z.B. Stern-Gerlach-Experiment. Wechselwirkung über das magnetische Moment:

$$\vec{\mu} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} - \underset{\approx 2}{g_e} \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

$\vec{\mu}$ und $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ sind nicht parallel.

Zu \hat{H} kommt ein weiterer Term hinzu:

$$\hat{H}_{ZE} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}.$$

Wähle z-Achse so, dass $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z \Rightarrow \hat{H}_{ZE} = -\hat{\mu}_z \cdot B$.

i) Zeemaneffekt der Feinstruktur

$$\hat{H}_{ZE} = (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mu_B \frac{B}{\hbar}$$

- Für $l = 0$: Korrektur ist einfach zu berechnen:

$$\Delta E_{ZE} = \langle \psi | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi \rangle \mu_B \frac{B}{\hbar} = 2m_s \mu_B B$$

- Wenn man den Spin ignoriert, wird es auch einfach:

$$\Delta E_{ZE} = m_l \mu_B \cdot B$$

→ Es gibt $2l + 1$ verschiedene Energieeigenwerte $E_{n,l,m}$ und Zustände $\psi_{n,l,m}$

„normaler“ Zeemaneffekt

Bemerkung: $\psi \propto Y_1^1 + Y_1^{-1}$ (p_x -Orbital) ist im Magnetfeld kein Eigenzustand mehr.

- allgemeiner Fall: $l, s \neq 0$. Eigenzustände sind $|n, l, j, m_j\rangle$. Wir werden annehmen, dass die Zustände $|n, l, j, m_j\rangle$ durch Anlegen eines „schwachen“ Magnetfeldes nicht wesentlich verändert werden.

$$\Rightarrow \Delta E_{ZE} = \langle \psi | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi \rangle \mu_B \frac{B}{\hbar}$$

Wir müssen den Erwartungswert von \hat{L}_z, \hat{S}_z bezüglich der Eigenzustände von \hat{J}^2, \hat{J}_z berechnen:

Erinnerung: $|n, l, j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} c_{m_l m_s} |n, l, m_l, m_s\rangle$

$$\Rightarrow \hat{L}_z | \psi \rangle = \hbar \sum_{m_l, m_s} m_l c_{m_l m_s} |n, l, m_l, m_s\rangle$$

$$\hat{S}_z | \psi \rangle = \hbar \sum_{m_l, m_s} m_s c_{m_l m_s} |n, l, m_l, m_s\rangle$$

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \hbar \sum_{m_l, m_s} m_l |c_{m_l m_s}|^2$$

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \hbar \sum_{m_l, m_s} m_s |c_{m_l m_s}|^2$$

Aus der Theorie: „Projektionstheorem“.

$$\langle \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \rangle = \hbar \cdot g_j \cdot m_j \text{ mit } g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

$$\Delta E_{n,l,m_j} = g_j \mu_B B m_j$$

Aufspaltung in $2j + 1$ Niveaus – „anormaler“ Zeemaneffekt

Wir haben genähert, das Resultat ist gültig für kleine B . Die Zustände $|n, l, j, m_j\rangle$ sind Eigenzustände von \hat{H} , inklusive des Terms $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Damit $|n, l, j, m_j\rangle$ noch näherungsweise Eigenzustände sind, muss $\Delta E_{SB} \gg \Delta E_{ZE}$:

$$\langle \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \rangle \frac{\mu_B}{\hbar} B \ll \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{g_e}{2m_e^2 c^2} \right) \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{\hat{r}^3} \right\rangle}_{-\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_L}$$

$\vec{\mu}_e$: magnetisches Moment des e^-
 \vec{B}_l : B-Feld am Ort des e^-

Die Ungleichung ist erfüllt, wenn das externe angelegte B-Feld \ll ist als das durch den Drehimpuls des e^- verursachte! Größenordnung von $B_L \approx 1T$

ii) Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur magnetisches Moment unter Berücksichtigung der HFS:

$$\vec{\mu} = -\mu_B(\vec{L} + g_e\vec{S})/\hbar + \underbrace{g_I\mu_K\vec{I}/\hbar}_{\text{Beitrag } \ll \text{ als der } \vec{L} \text{ und } \vec{S}}$$

Die „Störung“ hat dieselbe Form wie die Störung der Feinstruktur. Berechne also wieder $\langle \psi | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi \rangle$ mit $|\psi\rangle = |n, l, j, F, m_F\rangle$

$$\Delta E_{ZE-HFS} = g_F \mu_B B m_F \text{ mit } g_F = \left(\frac{1}{2} + \frac{j(j+1) - i(i+1)}{2F(F+1)} \right) g_j$$

$$\Delta E_{ZE-FS} = g_j \mu_B \cdot B \cdot m_j$$

ist gültig für $\Delta E_{ZE-FS} \ll \Delta E_{S-B}$.

$$\Delta E_{ZE-HFS} = g_F \mu_B \cdot B \cdot m_F$$

ist gültig für $\Delta E_{ZE-HFS} \ll \Delta E_{HFS}$.

Der Gültigkeitsbereich für ΔE_{ZE-HFS} ist also $\frac{m_p}{m_e}$ -mal kleiner als für ΔE_{ZE-FS} .

iii) Das Paschen-Back-Regime Wir wollen Aussagen treffen über die Zeeman-Energien bei sehr großen Feldern (hier: $\Delta E_{ZE-HFS} \gg \Delta E_{HFS}$).

$$(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)\mu_B B/\hbar \text{ ist viel bedeutender als } \text{const.} \cdot \hat{I} \cdot \hat{J}$$

Berechne zunächst die Energie für ΔE_{ZE-FS} in der Basis $|n, l, j, m_j\rangle$, dann berechne die kleine Korrektur durch $\text{const.} \cdot \langle \hat{I} \cdot \hat{J} \rangle$.

$$\Delta E_{ZE-HFS-PB} = g_j \mu_B B m_j + A \cdot m_I \cdot m_j$$

Analoges Vorgehen für sehr große Felder sodass $\Delta E_{ZE} \gg \Delta E_{S-B} \rightarrow$ Zeemaneffekt der Feinstruktur („anomaler“ Zeemaneffekt) geht über in „normalen“ Zeemaneffekt und Korrekturen von Größenordnung ΔE_{FS} . (siehe Folien)

$$|n, l, j, F, m_F\rangle = \sum c_{m_j m_I} |n, l, j, m_j, m_I\rangle$$

iv) Vollständige Lösung für beliebige Felder (Breit-Rabi-Formel)

Finde die Eigenzustände und Eigenwerte des gesamten \hat{H} -Operators:

$$\hat{H}_{\text{ges}} |\psi\rangle = E_{\text{ges}} |\psi\rangle$$

Beispiel: Grundzustand des H-Atoms:

$$\hat{H}_{\text{ges}} |\psi\rangle = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{HFS}} + \hat{H}_{\text{ZE}}$$

Jeder Grundzustand kann dargestellt werden als eine Superposition

$$|\psi\rangle = c_1 \left| m_s = \frac{1}{2}, m_I = \frac{1}{2} \right\rangle + c_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + c_3 \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + c_4 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

In Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} & & & \\ & \hat{H}_{\text{ges}} & & \\ & & & \\ & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

Wie berechnen wir die zu \hat{H} gehörende Matrix?

$$\hat{H}_{\text{ZE}} = -g_e \mu_B B \hat{S}_z / \hbar + g_I \mu_K B \hat{I}_z / \hbar$$

\Rightarrow nur diagonale Einträge: $-g_e \mu_B B m_s + g_I \mu_K B m_I$

$$\hat{H}_{\text{HFS}} = A \cdot \hat{I} \cdot \hat{S} = A \cdot (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y + \hat{I}_z \hat{S}_z)$$

nicht diagonale Einträge (paulische Spinmatrizen!)

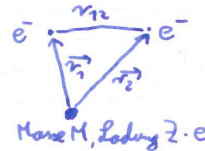
Ergebnis: Eigenwerte lassen sich durch die Breit-Rabi-Formel beschreiben.

Siehe auch den englischen Wikipediaartikel zum Zeemaneffekt:
http://en.wikipedia.org/wiki/Zee-man_effect

13. Vorlesung: Mi, 28.5.2014

6 Atome mit mehreren Elektronen

6.1 Das He-Atom



Näherung, dass $M \gg m_e$; für ${}^4\text{He}$: $\frac{M}{m_e} \approx 7000$.

6.1.1 SGL

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi$$

Die Näherung ignoriert: reduzierte Masse: $m \rightarrow \frac{m_e M}{m_e + M}$ und „Massenpolarisationsterm“ $-\frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}$

6.1.2 Wir schätzen die Energie des Grundzustands

Ignoriere zunächst die Wechselwirkung zwischen den beiden e^- , handle sie anschließend als Störung.

Ohne den Term $\propto \frac{1}{r_{12}}$ können wir die SGL separieren, Ansatz:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2)$$

Erhalte zwei SGL:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \psi_1(\vec{r}_1) = E_1 \psi_1(\vec{r}_1)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi_2(\vec{r}_2) = E_2 \psi_2(\vec{r}_2)$$

$$E = E_1 + E_2$$

Die Lösungen kennen wir vom H-Atom, der Grundzustand $1s$ hat die Energien: $E_{n=1} = -Z^2 \cdot Ry$ mit $Z = 2$ (He).

$$\Rightarrow E = -2 \cdot Z^2 Ry = -8Ry \approx -109eV$$

Gehen davon aus, dass $|\psi_i|^2$ durch die Abstoßung der e^- nicht verändert wird. Energieverschiebung durch die Abstoßung:

$$\Delta E = \left\langle \psi_{1s^2} \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \psi_{1s^2} \right\rangle$$

$$= \iint (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2))^* \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \cdot (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Lösung des Integrals ergibt:

$$\Delta E = \frac{5}{4} Z Ry$$

$$E_g = \left(-2Z^2 + \frac{5}{4} Z \right) Ry = -75eV$$

Der tatsächliche Wert ist: $-79eV$

Behauptung: Für eine beliebige normierte Wellenfunktion $\tilde{\psi}$ ist $\tilde{E} = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq E_0$ (E_0 : Energie des Grundzustands).

Beweis: $\tilde{\psi}$ lässt sich schreiben als:

$$\tilde{\psi} = \sum_n c_n \psi_n$$

mit $\sum_n |c_n|^2 = 1$, wobei $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$.

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

$$\Rightarrow \tilde{E} - E_0 = \sum |c_n|^2 \underbrace{(E_n - E_0)}_{\geq 0} \geq 0$$

Hierauf beruht das außerordentlich wichtige Konzept des Variationsprinzips!

6.1.3 Angeregte Zustände von Helium

Ignoriere zunächst wieder die e⁻-e⁻-Wechselwirkung.

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_1}}_{\hat{H}_1} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_2}}_{\hat{H}_2} = \hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

→ Zustände der Form: $\psi = \psi_{n_1 l_1}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2 l_2}(\vec{r}_2)$ sind eine gültige Lösung mit

$$E = -Z^2 \cdot R_y \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Wie können wir die e⁻-e⁻-Wechselwirkung berücksichtigen?

Einfachster Fall: Ein e⁻ befindet sich nahe am Kern, z.B. 1s, das andere ist hoch angeregt und hält sich weit entfernt vom Kern auf. Es sieht so ein Feld, das einem Kern mit $Z^* = Z - 1$ entspricht.

$$\Rightarrow \psi = \psi_{1s(Z=2)}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{nl(Z=1)}(\vec{r}_2), \quad E = -R_y \left(Z^2 + \frac{(Z-1)^2}{n^2} \right)$$

6.1.4 Symmetrie der Eigenzustände

Ist die oben angegebene Wellenfunktion ein stationärer Zustand?

- Solange die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen ignoriert wird: Ja

- Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen würde zu Oszillationen der Anregung zwischen den beiden Elektronen (dies ist ein sehr qualitatives Argument)

Der Hamiltonoperator ist invariant unter Vertauschung der beiden Teilchen, die durch den Vertauschungsoperator \hat{P}_{12} gegeben ist, definiert durch

$$\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

\hat{H} kommutiert also mit \hat{P}_{12} , so dass die beiden Operatoren gemeinsame Eigenzustände haben. Eigenzustände des Vertauschungsoperators sind symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich des Austauschs der Teilchen,

$$\psi_{EZ}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \hat{P}_{12}\psi_{EZ}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda\psi_{EZ}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \text{ mit } \lambda = \pm 1.$$

Dies ist analog zu den Überlegungen, die wir für den Paritätsoperator $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$ (siehe Doppelpf) gemacht haben.

⇒ Jeder Eigenzustand des He-Atoms ist entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich des Austausches der beiden Elektronen. Sind ein symmetrischer und ein antisymmetrischer Zustand entartet, sind auch beliebige Linearkombinationen Eigenzustände (z.B. die aus 6.1.3).

Mögliche Zustände wären also:

$$\begin{aligned} \psi^S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\vec{r}_2) + \psi_{nl}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1s, nl\rangle + |nl, 1s\rangle) \\ \psi^A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\vec{r}_2) - \psi_{nl}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1s, nl\rangle - |nl, 1s\rangle) \end{aligned}$$

Korrekturen für die e^- - e^- -Wechselwirkung für diese Zustände:

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\left(\langle 1s, nl | \pm \langle nl, 1s | \right) \frac{1}{r_{12}} \left(|1s, nl\rangle \pm |nl, 1s\rangle \right) \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left(2 \left\langle 1s, nl \left| \frac{1}{\hat{r}_{12}} \right| 1s, nl \right\rangle \pm 2 \left\langle 1s, nl \left| \frac{1}{\hat{r}_{12}} \right| nl, 1s \right\rangle \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{\iint (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\vec{r}_2))^* \frac{1}{r_{12}} (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\vec{r}_2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{\text{„direktes Integral“}} \\ & \quad \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{\iint (\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\vec{r}_2))^* \frac{1}{r_{12}} (\psi_{nl}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{\text{„Austauschintegral“}} \end{aligned}$$

Direktes Integral: Abstoßung der Ladungsverteilungen

Austauschintegral: Korrelationen zwischen den beiden Wellenfunktionen \rightarrow symmetrischer und antisymmetrischer Zustand haben unterschiedliche Energie!

Anschauliche Erklärung: $\psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$ für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 \Rightarrow$ für $\psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ist die Wahrscheinlichkeit gleich 0, dass sich die beiden e^- am selben Ort befinden. \Rightarrow weniger Abstoßung!

Anmerkung: Der Grundzustand $\psi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ist symmetrisch.

14. Vorlesung: Mo, 2.6.2014

6.1.5 Spineigenzustände, Ununterscheidbarkeit der Elektronen

Die Wellenfunktion des He beschreibt zwei ununterscheidbare Elektronen. Elektronen sind Fermionen mit Spin $s = 1/2$, also muss die gesamte Wellenfunktion antisymmetrisch sein bezüglich des Austausches der beiden e^- , also:

$$\psi_{\text{ges}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_{\text{ges}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Pauli-Prinzip

Wir haben bisher den Spinfreiheitsgrad ignoriert.

Jedes e^- hat $|\chi\rangle = |s = 1/2, m = \pm 1/2\rangle$, oder $|\uparrow\rangle; |\downarrow\rangle$. Beschreibe zwei e^- : $|\chi(1, 2)\rangle = |m_{s_1} = \pm 1/2\rangle \otimes |m_{s_2} = \pm 1/2\rangle$ Sehr häufig verwendete kompakte Notation: $\{|\uparrow\uparrow\rangle; |\uparrow\downarrow\rangle; |\downarrow\uparrow\rangle; |\downarrow\downarrow\rangle\}$. Der gesamte Zustand ist dann:

$$|\psi_{\text{ges}}(1, 2)\rangle = |\psi_{\text{Ort}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle \otimes |\chi(1, 2)\rangle$$

Dieser Zustand muss nun dem Pauliprinzip gehorchen:

$$|\psi_{\text{ges}}(1, 2)\rangle \stackrel{!}{=} -|\psi_{\text{ges}}(2, 1)\rangle$$

Der Spinzustand muss nun also die umgekehrte Symmetrie des Ortszustands aufweisen.

Symmetrie von ψ_{Spin} :

$$|\uparrow\uparrow\rangle \rightarrow \text{symmetrisch}$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle \rightarrow \text{symmetrisch}$$

$$\hat{P}_{12} |\uparrow\downarrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle \neq |\uparrow\downarrow\rangle$$

$$\hat{P}_{12} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \rightarrow \text{symmetrisch}$$

$$\hat{P}_{12} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \rightarrow \text{antisymmetrisch}$$

Schon wieder: Addition von Drehimpulsen: $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, $m_{s_{1,2}} = \pm \frac{1}{2}$

$$\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2$$

Eigenzustände von \hat{S}^2 und $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$:

$$|S, M_S\rangle = \sum_{m_{s_1}, m_{s_2}} c_{m_{s_1} m_{s_2}} |m_{s_1} m_{s_2}\rangle$$

Tabelle der Clebsch-Gordan-Koeffizienten: Siehe z.B. den Artikel „Table of Clebsch–Gordan coefficients“ in der englischen Wikipedia.

$$|\uparrow\uparrow\rangle = |S = 1, M_S = 1\rangle \quad |\downarrow\downarrow\rangle = |S = 1, M_S = -1\rangle$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = |S = 1, M_S = 0\rangle \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = |S = 0, M_S = 0\rangle$$

$$\begin{aligned} |S = 0, M_S = 0\rangle &\rightarrow \text{„Singulett“ (antisymmetrisch)} \\ |S = 1, M_S = 0, \pm 1\rangle &\rightarrow \text{„Triplet“ (symmetrisch)} \end{aligned}$$

6.1.6 Das Termschema des He-Atoms

Nomenklatur: Grundzustand:

$$\begin{array}{c} \text{Spin-Singulett } (S = 0) \\ \downarrow \\ 1^1\text{S} \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \text{Hauptquantenzahl} \quad \text{Gesamtbahndrehimpuls } (L = 0) \end{array}$$

Einzelne e^- : $1s^2$

Angeregter Zustand:

$$\begin{array}{c} \text{Spin-Triplett} \\ \downarrow \\ 2^3\text{P} \\ \uparrow \quad \uparrow \\ n=2 \quad L=1 \end{array}$$

Ionisationspotential:

$$I_p = E_0(\text{He}^+) - E_0(\text{He}) = -Z^2 R_y + 79\text{eV} \approx -54,5\text{eV} + 79\text{eV} \approx 24,5\text{eV}$$

- Es gibt keine „zweifach“ angeregten Zustände (z.B. $2s^2$), die unterhalb des Kontinuums (Ionisationspotential) liegen. (siehe auch Übungsaufgabe 7.3).
- Die hoch angeregten Zustände $1snl$ haben näherungsweise dieselbe Energie wie die von H (siehe Folien)
- In diesem Regime: Singulett- und Triplet-Zustände haben etwa die gleiche Energie, da die Austauschwechselwirkung vernachlässigbar wird.

6.1.7 Übergänge zwischen Eigenzuständen im He-Atom

- Es gibt *keine* optischen Übergänge wobei $\Delta S \neq 0$! Warum? Verantwortlich für die optischen Übergänge ist der Dipoloperator $e\vec{r}$. Er wirkt nur auf den Ortsfreiheitsgrad $\psi_{\text{Ort}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ eines Zustands.
- Konsequenz aus $\Delta S = 0$: Bei spektroskopischer Untersuchung zeigen sich zwei völlig unabhängige Systeme: Parahelium ($S = 0$) und Orthohelium ($S = 1$)
- Orthohelium kann praktisch nicht in den Grundzustand zerfallen (Lebensdauer $\approx 8000\text{s}$). „Metastabiles *He“

6.1.8 Substruktur des Termschemas von ^4He

- Wichtige Bemerkung: Das bis jetzt beschriebene Termschema berücksichtigt keinerlei Wechselwirkung der Spins untereinander oder mit dem B -Feld! Der Spin kommt bis jetzt im \hat{H} -Operator nicht vor!
- Spin-Bahn-Kopplung: Zustände mit $S = 1$ und $L \neq 0$ haben Feinstruktur.
 - Quantenzahl $J = L \pm 1; J = L$
 - Drei Tripletzustände mit unterschiedlicher Energie!
- Hyperfeinstruktur? $i = 0$ für ^4He , also keine HFS.

^3He : $i = 1/2, g_j = -4, 255 \Rightarrow$ HFS für $S \neq 0$ oder $L \neq 0$

- Zeemaneffekt? Im Grundzustand von $^4\text{He} \rightarrow$ kein Spin, kein Kernspin \rightarrow kein Zeemaneffekt

6.2 Die Alkaliatome

6.2.1 Schalenstruktur und Periodensystem

Pauliprinzip: Zwei identische fermionische Teilchen können nie denselben Quantenzustand einnehmen. D.h., sie müssen sich zumindest in einer Quantenzahl unterscheiden.

Grundzustand: Füge der Reihe nach jeweils e^- in möglichst niedrigen Zuständen hinzu.

Beispiel:

H: $1s$

He: $1s^2$ (Spin Singulett ($|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$))

Li: $1s^2 2s$ ($2s$ - e^- hat deutlich höhere Energie als $1s$, betrachten daher Li^+ ($1s^2$) als „Kern“ mit $Z = 1$, das dritte e^- im $2s$ -Zustand)

Besonders einfach zu beschreiben: Die weiteren Alkaliatome:

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ (die e^- im $3d$ -Zustand fehlen!) Warum? \rightarrow dessen Energie wäre höher als die des $4s$ Zustands (s. nächster Abschnitt)!

6.2.2 Die Zentralfeldnäherung

Für ein Atom mit N e^- ist:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underbrace{\sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\approx S(r_i)} \right)$$

Für jedes einzelne e^- : Gehe von einer sphärisch symmetrischen Ladungsverteilung aller anderen e^- aus, die zusammen ein effektives Potential $S(r_i)$ verursachen.

Zentralfeldnäherung: Jedes e^- sieht $V_{\text{ZF}}(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i)$

$$\Rightarrow H_{\text{ZF}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} + V_{\text{ZF}} \right)}_{H_i}$$

Schrödingergleichung $H_{\text{ZF}}\psi_{\text{Atom}} = E_{\text{Atom}}\psi_{\text{Atom}}$ separiert:

$$\psi_{\text{Atom}} = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \dots \cdot \psi_N \quad H_i \psi_i = E_i \psi_i$$

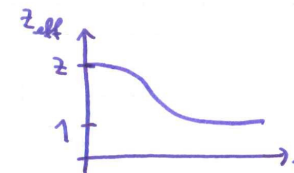
Winkelteil: Wie H-Atom

Radialteil: Erinnerung an radiale Wellengleichung beim H-Atom:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{ZF}}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) u_{n,l} = E_{n,l} u_{n,l}$$

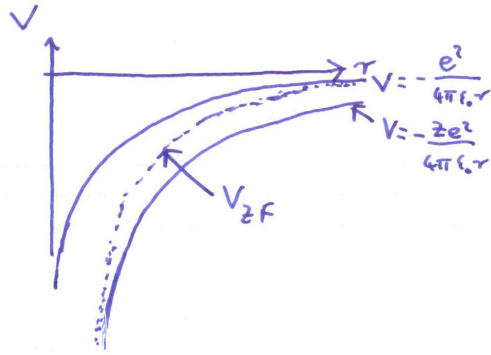
Anders als beim H-Atom werden die $E_{n,l}$ von l abhängen!

Wie erhält man V_{ZF} ? „Schätze“ eine Ladungsverteilung:



Für $r \rightarrow 0$: $Z_{\text{eff}} \rightarrow Z$

Für $r \rightarrow \infty$: $Z_{\text{eff}} \rightarrow 1$



$V_{ZF}(r)$ interpoliert zwischen $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ und $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Jetzt: Löse die radiale Wellengleichung numerisch, minimiere Grundzustandsenergie durch Variation von V_{ZF} .

Zusätzlich ist noch zu beachten, dass die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss (unter Austausch zweier beliebiger e^-)!

Wir brauchen einen Mechanismus, der aus unserem Ansatz ψ_{Atom} eine komplett antisymmetrische Wellenfunktion macht:

- beim He: $1s, nl$: $\psi_{1s}(r_1)\psi_{nl}(r_2) \pm \psi_{nl}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$
- bei vielen Koordinaten: Slaterdeterminante

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

(siehe z.B. „Slater-Determinante“ auf Wikipedia)

6.2.3 Quantendefekt

Empirische Beobachtung: Die Energieniveaus des am schwächsten gebundenen e^- in Alkaliatomen lässt sich sehr gut beschreiben durch

$$E_{nl} = -R_y \cdot \left(\frac{1}{n - \delta_l} \right)^2$$

mit Quantendefekt δ_l . E_{nl} hängt von l ab!

z.B. für Na: $\delta_0 = 1,37$, $\delta_1 = 0,88$, $\delta_2 = 0,01$, $\delta_l \approx 0$ für $l > 2$

Warum ist der „Quantendefekt“ besonders groß für $l = 0$, warum verschwindet er für $l > 2$?

Kleines $l \rightarrow$ große Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe am Kern \rightarrow geringere Abschirmung des Kerns durch die e^- -Hülle!

Signifikante Absenkung insbesondere des s-Niveaus gegenüber p,d,...
 \Rightarrow Übergänge im sichtbaren Bereich für:

2s \rightarrow 2p (Li) (671nm)

3s \rightarrow 3p (Na) (589nm)

15. Vorlesung: Mi, 4.6.2014

6.3 Die wichtigsten Energieniveaus eines Alkaliatoms

am Beispiel ${}^6\text{Li}$:

Grundzustand

$$\underbrace{1s^2}_{\text{Spin } 0} \underbrace{2s}_{\text{Spin } 1/2} \rightarrow 2\overset{\downarrow}{S}_{1/2} \quad \begin{matrix} \text{Gesamtbahndrehimpuls } L=0 \\ \uparrow \\ \text{Gesamtdrehimpuls } J=1/2 \end{matrix}$$

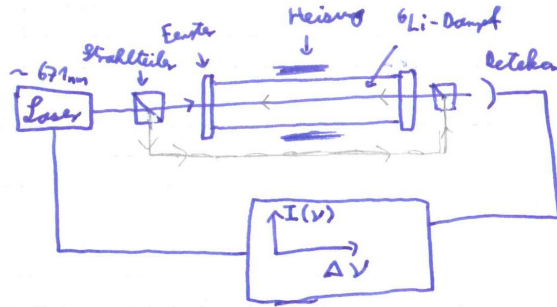
1. elektronisch angeregter Zustand

$$1s^2 2p$$

Erinnerung H-Atom: 2s-2p Zustände sind fast entartet. $2s_{1/2}$ - $2p_{1/2}$ unterscheiden sich nur durch Lambshift.

In Li: $2S_{1/2} \rightarrow 2P$ Übergang: Licht mit $\lambda = 671\text{nm}$ (Quantendefekt!)

Experiment



Beobachte zwei Absorptionslinien von Li: $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ bei $\lambda = 670.99236nm$ und $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ bei $\lambda = 670.97713nm$

Woher kommt die beobachtbare Linienbreite (ca. 1GHz)? → Dopplerverbreiterung, Dopplereffekt: $\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{v}{c}$. Geschwindigkeitsverteilung (in einer Dimension) $p(v_z) \propto \exp(-1/2mv^2/kT)$

Dopplerfreie Spektroskopie: Erlaubt es uns, Übergänge genauer als mit Dopplerbreite aufzulösen. Wir überlagern dem „Probestrahl“ einen intensiven, gegenläufigen „Pumpstrahl“. Die Dopplerverschiebung hat nun für ein einzelnes Atom für die gegenläufigen Strahlen das entgegengesetzte Vorzeichen. Für Atome mit $v_z = 0$ ist das Laserlicht aus beiden Richtungen resonant. Da der „Pumpstrahl“ die Atome mit seiner hohen Intensität „sättigt“, wird die Absorption für den Probestrahl reduziert. Man beobachtet noch weitere Linien: Ist die Laserfrequenz genau zwischen zwei Übergängen, also $\nu_L = (\nu_1 + \nu_2)/2$, so ist für Atome mit der Geschwindigkeit $\frac{v}{c} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{2\nu_L}$ einer der beiden Strahlen mit dem Übergang mit ν_1 , der andere mit dem mit ν_2 resonant. Dies führt üblicherweise zu einer höheren Absorption, da ein Entvölkern der zum Übergang gehörenden Grundzustände verhindert wird. Mehr Details im Kapitel zur Laserspektroskopie.

Hyperfeinstruktur des Grundzustands:

$$J = 1/2, i = 1 (^6Li) \Rightarrow F = 1/2, 3/2$$

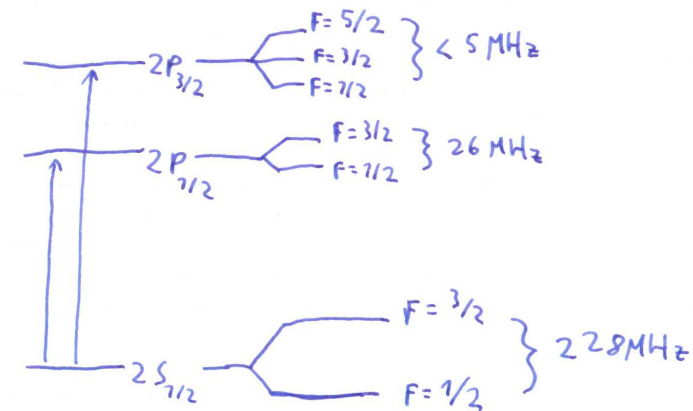
$$E_{(F=3/2)} - E_{(F=1/2)} = h \cdot 228.2MHz$$

Hyperfeinstruktur des angeregten Zustands: sehr viel kleiner:

$$2P_{1/2} \rightarrow \Delta E_{HFS} \approx 26MHz$$

$$2P_{3/2} \rightarrow \Delta E_{HFS} < 5MHz$$

Außerdem im Experiment zu beobachten: „Isotopenverschiebung“. Dampfzelle ist „verunreinigt“ mit 7Li , dessen Spektrum ist zu erkennen mit ca. 10GHz Verschiebung. Ursache? Zum größten Teil reduzierte Masse! Weiterer wesentlicher Unterschied: Kernspin $i = 3/2$ sorgt für andere Hyperfeinstruktur.



16. Vorlesung: Mi, 11.6.2014

6.4 Atome mit mehreren aktiven Elektronen

In einer komplett gefüllten Unterschale nl addieren sich Bahndrehimpuls und Spin zu null. Bsp: $1s^2$; $2p^6$; $3d^{10}$.

→ Die Eigenschaften eines Atoms werden im wesentlichen bestimmt durch die „aktiven“ Elektronen in halb gefüllten Schalen, diese sind

auch viel schwächer an den Kern gebunden und bestimmen damit die Ionisierungsenergie.

6.4.1 Das LS-Kopplungsschema

Ziel: Eigenzustände der Atome sinnvoll klassifizieren.

Zwei wichtige Energiebeiträge:

1. Korrekturen zur Zentralfeldnäherung (siehe 6.2.2)

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} + V_{ZF}(r_i) + \underbrace{\left(\sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - S(r_i) \right)}_{\hat{H}_{re}} \right]$$

\hat{H}_{re} : residuelle elektrostatische Wechselwirkung

2. Spin-Bahn-Wechselwirkung der einzelnen e^-

$$H_{S-B} = \sum_{i=1}^N c(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

(Für gefüllte Unterschalen heben sich diese Terme weg.)

Erinnerung an das He-Atom Eigenzustände sind bestimmt durch:

- elektronische Anregung (Quantenzahl n)
- Bahndrehimpuls L
- Gesamtspin S

Spin-Bahn-Kopplung ist ein kleiner Effekt, wir ignorieren ihn zunächst.

Wende das Schema des He-Atoms auf mehrere e^- an:

Gesamtbahndrehimpuls $\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i$ ist Erhaltungsgröße, also

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0 \quad [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$$

Genauso für $\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i$ (kommt im \hat{H} -Operator ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung gar nicht vor!):

$$[\hat{S}^2, \hat{H}] = 0 \quad [\hat{S}_z, \hat{H}] = 0$$

⇒ Die Eigenzustände von \hat{H} können beschrieben werden durch

$$|L, M_L; S, M_S\rangle$$

(L - S -Kopplungsschema, Russel-Saunders-Kopplung)

Mögliche Eigenzustände müssen die Regeln zur Kopplung von Drehimpulsen und dem Pauliprinzip genügen. Bsp:

He: $1s^2 |0, 0; 0, 0\rangle: {}^1S$
 $1s2s |0, 0; 0, 0\rangle$ oder $|0, 0; 1, (\pm 1, 0)\rangle: {}^1S, {}^3S$
 Si: $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2}_{L=0; S=0}$ (man gibt oft nur $3p^2$ an)

Zwei äquivalente e^- mit $l = 1 \Rightarrow L = 0, 1, 2$

$$s = 1/2 \Rightarrow S = \begin{matrix} 0 & , & 1 \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{antisymm.} & & \text{symm.} \end{matrix}$$

$$|L = 0, M_L = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|m_{l_1} = 1, m_{l_2} = -1\rangle - |0, 0\rangle + |-1, 1\rangle) \text{ (symm.)}$$

$$|L = 1, M_L = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, -1\rangle - |-1, 1\rangle) \text{ (antisymmetrisch)}$$

$$|L = 2, M_L = 2\rangle = |1, 1\rangle \text{ (symmetrisch)}$$

(Mit Clebsch-Gordan Koeffizienten!) ⇒ Die $3p^2$ -Konfiguration des Si hat die Terme:

$$\begin{matrix} \text{antisymm.} \\ \downarrow \\ {}^1S \quad {}^1D \quad {}^3P \\ \uparrow \\ \text{symm.} \end{matrix}$$

Welcher von diesen ist der Grundzustand?

Empirische Hundsche Regeln (für Grundzustand):

1. Der Zustand mit größtmöglichem Gesamtspin S hat die niedrigste Energie.

Anschaulich: e^- mit gleicher Ausrichtung des Spins haben wenig räumlichen Überlapp \rightarrow weniger Abstoßung

2. Bei maximalem S hat die Konfiguration mit maximalen L die niedrigste Energie.

Anschaulich: Bei gleicher Ausrichtung von \vec{l}_i begegnen sich die Elektronen möglichst selten \rightarrow weniger Abstoßung

Zurück zur S-B-Kopplung als kleine Störung Bemerkung: Die Zustände ^{2S+1}L sind ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung $(2S+1)(2L+1)$ -fach entartet.

Wie bei der Feinstruktur des H-Atoms: \hat{L}_z, \hat{S}_z kommutieren nicht mit $\hat{S}_i \cdot \hat{L}_i$, aber

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$$

(der Gesamtdrehimpuls ist Erhaltungsgröße ohne externes Feld!) und \hat{J}_z kommutieren mit \hat{H}_{ges} .

Neue Eigenzustände sind dann statt $|L, M_L; S, M_S\rangle \rightarrow |L, S, J, M_J\rangle$

$$\Rightarrow E_{S-B} = \text{const.} \cdot \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = \text{const.} \cdot (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

Vorzeichen von E_{S-B} ?

3. Hundsche Regel: Ist die äußerste Schale halb oder weniger gefüllt, ist der Zustand mit niedrigstem J der Grundzustand, andernfalls ist es der Zustand mit maximalem J .

Bsp. Si: 3P_0 ist der Grundzustand

↑
Gesamtdrehimpuls J

6.4.2 Das j-j-Kopplungsschema

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung hat die Form:

$$\hat{H}_{S-B} = \sum c \hat{S}_i \cdot \hat{L}_i$$

Warum koppeln nicht die einzelnen e^- zu \hat{j}_i , sodass dann $\hat{J} = \sum_i \hat{j}_i$?

Betrachte $\hat{H}_{ZF} + \hat{H}_{SB}$, ignoriere \hat{H}_{re} :

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} + V_{ZF} + c \cdot \hat{s}_i \cdot \hat{l}_i$$

Für eine e^- -Konfiguration: sp $\rightarrow j_1 = 1/2; j_2 = 1/2, 3/2$

\rightarrow zwei Zustände $(j_1, j_2) = (1/2, 1/2) (J = 0, 1)$
 $(1/2, 3/2) (J = 1, 2)$

Entartung von Zuständen mit unterschiedlichen J wird aufgehoben, wenn man Störung durch \hat{H}_{re} betrachtet:

$$\langle (j_1, j_2)_J | \hat{H}_{re} | (j_1, j_2)_J \rangle$$

für das He-Atom? Man hätte 4 verschiedene Zustände für $1s2p$:

$(1/2, 1/2)_0; (1/2, 1/2)_1; (1/2, 3/2)_1; (1/2, 3/2)_2$

statt 1P_1 (Singulett); $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ (Triplet) \leftarrow passt viel besser!

Für leichte Atome wie Helium ist \hat{H}_{re} (Austauschintegral!) eine viel bedeutendere Störung als \hat{H}_{S-B} , während die Situation bei schweren Kernen umgedreht wird ($\hat{H}_{S-B} \propto \sim Z^2$)

17. Vorlesung: Mo, 16.6.2014

7 Wechselwirkung von Atomen mit Licht

Die Wechselwirkung der Atome mit einem Lichtfeld wird prinzipiell durch drei Beiträge zum Hamiltonoperator beschrieben: Für das Lichtfeld \hat{H}_L , für das Atom \hat{H}_A selbst, und die Wechselwirkung \hat{H}_{AL} zwischen den beiden :

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_A + \hat{H}_{AL}$$

7.1 Hamiltonoperator

7.1.1 Semiklassische Beschreibung des Lichtfelds

Wir werden hier die klassische Beschreibung des Lichtfelds als elektromagnetische Welle verwenden.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \cdot \vec{\epsilon} \cdot \cos(kz - \omega_L t)$$

E_0 Feldamplitude

$\vec{\epsilon}$ Polarisationsvektor, z.B. $\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

$k = 2\pi/\lambda$ Wellenzahl

ω_L Lichtfrequenz

Wollte man das Lichtfeld quantenmechanisch beschreiben wäre der Hamiltonoperator

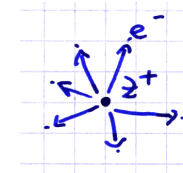
$$\hat{H}_L = \hat{n} \hbar \omega_L$$

mit \hat{n} Photonenzahloperator für die Anzahl Photonen in einer Mode. Um ein kohärentes Lichtfeld, wie das oben angegebene klassische Feld

korrekt zu beschreiben benötigt man nicht eine genaue Photonenzahl, sondern ein kohärenten Zustand ganz ähnlich dem wie man ihn vom harmonischen Oszillator kennt, der aus einer Vielzahl unterschiedlicher Anregungszustände besteht. Bem.: Der Vergleich ist sehr weitreichend, offensichtlichste Parallele ist das äquidistante Energiespektrum.

Für große Photonenzahlen ist die klassische Beschreibung der EM-Welle sehr ähnlich dem quantenmechanischen Verhalten, wir beschreiben das Feld durch eine konstante Photonenzahl, es genügt daher, den Beitrag des Lichtfelds zum Hamiltonoperator durch eine Konstante zu beschreiben.

7.1.2 Das Atom in Zweiniveunäherung



Für das Atom verwenden wir den bekannten Hamiltonoperator \hat{H}_A Wir wählen die Frequenz des Lichtfelds so, dass

$$\hbar \omega_L \sim \hbar \omega_{21} = E_{(n', l', m')} - E_{(n, l, m)}$$

Nenne $|1\rangle = |n, l, m\rangle$, $|2\rangle = |n', l', m'\rangle$. Die Idee der Zweiniveunäherung ist, dass nur diese beiden Zustände durch das Lichtfeld gekoppelt werden, und deshalb die anderen Zustände keine Rolle spielen.

$$\hat{H}_A |1\rangle = E_1 |1\rangle \quad \hat{H}_A |2\rangle = E_2 |2\rangle = 0$$

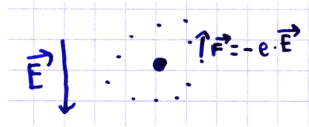
Allgemeiner Zustand (in dieser Näherung):

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) |1\rangle \cdot e^{-i\omega_1 t} + c_2(t) |2\rangle \cdot e^{-i\omega_2 t}$$

$c_1(t), c_2(t)$: komplexe Wahrscheinlichkeitsamplituden mit $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$.

7.1.3 Dipolnäherung

Elektromagnetische Welle mit $\lambda \approx 500nm$ (sichtbar).
 Vergleiche mit der Größe eines Atoms: Skala $\approx 1a_0$ (Bohrradius) $\approx 0.5\text{\AA} = 0.05nm$
 → Faktor 10000 Unterschied!
 → E-Feld ist im Raum ungefähr konstant über die Ausdehnung des Atoms. Atome sehen räumlich konstantes, in der Zeit variierendes Feld.



Energie der Elektronen im E-Feld:

$$E_{\vec{E}} = -e\vec{E} \cdot \underbrace{\sum_i \vec{r}_i}_i = -e\vec{r} \cdot \vec{E} = -\vec{d} \cdot \vec{E}$$

Schwerpunkt \vec{r}

\vec{d} ist hier das Dipolmoment des Atoms. In dieser Näherung ergibt sich der Hamiltonoperator für die Atom-Lichtwechselwirkung durch Ersetzen von \vec{r} mit \hat{r} als:

$$\Rightarrow \hat{H}_{AL} = -\hat{d} \cdot \vec{E}(t) \quad \text{Dipolnäherung}$$

mit \hat{d} Dipoloperator.

7.2 Schrödingergleichung für die Atom-Lichtwechselwirkung

Löse SGL:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_A + \hat{H}_{AL}) |\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar ((\dot{c}_1(t) + c_1(t)(-i\omega_1)) |1\rangle e^{-i\omega_1 t} + (\dot{c}_2(t) + c_2(t)(-i\omega_2)) |2\rangle e^{-i\omega_2 t}) =$$

$$= \underbrace{\hat{H}_A c_1 |1\rangle e^{-i\omega_1 t} + \hat{H}_A c_2 |2\rangle e^{-i\omega_2 t}}_{c_1 E_1 e^{-i\omega_1 t}} + \hat{H}_{AL} c_1 |1\rangle e^{-i\omega_1 t} + \hat{H}_{AL} c_2 |2\rangle e^{-i\omega_2 t}$$

$$\Rightarrow i\hbar (\dot{c}_1(t) |1\rangle e^{-i\omega_1 t} + \dot{c}_2(t) |2\rangle e^{-i\omega_2 t}) = \hat{H}_{AL} c_1 |1\rangle e^{-i\omega_1 t} + \hat{H}_{AL} c_2 |2\rangle e^{-i\omega_2 t}$$

Differentialgleichung für $c_2(t)$ bzw. $c_1(t)$ durch Projektion auf $|1\rangle$ bzw. $|2\rangle$, das heißt Multiplikation mit $\langle 1|$ bzw. $\langle 2|$.

$$\langle 2| \dots \Rightarrow i\hbar \dot{c}_2(t) e^{-i\omega_2 t} = \underbrace{\langle 2|\hat{H}_{AL}|1\rangle}_{(i)} c_1(t) e^{-i\omega_1 t} + \underbrace{\langle 2|\hat{H}_{AL}|2\rangle}_{(ii)} c_2(t) e^{-i\omega_2 t}$$

(mit $\langle 2|1\rangle = 0, \langle 1|1\rangle = 1$)

$$(ii) = \langle 2|\hat{H}_{AL}|2\rangle = E_0 \vec{\epsilon} \cdot \cos(\omega_L t) \langle 2| -e\hat{r}|2\rangle \quad (1)$$

$$= -eE_0 \vec{\epsilon} \cos(\omega_L t) \int \underbrace{\psi_{n',l',m'}^* \vec{r} \psi_{n',l',m'}}_{\text{unterschiedliche Parität}} d\vec{r} = 0$$

\dot{c}_2 ist nur $\neq 0$ wenn $\langle 2|\hat{H}_{AL}|1\rangle \neq 0!$

$$(i) = \langle 2|\hat{H}_{AL}|1\rangle = eE_0 \vec{\epsilon} \cdot \cos(\omega_L t) \underbrace{\langle 2|\hat{r}|1\rangle}_{\text{Dipolmatrixelement } \vec{d}_{21}}$$

Falls $\vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{21} \neq 0$ können Übergänge zwischen den beiden Zuständen induziert werden.

18. Vorlesung: Mi, 18. 6.2014

7.3 Rabi-Oszillationen

Im folgenden werden wir die gekoppelten Differentialgleichungen für c_1 und c_2 lösen.

$$i\dot{c}_2(t) = \frac{1}{\hbar} \langle 2|\hat{H}_{AL}|1\rangle c_1(t) e^{i\omega_{21}t}$$

$$i\dot{c}_1(t) = \frac{1}{\hbar} \langle 1 | \hat{H}_{AL} | 2 \rangle c_e(t) e^{-i\omega_{21}t}$$

$$\frac{1}{\hbar} \langle 1 | \hat{H}_{AL} | 2 \rangle = \underbrace{\cos(\omega_L t) e E_0 \vec{\varepsilon} \cdot \langle 1 | \hat{r} | 2 \rangle}_{\text{Rabifrequenz } (\Omega)} \cdot \frac{1}{\hbar}$$

mit $\cos(\omega_L t) = \frac{1}{2} (e^{+i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t})$:

$$i\dot{c}_2(t) = c_1(t) \left(e^{i(\omega_L + \omega_{21})t} + e^{i(\omega_{21} - \omega_L)t} \right) \frac{\Omega^*}{2}$$

Wir betrachten die Situation, dass $\omega_L \approx \omega_{21}$, also $\omega_L + \omega_{21} \gg |\omega_L - \omega_{21}| = \delta$.

→ $(\omega_L + \omega_{21})$ -Term führt zu schnellem oszillatorischen Verhalten, das sich wegmittelt (Rotating wave approximation).

$$\Rightarrow i\dot{c}_2(t) = c_1(t) e^{i\delta t} \cdot \frac{\Omega^*}{2}$$

$$i\dot{c}_1(t) = c_2(t) e^{-i\delta t} \cdot \frac{\Omega}{2}$$

Für $c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$:

$$c_2(t) = -i \frac{\Omega}{\Omega_{\text{eff}}} \sin\left(\frac{\Omega_{\text{eff}} t}{2}\right) e^{-i\frac{\delta}{2}t} \quad \text{mit } \Omega_{\text{eff}} = \sqrt{\Omega^2 + \delta^2}$$

$$c_1(t) = \left(\cos\left(\frac{\Omega_{\text{eff}} t}{2}\right) + \frac{i\delta}{\Omega_{\text{eff}}} \sin\left(\frac{\Omega_{\text{eff}} t}{2}\right) \right) e^{-i\frac{\delta}{2}t}$$

$$\Rightarrow |c_2(t)|^2 = \left| \frac{\Omega}{\Omega_{\text{eff}}} \right|^2 \sin^2\left(\frac{\Omega_{\text{eff}} t}{2}\right) \quad |c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2$$

Für $\delta = 0$:

$$|c_2|^2 = \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right)$$

$$|c_1|^2 = 1 - \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right)$$

→ Rabioszillation zwischen $|2\rangle$ und $|1\rangle$ mit Rabifrequenz

$$\Omega = \frac{eE_0}{\hbar} \vec{\varepsilon} \cdot \langle 1 | \hat{r} | 2 \rangle$$

π - und $\pi/2$ -Pulse Für $\delta = 0$.

Lichtpulse der Dauer $t_\pi = \frac{\pi}{\Omega}$ → invertiert die Population! (kehrt die Wahrscheinlichkeiten $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ um)

$t_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\Omega}$ → erzeugen kohärente Superposition von $|2\rangle$ und $|1\rangle$:

$$\sqrt{\frac{1}{2}}(|1\rangle - i|2\rangle) \text{ aus } |1\rangle$$

$$\text{oder } |1\rangle, |2\rangle \text{ aus } \sqrt{\frac{1}{2}}(|1\rangle \pm i|2\rangle)$$

7.4 Dipolwahlregeln

Wir suchen nach Regeln, wann $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{d}_{21} = 0$ (nicht erlaubter Übergang), bzw. $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{d}_{21} \neq 0$ (erlaubter Übergang). Für eine gegebene Polarisation $\vec{\varepsilon}$ trägt nur die Projektion von $\vec{d} = e\hat{r}$ auf $\vec{\varepsilon}$ bei:

$$\vec{\varepsilon} \cdot \langle 2 | \hat{r} | 1 \rangle = \int \psi_2^*(\vec{r}) \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} \psi_1(\vec{r}) d\vec{r}$$

Um die Analyse zu erleichtern schreibe einen beliebigen Polarisationsvektor $\vec{\varepsilon}$ als

$$\vec{\varepsilon} = A_{\sigma^-} \cdot \frac{\vec{e}_x - i\vec{e}_y}{\sqrt{2}} + A_\pi \cdot \vec{e}_z + A_{\sigma^+} \cdot \left(-\frac{\vec{e}_x + i\vec{e}_y}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{\sigma^-} - A_{\sigma^+}) \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}(A_{\sigma^-} + A_{\sigma^+}) \\ A_{\pi} \end{pmatrix}$$

A_{σ^-} entspricht σ^- - (linkshändig-zirkulär)-polarisiertem Licht
 A_{σ^+} entspricht σ^+ - (rechtshändig-zirkulär)-polarisiertem Licht
 A_{π} entspricht linear-polarisiertem Licht

Beispiel: σ^- -polarisiertes Licht:

$$\vec{\varepsilon}_{\sigma^-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}$$

Lichtwelle:

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \operatorname{Re} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \cdot e^{i(kz - \omega t)} \right\} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos(kz - \omega t) \\ \sin(kz - \omega t) \\ 0 \end{pmatrix}$$

→ \vec{E} dreht sich im Uhrzeigersinn, wenn man auf den Strahl schaut.

Zerlege \vec{r} in entsprechende Komponenten: in Kugelkoordinaten

$$\vec{r} = r(\sin \theta \cos \varphi \vec{e}_x + \sin \theta \sin \varphi \vec{e}_y + \cos \theta \vec{e}_z)$$

Drücke Funktionen von θ, φ in sphärischen Harmonischen (Kugel-flächenfunktionen) aus:

$$\sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}(Y_{1,-1} - Y_{1,1})$$

$$\sin \theta \sin \varphi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}}(Y_{1,-1} + Y_{1,1})$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,0}$$

$$\Rightarrow \vec{r} = r\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left(Y_{1,-1}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y) + Y_{1,1}(-\vec{e}_x + i\vec{e}_y) + \sqrt{2} \cdot Y_{1,0} \vec{e}_z \right)$$

$$\Rightarrow \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\underbrace{A_{\sigma^-}}_{=:A_{-1}} \cdot Y_{1,-1} + \underbrace{A_{\sigma^+}}_{=:A_1} \cdot Y_{1,1} + \underbrace{A_{\pi}}_{=:A_0} \cdot Y_{1,0} \right)$$

mit $\frac{\vec{e}_x + i\vec{e}_y}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\vec{e}_x - i\vec{e}_y}{\sqrt{2}} = 1$; $(\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) \cdot (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y) = 0$.

$$\Rightarrow \int \psi_e^*(\vec{r}) \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} \psi_g(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \sum_{q=-1}^1 \int R_{n'l'}^* R_{nl} \cdot r \cdot r^2 dr \cdot A_q \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int Y_{l'm'}^* Y_{lm} Y_{1q} d\Omega}_{A_{l'm'lm}^q}$$

Integral ausrechnen (Mathematik):

$$\Rightarrow A_{l'm'lm}^q \propto \underbrace{\langle l', m'; 1, -q | l, m \rangle}_{\text{Clebsch-Gordon-Koeffizienten}}$$

Ursprung: Addition von Drehimpulsen: Photon hat Spin 1.

Auswahlregeln für m

$$\langle l'm'; 1, -q | l, m \rangle \neq 0 \text{ falls } m' + (-q) = m \Leftrightarrow m' = m + q \Leftrightarrow \Delta m = q$$

$$\begin{aligned} \sigma^+ \text{-Pol.: } \Delta m &\stackrel{!}{=} 1 \\ \sigma^- \text{-Pol.: } \Delta m &\stackrel{!}{=} -1 \\ \pi \text{-Pol.: } \Delta m &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Auswahlregeln für l

$$\int Y_{l'm'}^* \cdot \underbrace{Y_{1q}}_{\text{ungerade}} \cdot Y_{lm} d\Omega$$

⇒ $Y_{l'm'}^* \cdot Y_{lm}$ muss ungerade sein, damit $A_{l'm'lm} \neq 0$
 ⇒ $l \neq l'$, damit $A_{l'm'lm} \neq 0$.

Außerdem: Aus der Addition der Drehimpulse folgt $l' = (l \pm 1), (l + 0)$.
 Da $l' - l \neq 0$ ist also

$$l' - l = \Delta l = \pm 1$$

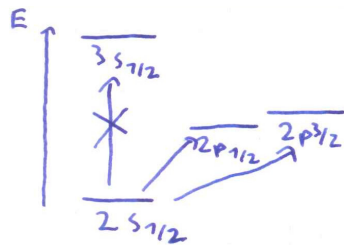
Auswahlregeln mit L-S-Kopplung

$$\vec{d}_{21} = e \underbrace{\langle n', l', j', m'_j |}_{\sum \dots} \hat{r} \underbrace{| n, l, j, m_j \rangle}_{\sum_{m_l, m_s} c_{m_l m_s} | n, l, m_l \rangle | s, m_s \rangle}$$

Bedingungen, damit $\vec{d}_{21} \neq 0$:

- $l' = l \pm 1$
- $s' = s$ (\hat{r} wirkt nicht auf $|s, m_s\rangle$)
- $j' = j \pm 1$ oder $j' = j$, nicht aber $j' = j = 0$

Beispiel:

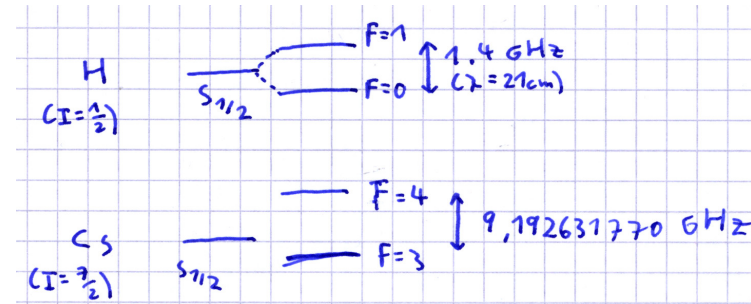


19. Vorlesung: Mo., 23.6.2014

7.5 Magnetische Dipolübergänge

Elektrische Dipolübergänge zwischen Hyperfein-Zuständen des Grundzustands sind verboten, da $\Delta l = 0$.

Beispiele:



Der Hyperfeinstrukturübergang des Cäsiums ist unser Zeitstandard.
 Es findet eine Wechselwirkung des B-Feldes mit dem magnetischen Moment des Atoms statt:

$$\vec{B} = B_0 \vec{e}_z \cos \omega t$$

Die Korrektur zum Hamiltonoperator ist: (Wechselwirkungsoperator)

$$\hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}$$

Im Grundzustand von H und Cs ist $\hat{\vec{\mu}} \propto \hat{\vec{S}}$.

Analog zu elektrischen Dipolübergängen wird die Rabi-Frequenz

$$\Omega = \frac{\langle 1 | -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} | 2 \rangle}{\hbar}$$

$$\approx B_0 g_e \frac{\mu_B}{\hbar^2} \langle 1 | \hat{S}_z | 2 \rangle \cos \omega t$$

unter Vernachlässigung des Kernmagnetons μ_N .

Auswahlregeln \hat{S}_z kommutiert mit \hat{r} , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 .

$\langle n', l', j', F', M_{F'} | \hat{S}_z | n, l, j, F, M_F \rangle \neq 0$ bedingt:

$$\Delta n = \Delta l = \Delta s = 0$$

$$\Delta F = \pm 1, 0 \quad (0 \not\rightarrow 0)$$

$$\Delta j = \pm 1, 0 \quad (0 \not\rightarrow 0)$$

(Überlegungen gleich wie für \vec{d}_{21})

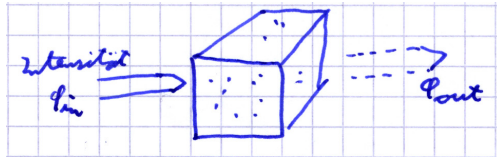
Wesentlicher Unterschied zu elektrischen Dipolübergängen: keine Paritätsänderung.

Bemerkung: Bei der Kernspinresonanz wirkt das magnetische Wechselfeld auf das magnetische Moment des Kerns. Die damit verbundenen Matrixelemente sind aufgrund des sehr viel kleineren mag. Moments entsprechend kleiner, ansonsten sind für die Übergänge ähnliche Überlegungen anzustellen.

8 Laser- und Laserspektroskopie

8.1 Laser

(LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)



Intensität:

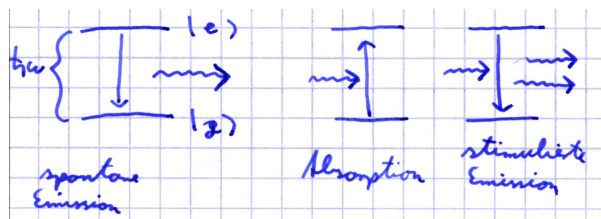
$$I = \underbrace{\frac{\# \text{ Photonen}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}}_{\text{Photonenfluss } \Phi} \cdot \hbar\omega$$

N_g : Anzahl Atome im Grundzustand $|g\rangle$. N_e : Anzahl Atome im angeregten Zustand $|e\rangle$.

Ziel: $\Phi_{out} > \Phi_{in}$

8.1.1 Ratengleichungen

Mikroskopische Beschreibung im thermischen Gleichgewicht Es gibt drei verschiedene Arten von Übergängen: (eigentlich nur zwei, da die spontane Emission eine stimulierte Emission mit Vakuumfluktuationen ist)



Die spontane Emissionsrate hängt nicht von der Intensität des vorhandenen Feldes ab, die stimulierte Absorption und Emission schon (Rabi-frequenz!) Man kann eine Ratengleichung aufstellen für die Besetzung des Grundzustands:

$$\frac{dN_g}{dt} = \overbrace{A_{eg} \cdot N_e}^{\text{spontane Em.}} - \overbrace{B_{ge} \cdot \bar{W} \cdot N_g}_{\text{Absorption}} + \overbrace{B_{eg} \cdot \bar{W} \cdot N_e}_{\text{stimulierte Em.}}$$

mit A_{eg} : spontane Emissionsrate, B_{ge}, B_{eg} : Einsteinkoeffizienten, \bar{W} : spektrale Energiedichte.

Zusammenhang zwischen spontaner Rate und stimulierten Raten wird durch Quantenfeldtheorie bestimmt.

Wir folgen hier einer Überlegung Einsteins, die uns das entscheidende Ergebnis auf einfache Weise liefert: Betrachte Atome im Gleichgewichtszustand mit Schwarzkörperstrahlung, die spektrale Energiedichte \bar{W} ist gegeben durch:

$$\bar{W} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1},$$

(Plancksches Strahlungsgesetz für Schwarzkörperstrahlung)

Im Gleichgewicht gilt:

$$\begin{aligned} \frac{dN_g}{dt} &= 0 \\ \Rightarrow \bar{W} &= \frac{A_{eg}}{B_{eg}} \frac{N_g}{N_e} \frac{B_{ge}}{B_{eg}} - 1 \end{aligned}$$

Außerdem gilt:

$$\frac{N_e}{N_g} = \frac{g_e}{g_g} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

(Boltzmannfaktor mit g_e, g_g : Entartungsgrade)

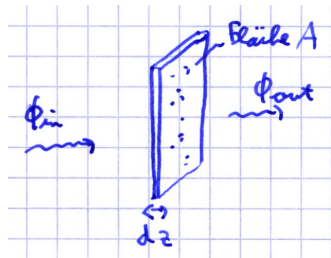
$$\Rightarrow A_{eg} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{eg}; \quad B_{eg} = \frac{g_g}{g_e} B_{ge}$$

Zusammenhang mit dem Dipolmatrixelement $\hat{d}_{eg} = e \langle e | \hat{r} | g \rangle$:

$$B_{ge} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\hat{d}_{eg}|^2$$

(für zufällige Orientierung der Atome)

Änderung des Photonenflusses nach einer dünnen Scheibe



$$dN_g = -B_{ge} \bar{W} N_g dt + B_{eg} \bar{W} N_e dt$$

Jedes Atom, das vom angeregten in den Grundzustand emittiert wird emittiert ein Photon. Daher ändert sich der Photonenfluss in der dünnen Scheibe mit $dN_g = d\Phi/c$, was berücksichtigt, dass sich die Photonen mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Wir interessieren uns für die Änderung des Photonenflusses beim Durchqueren der dünnen Scheibe und ersetzen daher $dt = dz/c$ und $\bar{W}c = \hbar\omega \cdot \Phi$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d\Phi}{dz} &= \left(N_e - \frac{g_e}{g_g} N_g \right) B_{eg} \cdot \frac{\hbar\omega}{c} \Phi \\ \Rightarrow \frac{d\Phi}{dz} &= -\alpha \cdot \Phi \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \text{Absorptionskoeff.} \end{aligned}$$

Im thermischen Gleichgewicht:

$$\frac{N_e}{g_e} = \frac{N_g}{g_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \Rightarrow \alpha > 0$$

$$\Phi(z) = \Phi_0 e^{-\alpha z} \text{ (Lambert-Beer-Gesetz)}$$

Dies bedeutet, dass durch einfaches Aufheizen der Atome und der damit verbundenen Erhöhung der Besetzungszahl keine Verstärkung zu erzielen ist!

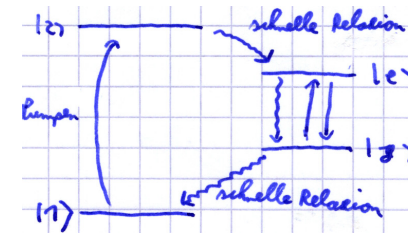
Wir brauchen: $\alpha < 0$, also

$$\frac{N_e}{g_e} - \frac{N_g}{g_g} \equiv \mathcal{N} > 0.$$

↑
Inversion

8.1.2 Verstärkung

$\alpha < 0$ kann durch geschickte Energiezufuhr erreicht werden: „Pumpen“. Typisches Schema (Vier-Niveau-Laser):

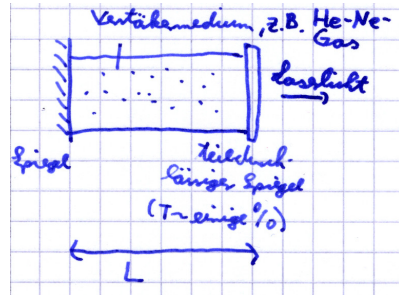


Mit ausreichender Pumprate: „Inversion“ zwischen $|e\rangle$ und $|g\rangle$.

Einstrahlen von Licht mit Frequenz $\omega_L \rightarrow$ stimulierte Emission $\rightarrow N_e$ nimmt ab, Φ nimmt zu.

8.1.3 Aufbau eines Lasers

(LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)



Zunehmende Pumprate $P \Rightarrow$ Zunahme von \mathcal{N}
 Lichtfeld Φ größer \Rightarrow Inversion \mathcal{N} wird kleiner
 Verstärkung nach einem Umlauf:

$$e^{\alpha_G 2L} \quad \alpha_G = -\alpha$$

Verluste im optischen Resonator:

$$e^{-\alpha_R 2L}$$

(Transmission, Streuung, Absorption)

Photonenfluss nach einem Umlauf:

$$\Phi = \Phi_0 e^{\alpha_G 2L} e^{-\alpha_R 2L}$$

$$\alpha_G - \alpha_R = \begin{cases} < 0 & \text{Lichtfeld exp. gedämpft} \\ > 0 & \text{exp. verstärkt} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \end{cases}$$

8.1.4 Schwellenverhalten

Im stationären Betrieb sollte die Intensität im Lichtfeld und die Inversion konstant sein! Sobald so stark gepumpt wird, dass $\alpha_G = \alpha_R$ wächst die im Resonator umlaufende Intensität durch Rückkopplung genau so an, dass sich α_G und α_R genau die Waage halten (nichtlineares System!)

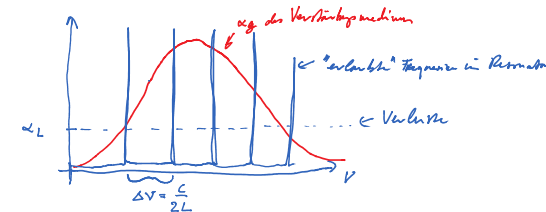
8.1.5 Emissionsspektrum eines Lasers

Das Emissionsspektrum eines Lasers wird durch eine Vielzahl von Eigenschaften beeinflusst.

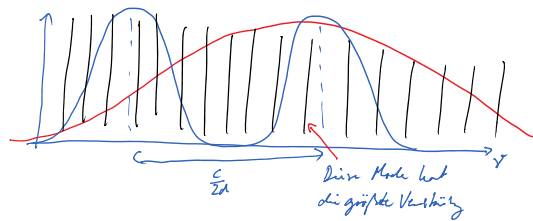
- Verstärkungsmedium: Linienbreite des Emitters (z.B. natürliche Linienbreite), oder inhomogene Verbreiterung (das Verstärkungsmedium besteht aus einem Ensemble von Emittlern, die eine unterschiedliche Emissionsfrequenz haben, z.B. durch unterschiedliche Geschwindigkeit via Dopplereffekt).
- Resonatormoden: Resonanzbedingung für im Resonator umlaufende elektromagnetische Welle:

$$N\lambda/2 = L = Nc/(2\nu) \Rightarrow \nu = N \frac{c}{2L} \Rightarrow \Delta\nu = \frac{c}{2L}$$

\Rightarrow Der Laserresonator ist bestimmt durch einen Modenkamm aus Frequenzen, deren Abstand genau $\Delta\nu = \frac{c}{2L}$. Im Prinzip kann ein Laser auf jeder dieser Moden emittieren. Wünschenswert ist häufig ein Einmodenbetrieb!

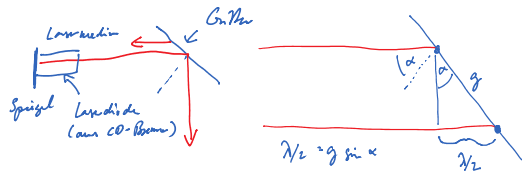


- Frequenzselektive Elemente:
 - i) Etalon: Ein dünnes Glasplättchen hat dieselbe Resonanzbedingung $N'\lambda/2 = d$ wie der Laserresonator selbst, aber mit einem viel größeren freien Spektralbereich $\Delta\nu' = \frac{c}{2D}$. Zusätzlich ist die Modulation der Transmission durch die schwache Reflektivität der Oberflächen sehr viel geringer. Das durch Verkippen des Etalons kann man die effektive Dicke und damit die Frequenz wählen. Die gesamte Bilanz ergibt sich dann aus dem Verstärkungsprofil des Lasermediums, dem Spektrum des Etalons (grobe Frequenzauswahl), und den Eigenmoden des Lasers selbst:



dann ergibt sich eine erforderliche Längenstabilität von $\ll 4 \text{ nm!}$ Zum Vergleich: Die frequenzstabilsten Laser haben eine Stabilität im mHz-Bereich und werden zum Beispiel zum Auslesen von optischen Atomuhren verwendet!

ii) Beugungsgitter: Der Auskoppelspiegel wird ersetzt durch ein Beugungsgitter, das dann nur für eine Wellenlänge einen Resonator darstellt:



8.1.6 Linienbreite eines Lasers

Fundamental ist die Linienbreite eines Lasers durch das sogenannte Schawlow-Townes-Limit bestimmt:

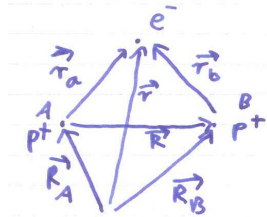
$$\Delta\nu_L = \frac{\pi h\nu(\Delta\nu_R)^2}{P}$$

mit $\Delta\nu_R$ Resonanzbreite des Lasers und P Ausgangsleistung des Lasers. Dieses Limit hat seine Ursache darin, dass die emittierte elektromagnetische Welle aus endlich vielen Photonen besteht, daher steht hier die Laserleistung im Nenner. Für die meisten Laser ist dieses Limit allerdings nicht relevant, es dominieren technische Schwierigkeiten, z.B. die Kontrolle über die Länge des Laserresonators: Eine einzelne Lasermode ändert ihre Frequenz proportional zur Länge des Resonators: $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta L}{L}$. Anforderungen für die in der Vorlesung demonstrierte Spektroskopie am ${}^6\text{Li}$: Um die Hyperfeinaufspaltung des Grundzustands von 228 MHz deutlich sehen zu können, muss die Frequenzstabilität viel besser sein als diese. Nimmt man als Länge des Lasers 1 cm an,

20. Vorlesung: Mo., 30.6.2014

9 Moleküle

9.1 H₂⁺ Molekülion



$$\hat{H}(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2M} (\Delta_{\vec{R}_A} + \Delta_{\vec{R}_B}) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

In vieler Hinsicht ähnlich wie das He-Atom.
 Hier aber: zwei identische *schwere* Teilchen!
 Was können wir vereinfachen?

$$M \gg m \Rightarrow \left\langle \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}_{A,B}} \right\rangle \ll \left\langle \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} \right\rangle$$

9.1.1 Das starre Molekül

Vernachlässige die kinetische Energie der Protonen, halte für eine spezielle Lösung R konstant.

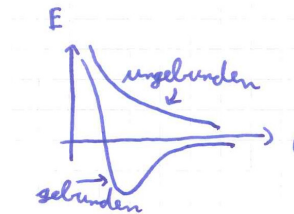
Für den Grundzustand: Minimiere die Energie $E(R)$.

→ SGL:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right) \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R) = E(R) \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R)$$

→ Einteilchenproblem, dass sich sogar exakt lösen lässt.

Beispiel für Lösungen:



9.1.2 Molekülorbitale und LCAO-Näherung

Anstelle der exakten Rechnung: Hier eine Näherung, die Intuition geben soll und auch für mehr e⁻ funktioniert.

Ansatz für die Wellenfunktion: Das e⁻ befinde sich in einem H-Atom-Orbital entweder des Protons A oder B , im Grundzustand z.B.:

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$

Allgemeine Lösung in diesem Ansatz:

$$\psi(\vec{r}, R) = c_1 \varphi_A(\vec{r}_A) + c_2 \varphi_B(\vec{r}_B) \quad \vec{r}_A(\vec{r}), \vec{r}_B(\vec{r})$$

(Linear Combination of Atomic Orbitals = LCAO)

wobei (Annahme c_1, c_2 reell)

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\vec{r} &\stackrel{!}{=} 1 \\ &= |c_1|^2 \int |\Phi_A|^2 d\vec{r}_A + |c_2|^2 \int |\Phi_B|^2 d\vec{r}_B \\ &\quad + 2c_1 c_2 \cdot \underbrace{\operatorname{Re} \int \Phi_A(\vec{r}_A) \Phi_B(\vec{r}_B) d\vec{r}}_{\text{Überlappintegral } S_{AB}} \end{aligned}$$

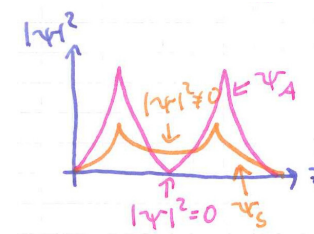
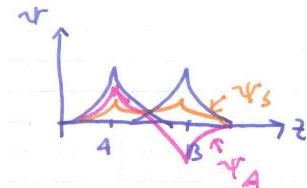
Anforderungen an die Symmetrie der Wellenfunktion: Der Hamiltonoperator für das e^- ist symmetrisch bezüglich des Mittelpunkts zwischen den beiden Protonen, d.h. er kommutiert mit dem Paritätsoperator (siehe mal wieder den Doppeltopf!)

$\Rightarrow \psi$ kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein!
 $\Rightarrow c_1 = \pm c_2$ mit $|c_1|^2 + |c_2|^2 + 2c_1 c_2 S_{AB} = 1$

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B)$$

In der Molekülphysik werden Zustände mit gerader oder ungerader Parität oft auch mit einem Index g bzw. u versehen.



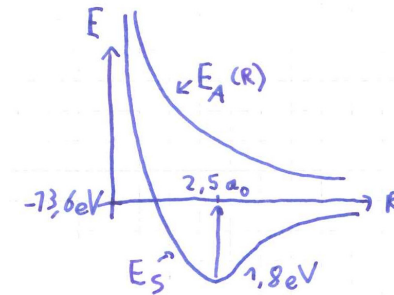
$$\langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r} = E(R)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

Hier: keine Berechnung, nur qualitatives Ergebnis:

für $R \rightarrow 0$: $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ dominiert

für $R \rightarrow \infty$: S_{AB} verschwindet $\Rightarrow E \rightarrow -R_y$



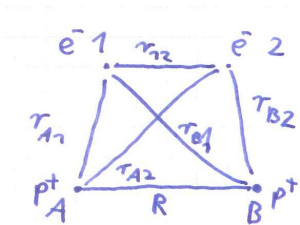
Der gebundene Zustand ist bei minimaler Energie.

Gründe für die Bindung:

- Zwischen den p^+ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhöht \rightarrow Abschirmung der p^+ .
- Das e^- ist verteilt über 2 Orbitale, $\Phi_A, \Phi_B \rightarrow$ weniger kinetische Energie (größere Ortsunschärfe)

Exakte Rechnung: $E_B = -2.79eV$; $R = 2a_0$

9.2 H₂-Molekül



Für starres Molekül, vernachlässigen der kinetischen Energie der Protonen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_{\vec{r}_1} + \Delta_{\vec{r}_2}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

Separationsansatz wird verhindert durch $\frac{1}{r_{12}}$ -Term (wie He-Atom)

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_1 + \hat{H}_2}_{\hat{H} \text{ des } H_2^+} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)}_{\text{als Störung behandeln!}}$$

(\hat{H}_1 enthält alles mit e^-1 , \hat{H}_2 enthält alles mit e^-2 und sehen dann so aus wie der Hamiltonoperator des H_2^+)

21. Vorlesung: Mi, 2.7.2014

9.2.1 Molekülorbitalnäherung

Im H₂: Das e⁻ niedrigster Energie hat die Wellenfunktion

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

Ignoriere zunächst die e⁻-e⁻-Wechselwirkung.

→ In denselben Zustand müssen 2 e⁻ passen mit unterschiedlichem Spin.

Produktansatz:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_S(\vec{r}_1) \cdot \psi_S(\vec{r}_2) \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{AB}} (\Phi_A(1) + \Phi_B(1)) (\Phi_A(2) + \Phi_B(2)) \end{aligned}$$

muss symmetrischen sein bezüglich Vertauschen der e⁻. (ist erfüllt)

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2 + 2S_{AB}} \cdot \left(\underbrace{\Phi_A(1)\Phi_B(2) + \Phi_B(1)\Phi_A(2)}_{\text{kovalenter Teil}} + \underbrace{\Phi_A(1)\Phi_A(2) + \Phi_B(1)\Phi_B(2)}_{\text{ionischer Anteil}} \right) \end{aligned}$$

Bindungsenergie:

$$\langle \hat{H} \rangle \rightarrow E_b = -2.68eV, \text{ bei Abstand } R_e = 1.4a_0$$

Schwäche dieses Modells: kovalente und ionische Bindung sind in der Wellenfunktion gleich stark vertreten. (Vernachlässigung der e⁻-e⁻-Wechselwirkung bei Konstruktion der Wellenfunktion.)

9.2.2 Heitler-London-Näherung

Die Molekülorbitalnäherung überschätzt den Anteil der ionischen Bindung.

Ansatz: Betrachte nur den kovalenten Teil.

$$\psi_{HL} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}^2}} (\Phi_A(1)\Phi_B(2) \pm \Phi_A(2)\Phi_B(1))$$

(Jeweils *ein* e⁻ pro p⁺.) Der Antisymmetrische Zustand ist kein gebundener Zustand.

Zur Berechnung von E_B(R): Sortiere \hat{H} um

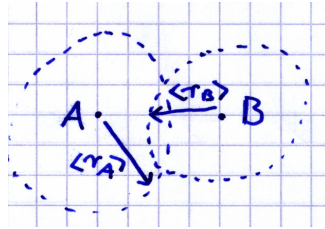
$$\begin{aligned} \hat{H} &= \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \right)}_{\hat{H}_A(1)} \\ &+ \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} \right)}_{\hat{H}_B(2)} \\ &- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \end{aligned}$$

wobei \hat{H}_A und \hat{H}_B die \hat{H} des H-Atoms sind.

$$\rightarrow E_b = -3.14eV; R_e = 1.6a_0$$

9.2.3 Anziehung zwischen zwei Atomen für größere Abstände

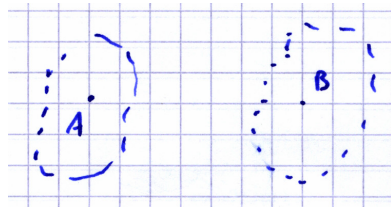
Bisher:



$$R < \langle r_A \rangle + \langle r_B \rangle$$

→ Atomare Orbitale überlappen

Hier:



$$R \gg \langle r_A \rangle + \langle r_B \rangle$$

Einzelne Atome im elektrischen Feld: Homogenes Feld erzeugt Dipolmoment

$$\vec{d}_A = \alpha_A \cdot \vec{E}$$

↑
Polarisierbarkeit des Atoms

Potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}}(\vec{d}_A) = \frac{1}{2} \vec{d} \cdot \vec{E} = \frac{1}{2} \alpha \vec{E}^2$$

↑
induz. Dipol

Woher kommt das Feld? $\langle \hat{d}_A \rangle = \langle \hat{d}_B \rangle = 0$, aber es gibt Fluktuationen.

Elektrisches Feld eines Dipols: $E(R) \propto \frac{1}{R^3}$

→ Feld, durch p_A^+ verursacht, am Ort vom p_B^+ .

$$E_B \propto \vec{d}_A \cdot R^{-3}$$

$$\Rightarrow \vec{d}_B \propto \alpha_B \cdot \vec{d}_A \cdot \frac{1}{R^3}$$

$$\Rightarrow E_{\text{pot},B} \propto \alpha_B (\vec{d}_A R^{-3})^2 \propto R^{-6}$$

$$\Rightarrow E_B(R) = -\frac{C_6}{R^6} \text{ (Van der Waals-Wechselwirkung)}$$

Häufig verwendetes Modellpotential:

$$E(R) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) \text{ Lennard-Jones-Potential}$$

$\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12}$: phänomenologisches abstoßendes Potential für kleine Abstände

$\left(\frac{\sigma}{R} \right)^6$: Van der Waals-Wechselwirkung

9.3 Quantenmechanische Beschreibung der Kernbewegung

Born-Oppenheimer-Näherung: Bewegung der e^- ist sehr viel schneller als die der Kerne: Wellenfunktion der e^- passt sich instantan an den Abstand R an.

Separationsansatz:

$$\psi_{\text{ges}}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \chi(\vec{R}) \cdot \psi^e(\vec{r}_i, |R|)$$

↑
(als Parameter)

Wie beim H-Atom, Schwerpunktsbewegung absepariert.

SGL:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} + E_B(R) \right) \chi(\vec{R}) = E(R) \chi(\vec{R})$$

$M = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$ reduzierte Masse

Kugelsymmetrische Form: Separation

$$\chi(R, \theta, \varphi) = \frac{1}{R} S(R) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

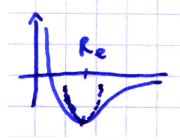
$S(R)$: Vibration des Moleküls

$Y(\theta, \varphi)$: Drehimpulseigenzustände

für $S(R)$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_B(R) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{J(J+1)}{R^2} \right) S(R) = E_{\text{vib}} S(R)$$

- $J = 0$. Betrachte $R \approx R_e$, kleine Auslenkung aus der Ruhelage:



Nähere das Potential als Parabel

$$E_B \approx E_0 + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (R - R_e)^2$$

→ Lösung sind harmonische Oszillatorzustände.

$$E_{\text{vib}} = \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right); \nu = 0, 1, \dots$$

Wie groß ist ω_0 ?

H₂: $T_{\text{vib}} = 48 \text{ fs} = 48 \cdot 10^{-15} \text{ s}$

Na₂: $T_{\text{vib}} = 1.4 \text{ ps}$

- $J \neq 0$. Molekül „rotiert“

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \omega^2 = \frac{\vec{J}^2}{2I}; I = MR^2$$

M reduzierte Masse

$$E_{\text{rot}}(R) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} = B_e \cdot J \cdot (J+1)$$

$B_e = \frac{\hbar^2}{2I}$ Rotationskonstante

22. Vorlesung: Mo, 7.7.2014

9.4 Molekülspektren

Wir haben die Freiheitsgrade von Molekülen separiert:

$$\psi_{\text{mol}} = \underbrace{\psi(\{\vec{r}_i\}, |R|)}_{\text{Elektron. WF}} \cdot \underbrace{\frac{1}{R} S(R)}_{\text{Vibration}} \cdot \underbrace{Y(\theta, \varphi)}_{\text{Rotation}}$$

$$E_{\text{mol}} = E^e \quad \text{elektronisch} \\ + \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \hbar^2\omega_0^2 x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{Vibration} \\ + B_e \cdot J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 \quad \text{Rotation}$$

Die quadratischen Terme mit negativem Vorzeichen sind Korrekturen.

9.4.1 elektrische Dipolübergänge

Wie bei Atomen: $\lambda \gg$ Ausdehnung des Moleküls. \rightarrow Betrachte E -Feld als homogen über die Ausdehnung des Moleküls.

Verantwortlich für elektrische Dipolübergänge ist der elektrische Dipoloperator.

Hier: Betrachte alle geladenen Teilchen: Energie im elektrischen Feld

$$E_{\text{pot}} = \vec{E} \cdot e \underbrace{\left(\sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right)}_{\vec{d}}$$

$$\hat{d} \text{ mit } \vec{R}_i \rightarrow \hat{R}_i, \vec{r}_j \rightarrow \hat{r}_j.$$

Für elektronische Übergänge, die $\psi(\{\vec{r}_i\}, |R|)$ ändern, gelten ähnliche Regeln wie für die Übergänge in Atomen.

9.4.2 Rotationsübergänge

Kann man elektrische Dipolübergänge treiben zwischen verschiedenen Rotationszuständen, z.B. im H_2 -Molekül? ($J \rightarrow J'$)

Nein für H_2 , da die Ladungsverteilung immer symmetrisch ist $\rightarrow \langle Y'(\theta, \varphi) | \hat{d} | Y(\theta, \varphi) \rangle = 0$

Für heteronukleare Moleküle, z.B. HCl ist die Ladungsverteilung oft unisotrop (ionische Bindung) $\rightarrow \langle \psi_{\text{mol}} | \hat{d} | \psi_{\text{mol}} \rangle \neq 0 \Rightarrow$ Das Molekül besitzt permanenten elektrischen Dipol, dies hebt das Verbot von Übergängen auf. (vgl. 1 auf Seite 39)

Auswahlregeln

$$\Delta J = \pm 1$$

(falls sich auch andere Quantenzahlen ändern auch $\Delta J = 0$)

Rotationsspektrum eines 2-atomigen Moleküls

$$E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) = B_e((J+1)(J+2) - J(J+1)) = 2B_e(J+1)$$

Einheit: Meist gemessen in „Wellenzahlen“

$$\Delta E/h = \nu, \lambda = c/\nu \Rightarrow 1/\lambda = \Delta E/(hc) [\text{cm}^{-1}]$$

9.4.3 Vibrations-Rotationsübergänge

Können elektrische Dipolübergänge stattfinden, die nur den Vibrationszustand ändern?

Nein, wegen Drehimpulserhaltung. Nur möglich, wenn gleichzeitig ein anderer Freiheitsgrad den Drehimpuls kompensiert.

Matrizelement für den Übergang:

$$\vec{D}_{\nu', \nu} = \int_0^\infty S_{\nu'}^*(R) \cdot \vec{d} \cdot S_\nu(R) dR$$

Damit $\vec{D}_{\nu',\nu} \neq 0$ muss $\vec{d} = \vec{d}(R)$

Vibration: kleine Auslenkung um Ruhelage R_e

$$\vec{d}(R) \approx \vec{d}(R_e) + (R - R_e) \left. \frac{d\vec{d}}{dR} \right|_{R=R_e} + \dots$$

$$\Rightarrow D_{\nu',\nu} \propto \int_0^\infty S_{\nu'}^*(R - R_e) S_\nu dR$$

mit $S_{\nu'}, S_\nu$ harmonische Oszillatorfunktionen \rightarrow Integral $\neq 0$ für $\Delta\nu = \pm 1$.

Für fast alle Moleküle: $\langle \nu \rangle \approx 0$ weil $\hbar\omega_{\text{vib}} \gg kT$.

Man beobachtet daher meist: $(\nu = 0, J) \rightarrow (\nu = 1, J = 1)$ in Absorption

Zwei Serien werden beobachtet:

$$E(\nu = 1, J + 1) - E(\nu = 0, J) = 2B(J + 1) + \hbar\omega_{\text{vib}} = \hbar\omega^R; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

(R-Ast)

$$E(\nu = 1, J - 1) - E(\nu = 0, J) = -2BJ + \hbar\omega_{\text{vib}} = \hbar\omega^P; \quad J = 1, 2, \dots$$

(P-Ast)

\rightarrow Es gibt Absorptionslinien bei: $\hbar\omega_{\text{vib}} + 2B(\{-3, -2, -1, 1, 2, 3\})$
0 kommt nicht vor!

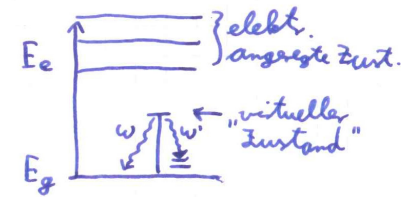
9.4.4 Rayleigh- und Raman-Streuung

Erinnerung Rayleigh-Streuung („macht den Himmel blau“) \rightarrow elastische Streuung von Licht an Teilchen mit Radius $\ll \lambda$

$$I_{\text{Ray}} \propto \omega^4 \cdot r^6$$

Für ein Molekül:

$$I_{\text{Ray}} \propto \alpha^2 \omega^4 \quad \alpha: \text{statistische Polarisierbarkeit}$$



Rayleigh-Streuung kann auch inelastisch sein, insbesondere wenn $E_b - E_g \ll \hbar\omega$

$$\Rightarrow \omega' = \omega + (E_b - E_g)/\hbar \quad \text{Raman-Streuung}$$

Index

- g -Faktor des Elektrons, 16
- Bern-Oppenheimer-Näherung, 49
- Bohrmagneton μ_B , 14
- Breit-Rabi-Formel, 25
- Clebsch-Gordan-Koeffizienten, 19, 28
- Darwin-Term, 19
- Eigenwerte zum Hamiltonoperator und Drehimpuls, 10
- Einstein-de Haas Experiment, 14
- Experiment von Lamb und Rutherford, 20
- Feinstrukturkonstante α , 9
- Franck-Hartz-Versuch, 11
- Generalisiertes Laguerre-Polynom, 9
- Gesamtdrehimpuls \hat{J} , 18
- Gyromagnetisches Verhältnis γ , 15
- Hundsche Regeln, 35
- Isotopenverschiebung, 33
- Kern-Magneton μ_K , 21
- Kugelflächenfunktionen, 7
- Lamb-Verschiebung, 20
- Lambert-Beer-Gesetz, 42
- Legendrepolynome, 7
- Lennard-Jones-Potential, 49
- Orthohelium, 29
- Parahelium, 29
- Paschen-Back-Regime, 25
- Pauli-Prinzip, 28, 29
- Pauli'sche Spinmatrizen, 15
- radiale Wellengleichung, 8
- reduzierte Wellenfunktion, 8
- residuelle elektrostatische Wechselwirkung \hat{H}_{re} , 34
- Russel-Saunders-Kopplung, 34
- Singulett, 29
- Slaterdeterminante, 32
- Stern-Gerlach-Experiment, 14
- Thomas-Präzession, 17
- Triplett, 29
- Van der Waals-Wechselwirkung, 49
- Vertauschungsoperator \hat{P}_{12} , 27